



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

(11) **PI0210302-8 B1**

(22) Data de Depósito: 10/06/2002  
(45) Data da Concessão: 26/07/2011  
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*  
B01F 17/00 2006.01

---

(54) Título: **PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UMA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA E DE MICROCÁPSULAS.**

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2001 GB 0114197.7

(73) Titular(es): Syngenta Limited

(72) Inventor(es): Alexander Mark Heming, Herbert Benson Scher, Ian Malcolm Shirley, Patrick Joseph Mulqueen

## “PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UMA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA E DE MICROCÁPSULAS”

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se ao uso de tensoativos poliméricos reativos na formação de emulsões e adicionalmente ao uso de tensoativos poliméricos reativos na formação de emulsões utilizadas para preparar produtos microencapsulados.

Os tensoativos poliméricos reativos para uso nesta invenção (também aqui referidos como estabilizadores poliméricos) em geral possuem três porções - uma porção hidrofílica, uma porção hidrofóbica e uma porção que possui capacidade reativa ou reticulante com respeito a uma substância monomérica ou pré-polimérica, ou com respeito a um ingrediente selecionado na fase dispersa da emulsão. Quando estes tensoativos são empregados com uma fase descontínua dispersada em uma fase contínua predominantemente aquosa a porção hidrofóbica adsorve fortemente na superfície da fase descontínua enquanto que a porção hidrofílica associa-se fortemente com a fase aquosa, conferindo deste modo estabilidade coloidal à fase descontínua. As porções reticulantes permitem que o tensoativo se torne reagido com ou se ligue ao monômero ou polímero ou outro ingrediente como mencionado acima, enquanto que as porções estabilizadoras coloidais do tensoativo proporcionam propriedades de atividade superficial ao polímero ou monômero / tensoativo assim combinado. As emulsões de acordo com a invenção podem ser empregadas para uma variedade de propósitos incluindo a formulação de ingredientes agroquimicamente ativos. Como será descrito abaixo, os tensoativos para uso na invenção também proporcionam característica de atividade superficial / combinação semelhantes quando utilizados com as emulsões usadas para preparar produtos microencapsulados.

Os tensoativos para uso nesta invenção são selecionados de

certos copolímeros de enxerto aleatórios e de certos copolímeros em bloco. Deve ser observado que os copolímeros de enxerto aleatórios e os copolímeros em bloco para emprego na presente invenção são em si mesmos tensoativos que são então ligados na interface da emulsão pela reação da  
5 porção reticulante.

As emulsões são tipos de formulação agrícola importantes, por exemplo como emulsões de óleo-em-água (EW's) ou como componentes de suspo-emulsões (SE's) que compreendem EW e um concentrado de suspensão (SC). As emulsões podem se tornar instáveis por numerosas razões  
10 e podem coalescer, flocular ou sedimentar. Tais fenômenos são indesejáveis e podem complicar ou prevenir o uso da formulação. Assim esforços consideráveis têm sido realizados para o entendimento de como induzir estabilidade por métodos tais como igualação de densidade, produção de distribuições de tamanhos de partículas estreitas para limitar a maturação de  
15 Ostwald, e pelo uso de estabilizadores coloidais e de tensoativos ótimos. A maturação de Ostwald das emulsões pode ser promovido pelos tensoativos que podem transportar o óleo de gotícula para gotícula através da fase contínua, por exemplo em micelas. A maturação de Ostwald pode ser prevenida ou inibida por tensoativos que não formam tais transportadores ou  
20 que estão fixados na interface da emulsão.

Os tensoativos de emulsão convencionais que estão fisicamente adsorvidos na interface das fases contínua e descontínua podem ser deslocados por dessorção competitiva por outros agentes tensoativos que podem ser adicionados na formulação ou por condições que estressam a  
25 formulação, por exemplo ciclo de temperatura e concentração de eletrólito.

Verificou-se que a estabilidade das emulsões pode ser melhorada se os tensoativos foram fixados na interface da emulsão de acordo com a presente invenção. A espumação também é eliminada quando não houver tensoativo disponível na fase contínua.

A microencapsulação é uma técnica bem conhecida usada para preparar partículas sólidas que contêm encerradas dentro delas um núcleo compreendendo materiais sólidos e/ou líquidos derivados de uma fase de emulsão líquida dispersada. Assim os materiais de núcleo líquidos podem ser líquidos per se, ou líquidos contendo sólidos dissolvidos ou suspensos neles. Dependendo do projeto da microcápsula, o material encerrado será liberado quer em uma maneira controlada lenta quer em uma liberação rápida. Há numerosas técnicas bem conhecidas para o projeto dos conteúdos e da natureza da parede polimérica da microcápsula para se alcançarem estes resultados desejados. No campo agrícola, tais microcápsulas são usadas com pesticidas tais como herbicidas, inseticidas, fungicidas, e bactericidas, com reguladores de crescimento de planta e com fertilizantes. Nenhuns usos não-agrícolas incluem corantes, tintas, fármacos, agentes aromatizantes e fragrâncias encapsulados nos quais o meio encapsulado está presente como um núcleo líquido.

Os materiais utilizados na formação das paredes de microcápsulas são tipicamente monômeros ou intermediários de resina. Vários processos para a microencapsulação de material têm sido desenvolvidos e descritos na técnica anterior. Os processos podem ser divididos em três categorias amplas - métodos físicos, de separação de fases e de reação interfacial. Os métodos de reação interfacial e de separação de fases em geral procedem-se via a formação de uma emulsão e são portanto de relevância particular para o processo da presente invenção.

Em um processo na categoria de separação de fases, microcápsulas são formadas pela emulsificação ou dispersão do material de núcleo em uma fase contínua imiscível na qual o material de parede é dissolvido e depois é forçado a se separar fisicamente da fase contínua, por exemplo, por acumulação, e a se depositar ao redor das partículas de núcleo. Na categoria de reação interfacial, o material de núcleo é emulsificado ou

dispersado em uma fase contínua imiscível; depois uma reação de polimerização interfacial é forçada a ocorrer na superfície das partículas de núcleo, formando as micropartículas.

Os métodos de reação de polimerização interfacial têm se mostrado o processo mais adequado para uso na indústria agrícola para a microencapsulação de pesticidas. Há vários tipos de técnicas de reação interfacial. Em um tipo de processo de microencapsulação por polimerização por condensação interfacial, os monômeros de ambas as fases oleosa e aquosa são unidos na interface de óleo/água onde reagem para formar a parede da microcápsula. Em outro tipo de reação de polimerização, a reação de polimerização por condensação interfacial *in situ*, todos os pré-polímeros ou monômeros formadores de parede estão contidos na fase oleosa. O óleo é então dispersado em uma fase aquosa contínua compreendendo água e um agente tensoativo. A fase orgânica é dispersada como gotículas discretas em toda a fase aquosa por meio de emulsificação, com uma interface entre as gotículas de fase orgânica discretas e a solução de fase aquosa contínua circundante sendo formada. A condensação *in situ* dos materiais formadores de parede e a cura dos polímeros na interface de fase aquosa-orgânica podem ser iniciadas por aquecimento da emulsão para uma temperatura entre cerca de 20°C e cerca de 100°C, opcionalmente com ajuste do pH. A reação ocorre por um período de tempo suficiente para permitir a completude substancial da condensação *in situ* dos pré-polímeros ou monômeros formadores de parede para converter as gotículas orgânicas em cápsulas consistindo de cascas poliméricas permeáveis sólidas encerrando materiais de núcleo orgânicos.

Um tipo de microcápsula preparada por condensação *in situ* e conhecido na técnica é exemplificado nas Patentes U.S. 4.956.129 e 5.332.584, que são aqui incorporadas como referências. Estas microcápsulas, comumente chamadas de microcápsulas “plástico aminadas”, são preparadas

por auto-condensação de pré-polímeros ou resinas de uréia-formaldeído eterificadas nas quais de cerca de 50% a cerca de 98% dos grupos metilol têm sido eterificados com um C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-álcool (preferivelmente n-butanol). O pré-polímero é adicionado ou incluído na fase orgânica de uma emulsão de óleo/água. A auto-condensação do pré-polímero ocorre sob a ação de calor em pH baixo.

Para formar as microcápsulas, a temperatura da emulsão é elevada para um valor de cerca de 20°C a cerca de 90°C, preferivelmente de cerca de 40°C a cerca de 90°C, mais preferivelmente de cerca de 40°C a cerca de 60°C. Dependendo do sistema, o valor de pH pode ser ajustado para um nível apropriado. Para o propósito desta invenção um pH de cerca de 2 é apropriado.

Outro tipo de microcápsula preparado por condensação *in situ* e descrito na Patente U.S. 4.285.720, aqui incorporada como referência, é uma microcápsula de poliuréia que envolve uso de pelo menos um poliisocianato tal como polimetileno-polifenileno-isocianato (PMPPI) e/ou tolileno-diisocianato (TDI) como o material formador de parede. No processo descrito nesta patente, a reação de formação de parede é iniciada pelo aquecimento da emulsão para uma temperatura elevada em cujo ponto os grupos isocianatos são hidrolisados na interface de óleo/água para formarem aminas, que por sua vez reagem com os grupos isocianatos não hidrolisados para formarem a parede de poliuréia da microcápsula.

Em outro tipo de processo de polimerização interfacial, como mencionado acima, os materiais formadores de parede estão contidos em ambas as fases orgânica e aquosa da emulsão. Um tal processo é descrito, por exemplo, na Patente U.S. 4.280.833 na qual um isocianato tal como PMPPI está contido na fase orgânica e uma amina reativa tal como hexametilenodiamina está contida na fase aquosa. Os dois materiais formadores de parede reagem na interface entre as duas fases para produzirem uma casca de

poliuréia da microcápsula que contém ou encerra materiais a serem encapsulados, que em si mesmos estão contidos na fase orgânica da emulsão.

Na maioria destes tipos de processos de microencapsulação, são empregados tensoativos externos e/ou os agentes de atividade superficial tais como emulsificadores ou estabilizadores coloidais. Estes materiais, na verdade, são empregados em ambos os processos para a preparação de microcápsulas e na formulações resultantes deles ou produzidas deles. O emulsificador serve para reduzir a tensão superficial entre as fases oleosa e aquosa enquanto que o estabilizador coloidal serve para garantir que as partículas sejam mantidas afastadas umas das outras. No processo de emulsificação o tamanho de gotícula é sobremaneira controlado pelo grau de cisalhamento aplicado e pelo tipo e pela quantidade de emulsificador empregado. Se houver competição significativa entre o emulsificador e o estabilizador coloidal para a adsorção na gotícula de óleo o estabilizador coloidal poderá ser deslocado, acarretando coalescência da gotícula. Após a formação da cápsula, em geral o mesmo estabilizador coloidal tem que estabilizar uma partícula sólida que possui propriedades diferentes daquelas da gotícula oleosa inicial. Se o estabilizador coloidal for deslocado da superfície da cápsula, as cápsulas poderão se aglomerar irreversivelmente. Alguns colóides protetores são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. 4.448.929 e 4.456.569, juntamente com as patentes mencionadas acima descrevendo os processos de microencapsulação. De modo semelhante, os agentes de atividade superficial são necessários nas formulações preparadas a partir das microcápsulas. Por exemplo os produtos de processos de microencapsulação típicos são suspensões de microcápsulas em fase aquosa (em geral chamadas de “suspensões de cápsulas”). Em alguns casos a suspensão em cápsula serão embaladas e vendidas como tais. Contudo, assim fazendo são requeridas a armazenagem e o transporte de quantidades substanciais de água ou de outro líquido. Portanto, outra técnica é a produção

de um produto de microcápsula seco (por exemplo por secagem por pulverização ou por secagem de filme da suspensão em cápsula) e depois a venda do produto seco, quer como um pó quer em outra forma sólida, tal como tabletes, grânulos extrusados etc. Em todos estes casos, o produto seco

5 é projetado para ser misturado com água para formar uma suspensão de microcápsulas borrifável. Com o propósito de a suspensão borrifável (seja preparada de um pó, grânulo, ou de outra forma de microcápsula) ser relativamente uniforme de modo a proporcionar um produto substancialmente uniformemente efetivo quando borrifado, é necessário que as microcápsulas

10 sejam bem dispersáveis em água. A inclusão de agentes de atividade superficial no produto como vendido, ou a adição de agentes de atividade superficial no tanque de borrifação do aplicador ou em outro equipamento de borrifação é freqüentemente necessária para realizar este propósito.

Em todos os usos acima mencionados de agentes de atividade

15 superficial, certas deficiências ou desvantagens podem aparecer. Uma típica é que um agente de atividade superficial pode se tornar desassociado da partícula com a qual ele é intencionado interagir. Isto pode ocorrer na emulsão ou na formação da emulsão, ou na produção ou na formação de microcápsulas. Em tal caso, a efetividade dos agentes de atividade superficial

20 é diminuída ou perdida porque a uniformidade do tamanho de partícula ou a dispersabilidade das partículas não é alcançada.

As propriedades destes materiais agentes de atividade superficial são determinadas pela composição e pela quantidade de seus componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. Se a formulação compreender uma

25 fase oleosa descontínua dispersada em uma fase aquosa contínua, os componentes hidrofóbicos dos agentes de atividade superficial terão que adsorver fortemente na superfície da fase descontínua enquanto que os componentes hidrofílicos dos agentes de atividade superficial terão que conferir estabilidade coloidal, prevenindo deste modo a aglomeração da fase



descontínua.

As composições e os métodos de preparação de tensoativos poliméricos são muitas e variadas. Uma revisão de tais materiais é dada no texto por Piirna; *Polymeric Surfactants*, Surfactant Science Series 42, (Marcel Dekker, New York, 1992). As duas classes principais de tensoativos poliméricos são aquelas preparadas como blocos hidrofílico-hidrofóbicos e aquelas preparadas como pente de braços hidrofílicos ligados em uma estrutura base hidrofóbica, e vice versa. Tais polímeros hidrofóbico-hidrofílicos têm sido chamados de “anfipáticos” ou “anfifílicos”. A adsorção na fase descontínua é maximizada se os tensoativos possuírem pouca ou nenhuma propensão para formarem micelas na fase contínua.

Em geral, os tensoativos poliméricos podem ser preparados pela modificação de polímeros previamente preparados ou pela polimerização em uma única etapa ou em uma maneira em etapas. Por exemplo copolímeros em bloco podem ser preparados: pela (i) polimerização em etapas controlada primeiro de monômeros hidrofóbicos e segundo de monômeros hidrofílicos, ou o inverso deste processo, ou pela (ii) copulação conjunta dos materiais hidrofóbicos e hidrofílicos pré-formados de massa molecular adequada. Copolímeros de enxerto podem ser preparados por (i) polimerização de enxerto de macromonômeros ou monômeros hidrofílicos em uma estrutura base hidrofóbica, ou o inverso deste processo, ou por (ii) conversão química de monômeros adequados que têm sido copolimerizados com monômeros de estrutura base hidrofóbica ou hidrofílica. Os polímeros possuindo propriedades tensoativas semelhante às aquelas de copolímeros de enxerto podem ser preparados por copolimerização aleatória de monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos ou de macrômeros hidrofílicos e de macrômeros hidrofóbicos.

O método de preparação preferido de qualquer dada composição dependerá da natureza e das propriedades dos materiais iniciais.

Por exemplo, as razões de reatividade entre certos monômeros podem limitar a quantidade de um monômero hidrofílico que pode ser radicalmente copolimerizado com monômeros hidrofóbicos.

Embora estabilizadores coloidais e emulsificadores/tensoativos não-reativos sejam sobremaneira amplamente usados, as formulações preparadas com estes materiais algumas vezes apresentam desvantagens. Por exemplo estes materiais ‘convencionais’ são adsorvidos na interface da fase contínua simplesmente por forças adesivas físicas e, sob certas circunstâncias, podem ser desorvidos, resultando deste modo em instabilidade coloidal. Os tensoativos que podem formar micelas podem auxiliar no transporte do material da fase coloidal para a fase contínua. Isto pode ser indesejável se o material transportado for capaz de mudar seu estado físico, por exemplo por cristalização, na fase contínua. A preparação de certas formulações tais como microcápsulas feitas por métodos de polimerização interfacial pode requerer níveis altos de tensoativo que podem afetar adversamente tanto o processamento quanto as propriedades das cápsulas. Em adição os níveis elevados de tensoativo ‘livre’ podem ser removidos na fase aquosa acarretando contaminação ambiental indesejável.

As desvantagens acima podem ser sobremaneira suplantadas se os tensoativos se tornarem química ou irreversivelmente ligados na superfície da fase descontínua.

Um exemplo desta abordagem é descrito na Patente U.S. 5.925.464. Como descrito nesta patente, poli(vinil-álcool) (PVA) é utilizado durante um processo de microencapsulação, preferivelmente um entre um poliisocianato e uma poliamina, e reage com o isocianato para incorporar grupos poliuretano nas paredes da microcápsula. Isto permite que as propriedades de atividade superficial do PVA sejam ligadas nas microcápsulas e, como enunciado na patente, “para produzir uma camada uniforme de polímero solúvel em água ao redor de cada cápsula” que deverá

formar filme quando seca. O pedido de PCT WO 98/03065 descreve um conceito semelhante usando o que é chamado de “um tensoativo não-formador de micelas” (contudo, o único tensoativo descrito no texto é PVA).

Seria vantajosa a provisão de tensoativos que pudessem se tornar ligados na superfície de tais microcápsulas ou alternativamente pudessem se tornar ligados nas gotículas de emulsão de modo que a ação de atividade superficial fosse mantida relativamente uniforme em todo o produto resultante ou estivesse disponível relativamente uniformemente durante o processo de preparação do produto, por exemplo, processos para a produção de microcápsulas.

Em US 6262152 (Fryd et al) é descrita uma dispersão de partículas tais como pigmentos em um veículo líquido no qual a partícula sólida é insolúvel na qual as partículas estão aprisionadas em uma matriz polimérica formada pela reticulação de porções de um dispersante polimérico possuindo pelo menos um segmento solúvel no veículo líquido em pelo menos um segmento insolúvel no veículo líquido na qual o citado segmento insolúvel possui as porções reticuláveis. A rede ou matriz de matriz polimérica reticulada que circunda cada partícula é formada de ligações de reticulação muito estáveis que efetivamente evitam que a partícula deixe o “núcleo” formado pelo polímero. Os exemplos mostram quantidade efetiva uma proporção relativamente alta de polímero é requerida para proporcionar esta matriz polimérica que circunda e aprisiona a partícula.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção é proporcionada uma emulsão possuindo uma fase líquida contínua e uma fase líquida descontínua e uma quantidade estabilizadora de emulsão do produto de reação de (i) um estabilizador polimérico possuindo uma porção hidrofílica e uma porção hidrofóbica e compreendendo uma pluralidade de monômeros vinílicos, não sendo exclusivamente ésteres vinílicos ou seus produtos hidrolisados, pelo

menos alguns dos quais contendo grupos funcionais capazes de sofrerem reações de condensação ou nucleofílicas de reticulação na interface das fases dispersada e contínua da emulsão e (ii) uma ou mais substâncias dissolvidas na fase líquida descontínua capazes de reagirem com os citados grupos funcionais.

É para ser entendido que a “fase líquida descontínua” como aqui usada inclui uma fase líquida descontínua possuindo um sólido dispersado na mesma.

As emulsões da invenção são particularmente adequadas para uso em um processo de microencapsulação.

Assim de acordo com um outro aspecto da presente invenção é proporcionado um processo para a produção de microcápsulas cujo o processo compreende as etapas de:

(i) preparar uma emulsão na qual a fase descontínua contém um ou mais monômeros ou pré-polímeros capazes de formarem uma parede de microcápsula e um ou mais materiais a serem encapsulados,

(ii) formar microcápsulas por polimerização interfacial adjacente à interface entre a fase descontínua e a fase contínua da emulsão, na qual um ou mais dos citados monômeros ou pré-polímeros são reagidos antes e/ou após a preparação da emulsão, com um estabilizador polimérico possuindo uma porção hidrofílica e uma porção hidrofóbica e compreendendo uma pluralidade de monômeros vinílicos, não sendo exclusivamente de ésteres vinílicos ou de seus produtos hidrolisados, pelo menos alguns dos quais contendo grupos funcionais capazes de sofrerem reações de condensação ou nucleofílicas de reticulação na interface das fases dispersada e contínua da emulsão com o citado monômero ou pré-polímero.

Em uma modalidade, os estabilizadores polimérico para uso nesta invenção contêm dois tipos de unidades: a) unidades hidrofóbicas, que contêm em si mesmas porções reticulantes; e b) grupos hidrofílicos que

proporcionam estabilização coloidal e outras propriedades de atividade superficial. Os estabilizadores poliméricos para uso nesta invenção em geral compreendem dois tipos, isto é: copolímeros de enxerto aleatórios e de copolímeros em bloco.

5 Os estabilizadores poliméricos para uso nesta invenção são compostos de uma pluralidade de monômeros vinílicos. Alguns destes, como discutidos acima, contêm grupos funcionais (“grupos reticulantes”) que são capazes de sofrerem uma reação de condensação ou nucleofílica com porções ou grupos presentes em uma variedade de materiais tais como monômeros ou  
10 pré-polímeros formadores de parede de microcápsula, ou os materiais contidos na fase líquida de uma emulsão de óleo-em-água. (Isto é o oposto de certos tensoativos da técnica anterior possuindo grupos funcionais reativos que se submetem a radical, contrariamente às reações de condensação ou nucleofílicas). As reações mencionadas acima ocorrem na interface das duas  
15 fases de uma emulsão (isto é, as fases descontínua e contínua, respectivamente). As reações em questão ocorrem com compostos ou polímeros que estão dissolvidos na fase líquida descontínua.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

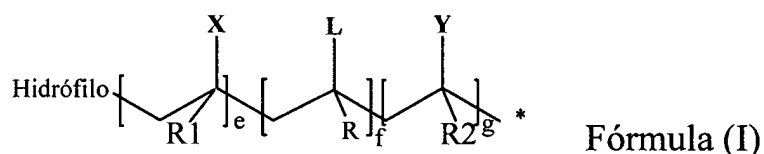
A invenção refere-se ao uso de estabilizadores poliméricos  
20 reativos. Estes estabilizadores poliméricos contêm grupos reativos ou ligadores que reagem com porções sobre certos outros materiais de modo a ligarem o tensoativo nestes materiais. Em uma modalidade os materiais em questão são pré-polímeros, resinas ou monômeros geralmente orgânicos que são utilizados para a preparação de microcápsulas poliméricas. Os tensoativos  
25 podem finalmente se ligar quer nas gotículas da emulsão quer nas microcápsulas resultantes (ou em ambas). Os estabilizadores poliméricos reativos da presente invenção podem ser quer copolímeros de enxerto aleatórios quer copolímeros em bloco. Em qualquer caso contêm unidades hidrofóbicas que em si mesmas contêm grupos reticulantes, e também contêm

grupos hidrofílicos, que proporcionam propriedades de estabilização de emulsão. Os copolímeros de enxerto aleatórios possuem uma “estrutura base” hidrofóbica e “braços” hidrofílicos” enquanto que os copolímeros em bloco possuem grupos hidrofóbicos e hidrofílicos nos quais o grupo hidrofóbico contém o elemento reticulante.

Os tensoativos poliméricos reativos para utilização na presente invenção podem conter mais do que um tipo de monômero capaz de sofrer uma reação de reticulação. Por exemplo os copolímeros podem compreender monômeros compreendendo tanto amina quanto ácido carboxílico tais como nos Exemplos 2e, 2f e 2g abaixo. Os copolímeros podem compreender monômeros contendo tanto hidroxila quanto ácido carboxílico tais como no Exemplo 1 e abaixo.

Os estabilizadores poliméricos para uso nesta invenção podem ser preparados como conhecido na técnica quer por modificação de polímeros previamente preparados quer por produção por meio de polimerização em uma maneira de uma única etapa ou de várias etapas.

Os tensoativos poliméricos reativos para emprego na invenção, ambos copolímeros de enxerto aleatórios e copolímeros em bloco, podem ser representados pela fórmula:



na qual “Hidrófilo”, quando presente, é o resíduo de um grupo iniciador hidrofílico; R1, R e R2 são independentemente H ou metila; X é uma porção hidrofílica; L é uma porção contendo um grupo reticulante; Y é uma porção hidrofóbica; o valor de e é de 0,005 a 0,35; o valor de f é de 0,05 a 0,4 e o valor de g é de 0,10 a 0,90.

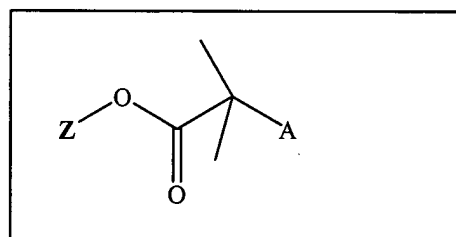
Quando o tensoativo for um copolímero de enxerto aleatório, as unidades e, f e g estarão aleatoriamente distribuídas e quando o tensoativo for um copolímero em bloco ou no qual [sic] as unidades f e g estarão

contidas em um bloco hidrofóbico e as unidades e estarão contidas em um bloco hidrofílico.

A expressão “as unidades e, f e g” como usada acima indica as porções entre colchetes precedendo os subscritos e, f e g respectivamente na fórmula acima. Cada unidade e, f e g é derivada de um monômero vinílico correspondente e, como observado acima, cada tipo de unidade e, f e g pode compreender um ou mais monômeros diferentes. Quando R1, R e R2 respectivamente forem hidrogênio, o monômero relevante será um monômero do tipo acrilato ou estirila e quanto R1, R e R2 respectivamente forem metila, o monômero relevante será um monômero do tipo metacrilato. Os monômeros metacrilato são em geral preferidos. Um monômero de tipo estirênico (útil por exemplo na unidade e) possui R1 como H e X como um derivado de fenila.

Os valores de e, f e g são determinados essencialmente pelas razões dos monômeros reagindo para formarem as unidades e, f e g respectivamente.

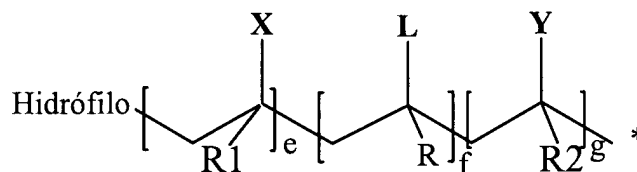
Se um iniciador hidrofílico for usado, o polímero iniciará com um grupo hidrofílico chamado de “Hidrófilo” na Figura I. Um iniciador hidrofílico típico possui a fórmula II



II

na qual A é um grupo tal como bromo que sob certas condições, tal como na presença de um complexo de metal de transição, pode ser ativado de tal modo que unidades de monômero vinílico são inseridas na ligação de carbono-A e Z é um grupo metóxi-poli(etileno)-glicol. Será apreciado que o grupo “Hidrófilo” na Figura I é unido com uma ou mais unidades e quando e estiver presente em um copolímero em dibloco. As unidades e estão aleatoriamente distribuídas em um copolímero em pente

Se um iniciador não-hidrofílico for usado será apreciado que o tensoativo polimérico reativo tomará a fórmula IA



IA

É preferido que na fórmula (I):

- (i) o grupo  $e$  seja derivado de um ou mais monômeros que é  
 5 um derivado de metacrilato (quando R1 for metila e a função derivada for -X)  
 ou é um derivado de acrilato (quando R1 for hidrogênio e a função derivada  
 for -X) ou é um derivado de estireno (quando R1 for hidrogênio e X for fenila  
 substituída com o grupo hidrofílico) no qual o citado derivado traz uma  
 porção hidrofílica selecionada de  $-\text{SO}_3^-$ , polietileno-glicol opcionalmente com  
 10 terminação com C1-C4-alquila;  $-\text{COOH}$  ou um seu sal; carbóxi-betaína; e  
 sulfobetaína; um sal de amônio quaternário  $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$  no qual  $\text{R}^3$  é H ou C1-  
 C4-alquila ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

- (ii) o grupo f seja derivado de um ou mais monômeros que é  
 um derivado de metacrilato (quando R for metila e a função derivada for -L)  
 15 ou é um derivado de acrilato (quando R for hidrogênio e a função derivada for  
 -L) ou é um derivado de estireno (quando R for hidrogênio e L for fenila  
 substituída com o grupo reticulante) no qual o citado derivado traz um grupo  
 reticulante selecionado de  $-\text{OH}$ , incluindo por exemplo propileno-glicol;  $-\text{NHA}$   
 no qual A é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila; e  $-\text{COOH}$  ou um seu sal; e

- (iii) o grupo g seja derivado de um ou mais monômeros que é  
 um derivado de metacrilato (quando R<sub>2</sub> for metila e a função derivada for -Y)  
 ou é um derivado de acrilato (quando R<sub>2</sub> for hidrogênio e a função derivada  
 for -Y) ou é um derivado de estireno (quando R<sub>2</sub> for hidrogênio e L for fenila  
 substituída com o grupo hidrofóbico) no qual o citado derivado é ou traz uma  
 25 porção hidrofóbica selecionada de  $-\text{CO-O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{-H}$  no qual n é de 3 a

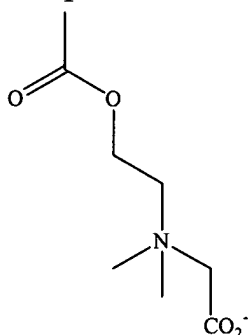


20; -CO-O-polipropileno-glicol; -CO-O-A no qual A é um grupo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquila, grupo ciclo-alquila, grupo alquil-ciclo-alquila, grupo aralquila ou grupo alcarila; e -CONHB no qual B é um grupo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-alquila.

É especialmente preferido que a unidade e seja derivada de um

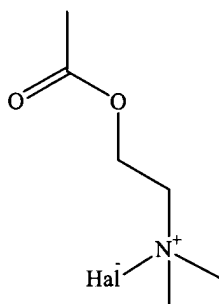
5 ou mais dos seguintes monômeros:

DMMAEA betaína\*: ácido 2-(N,N-Dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-etanóico, no qual R1 é metila e -X possui a fórmula

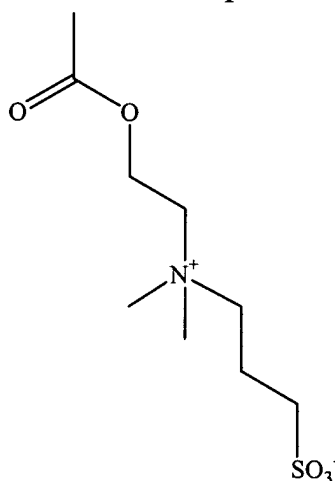


QuatDMAEMA: Sal de metacrilato de 2-(trimetil-amônio)-etila; no qual R1 é metila e -X possui a fórmula na qual Hal<sup>-</sup> é um ânion adequado tal como

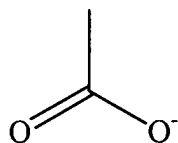
10 haleto, por exemplo iodeto ou cloreto



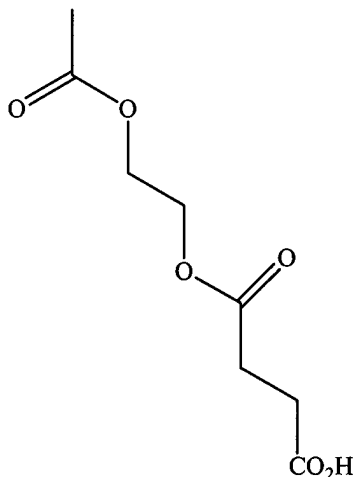
DMMAPSA betaína: Ácido 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-propil-sulfônico, no qual R1 é metila e -X possui a fórmula



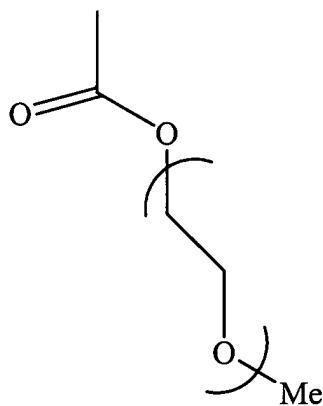
NaMMA\*, o sal de sódio de ácido metacrílico, no qual R1 é metila e -X possui a fórmula



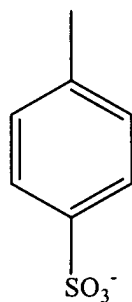
MAOES\*: succinato de mono-2-(metacriloil-óxi)-etila no qual R1 é metila e -  
X possui a fórmula



- 5 PEGMA: Mono-metacrilato de mono-metóxi-poli(etileno-glicol); no qual R1 é metila e -X possui a fórmula na qual n indica o grau de polimerização médio da cadeia de polietileno-glicol e é tipicamente de 5 a 75

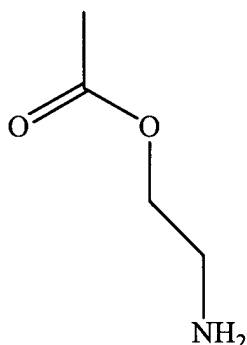


SSA: Ácido estireno-4-sulfônico; no qual R1 é hidrogênio e -X possui a fórmula

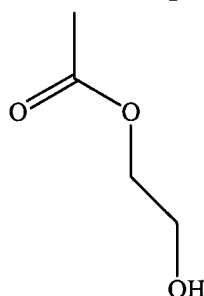


É preferido que a unidade f seja derivada de um ou mais dos seguintes monômeros:

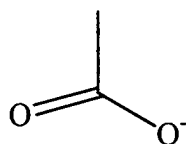
AEMA: Metacrilato de 2-amino-etila no qual R é metila e L é o grupo



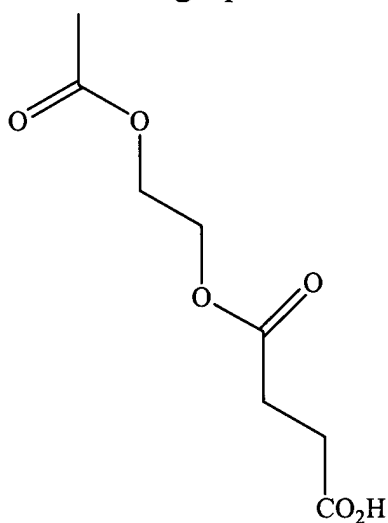
HEMA: Metacrilato de 2-hidróxi-etila, no qual R é metila e L é o grupo



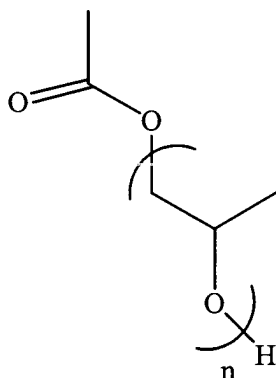
5 NaMAA\* no qual R é metila e L é o grupo



MAOES\*: no qual R é metila e L é o grupo

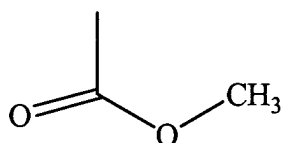


PPGMA\*: Mono-metacrilato de poli(propileno-glicol), no qual R é metila e L é o grupo no qual n indica o grau de polimerização médio de propileno-glicol e é preferivelmente de 5 a 50

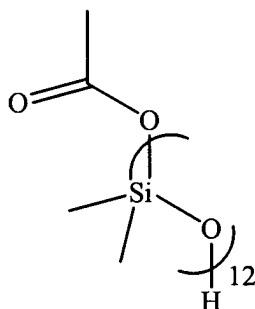


É preferido que a unidade g seja derivada de um ou mais dos seguintes monômeros:

Metacrilato de metila no qual R é metila e Y é o grupo:

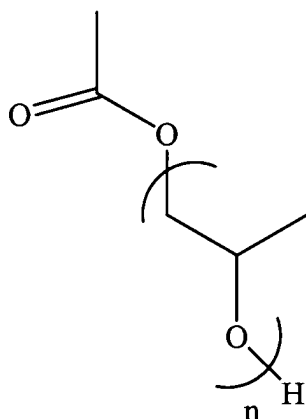


PDMSMA: Mono-metacrilato de poli(dimetil-siloxano), tipicamente com  
5 uma massa molecular média de 1.000 no qual R é metila e Y é o grupo



PPGMA\*: mono-metacrilato de poli(propileno-glicol) no qual R é metila e L  
é o grupo no qual n indica o grau de polimerização médio de propileno-glicol  
e é preferivelmente de 5 a 50. Em geral um comprimento de cadeia  
relativamente maior é preferido com o propósito de proporcionar o caráter

10 hidrofóbico necessário.



Será notado que certos monômeros (marcados com um asterisco) ocorrem em mais do que um grupo e por exemplo possuem grupos hidrofílicos X que podem se desejado serem usados para proporcionar reticulação (isto é também podem atuar como uma porção L). Por exemplo

5 sais de ácidos carboxílicos podem ser utilizados para estabilização, quando os monômeros possuindo grupos  $-\text{CO}_2\text{X}$  forem incorporados na parte hidrofílica do tensoativo. Contudo, ácidos carboxílicos livres podem ser empregados para reticulação usando a química de aziridina ou de carbodiimida, quando os monômeros possuindo os grupos  $-\text{CO}_2\text{H}$  forem incorporados na parte

10 hidrofóbica do tensoativo. Claramente se  $-\text{CO}_2\text{H}$  for usado para reticulação ele não poderá ser empregado para estabilização. Se dois grupos diferentes no tensoativo forem capazes de reagir na química de reticulação, mas possuírem reatividade muito diferente será possível usar o grupo menos reativo para estabilização por exemplo carboxilatos no hydrophile e hidroxilas nas seções

15 hidrófobas. Uma pessoa experiente na técnica é prontamente capaz de selecionar as condições nas quais um dado grupo sofra uma reação de reticulação ou condições alternativas nas quais ele não sofra uma tal reação.

Outros exemplos de monômeros que podem ser usados para formarem a unidade “e” (e proporcionarem os valores correspondentes de R1 e X) incluem cloreto de 4-vinil-benzil-trimetil-amônio, 2-N-morfolino-etil, 2-

20 metacrilóxi-etil-fosfonato metacrilato, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico.

Outros exemplos de monômeros que podem ser utilizados para formarem a unidade “f” (e proporcionarem os valores correspondentes de R e L) incluem 2-metóxi-4-vinil-fenil, 4-vinil-benzil-álcool, 4-vinil-fenol, 2,6-di-

25 hidróxi-metil-4-metóxi-estireno, 3,5-dimetóxi-4-hidróxi-estireno, cloreto de 2-hidróxi-3-metacrilóxi-propil-trimetil-amônio, metacrilato de 3-cloro-2-hidróxi-propila, metacrilato de 3-hidróxi-propila, metacrilato de 2-hidróxi-3-fenóxi-propila, mono-metacrilato de dietileno-glicol, metacrilato de 2,3-di-



monômero que é outro éster de (met)acrilato ou derivado de (met)acrilamida funcionalizado que contém um grupo hidrofílico tal como um sulfonato, por exemplo ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico. Misturas de grupos Z também podem ser utilizadas.

5 L na estrutura acima é um grupo reticulante tal como -  
 $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , no monômero (met)acrilato de hidróxi-etila (no qual  $R = \text{H}$  ou  $\text{Me}$ ). L pode ser alternativamente derivado de um monômero que é outro  
 éster de (met)acrilato ou derivado de (met)acrilamida funcionalizado  
 contendo um grupo reticulante tal como verificado em metacrilato de N-(2-  
 10 hidróxi-propila) ou um estiril-derivado substituído que contém um grupo  
 reticulante tal como SH ou OH ou NHA no qual A é hidrogênio ou  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -  
 alquila, ilustrado pela estrutura  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Os valores de  $\underline{m}$  variam de cerca de 0,05 a 0,35 e  
 preferivelmente de 0,05 a 0,30, os valores de  $n$  variam de 0,13 a 0,90 e  
 15 preferivelmente de 0,50 a 0,80, e os valores de  $p$  variam de 0,02 a 0,35 e  
 preferivelmente de 0,02 a 0,20. Os polímeros são copolímeros de enxerto  
 aleatórios (pente) porque as unidades indicadas como  $m$ ,  $n$ , e  $p$  podem estar  
 distribuídas em qualquer ordem na cadeia da molécula. Será apreciado que as  
 porções  $-\text{CO}-\text{Z}$  dos “braços” hidrofílicos dos copolímeros de enxerto  
 20 aleatórios e as unidades restantes formam a estrutura base hidrofóbica que  
 também contém as porções L reticulantes.

Será apreciado que a fórmula (III) é uma forma mais  
 específica da Fórmula (I) e que os monômeros listados acima com respeito à  
 fórmula I na qual  $-\text{X}$  possui uma estrutura de carboxila podem ser usados para  
 25 proporcionarem o grupo relevante  $-\text{CO}-\text{Z}$  na fórmula (III).

Em geral, copolímeros de enxerto aleatórios para uso nesta  
 invenção podem ser preparados por métodos típicos de preparação de  
 tensoativos copoliméricos graftizados de enxerto ou de materiais semelhantes.  
 Estes métodos incluem (a) polimerização por enxerto de monômeros

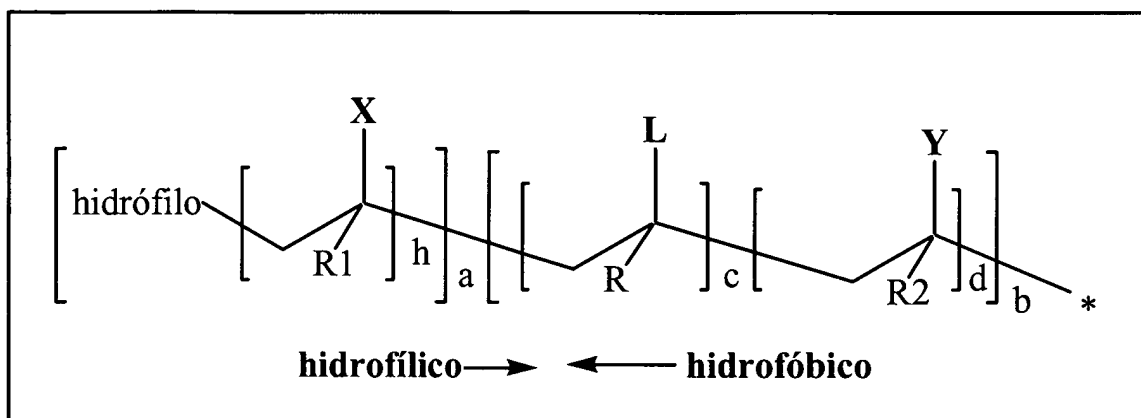
hidrofílicos em uma estrutura base hidrofóbica ou (b) o inverso do processo a, ou (c) conversão química de monômeros adequados que têm sido copolimerizados com monômeros de estrutura base hidrofóbica. Os polímeros possuindo propriedades tensoativas semelhantes àsquelas dos copolímeros de enxerto podem ser preparados por copolimerização aleatória de monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos.

O método preferido de preparação de qualquer dado copolímero de enxerto ou semelhante dependerá da natureza e das propriedades dos materiais iniciais. Por exemplo, as razões de reatividade entre certos monômero podem limitar a quantidade de um monômero hidrofílico que pode ser radicalmente copolimerizado com monômeros de estrutura base hidrofóbica.

Alguns copolímeros de enxerto anfipáticos novos e métodos de preparação são mostrado no pedido PCT WO 96/00251.

Copolímeros em bloco preferidos para uso na presente invenção são compreendidos de um bloco A hidrofílico, que por sua vez é compreendido de um hydrophile e/ou monômero(s) hidrofílico(s) ( $-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{X}-$ ), que é unido em um bloco B hidrofóbico que é compreendido de monômero(s) hidrofóbico(s) radicalmente copolimerizado(s) ( $-\text{CH}_2\text{CR}^2\text{Y}-$ ) e unidades reticulantes ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CRL}-$ ). Estes são ilustrados como a Fórmula IV que é uma versão mais específica da fórmula (I).

Fórmula (IV)





O bloco A hidrofílico pode ser preparado a partir de um ou mais monômeros que sob polimerização e depois opcionalmente sob modificação adicional dão polímeros solúveis em água. O grupo chamado de “hydrophile” na Fórmula (IV) possui o mesmo significado dado acima com respeito à Fórmula (I) e representa o resíduo de um iniciador metóxi(polietileno-glicol). Os monômeros podem ser quer não-iônicos quer podem estar positiva ou negativamente carregados mas, como parte da composição tensoativa, não devem reagir com os materiais formadores de parede no óleo com o qual os tensoativos são para serem empregados.

Na Fórmula IV acima, os valores para as unidades  $a$  e  $b$  variam de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, e os valores para  $c$  e  $d$  variam de cerca de 0,05 a cerca de 0,35 e preferivelmente de cerca de 0,05 a cerca de 0,25 e cerca de 0,75 a cerca de 0,95, respectivamente. O valor de  $c$  é preferivelmente selecionado de modo que o balanço de hidrofobicidade do tensoativo com a reatividade do grupo reticulante; uma faixa preferida para  $c$  é de cerca de 0,1 a 0,25. As unidades  $c$  e  $d$  (isto é a unidade dentro dos colchetes antes dos subscritos  $c$  e  $d$  respectivamente) compreendem a estrutura base hidrofóbica dos tensoativos copoliméricos em bloco e são, por exemplo, derivadas de estruturas de acrilato ou de metacrilato ou de estirila. A unidade  $d$ , por exemplo, pode ser um derivado de acrilato ( $R_2 = H$ ) ou de metacrilato ( $R_2 = \text{metila}$ ) na qual  $Y$  é  $\text{COOR}$ , e  $R$  é alquila, ciclo-alquila, aralquila ou alcarila. A escolha de  $Y$  determina a hidrofobicidade desta unidade do tensoativo. Por exemplo, se  $Y$  for  $\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$  e  $R_2$  for hidrogênio ou metila, esta unidade do tensoativo será muito hidrofóbica. Se, por outro lado,  $Y$  for  $\text{COOCH}_3$  e  $R_2$  for hidrogênio, a unidade será menos hidrofóbica. Se  $d$  for uma unidade estirila (isto é,  $Y$  é fenila e  $R_2$  é hidrogênio) a unidade será muito hidrofóbica.

O grupo  $c$  contém grupos reticulantes dentro da porção  $L$  e grupos ramificadores  $R$  (que são normalmente hidrogênio e metila). Os grupos reticulantes dentro da porção  $L$  são preferivelmente grupos funcionais

de ésteres que são capazes de reagirem com os agentes formadores de parede utilizados na produção de microcápsula tais como isocianatos. Os grupos reticulantes L preferivelmente terminam em grupo reativos tais como -OH, -SH, -CO<sub>2</sub>H ou -NHA no qual A é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila. As unidades c preferidas incluem aquelas derivadas dos monômeros metacrilato de hidróxi-etila (R = metila, L = COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), ácido metacrílico (R = metila, L = -CO<sub>2</sub>H), (succinato de mono-2-(metacrilóxi-etila) (R = metila, L = COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H), ou metacrilato de 2-amino-etila (R = metila, L = COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

10                   Unidades hidrofílicas compreendendo o bloco a são preferivelmente estruturas de metacrilato e o hydrophile é um grupo tal como metóxi-PEG. O grupo X é preferivelmente uma porção hidrofílica tal como aquela em iodeto de metacrilato de 2-(trimetil-amônio)-etila, ácido 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-etanóico, ácido 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-propil-sulfônico ou ácido estireno-4-sulfônico ou  
15                   ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS)

Exemplos de polímeros não-iônicos solúveis em água para uso no bloco a incluem, dentre outros, poli(óxido de etileno) ("PEO"), poli(acrilamida), poli(vinil-pirrolidona) ("PVP"), poli(metil-vinil-éter). PEO e  
20                   PVP não podem ser usados em formulações contendo poliacidos que formam complexos com seus grupos funcionais. Os polímeros podem possuir estruturas lineares ou em pente. Os polímeros tais como polietóxi(met)acrilato, poli(vinil-álcool), poli(etileno-imina), e poli(vinil-amina) contêm grupos reativos que reagirão com isocianatos tais como  
25                   aqueles utilizados em processos de microencapsulação de poliuréia e não são preferidos para a construção do bloco *a*.

Exemplos de monômeros negativamente carregados que podem ser incluídos nestes polímeros incluem dentre outros aqueles preparados a partir de (sais de) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido beta-

carbóxi-etil-acrílico, succinato de mono-2-(metacriloil-óxi)-etila, ácido 4-vinil-benzóico, ácido itacônico, ácido vinil-sulfônico, metacrilato de 2-sulfo-etila, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS), e ácido 4-estireno-sulfônico. Notar que o poli(ácido acrílico) não é preferido para ser  
5 usado em combinação com estruturas base de metóxi-PEG porque associação ocorrerá entre eles. Contudo, ácido (met)acrílico pode ser utilizado como um componente das seções hidrofóbicas destes tensoativos porque ele estará presente em quantidades comparativamente menores.

Exemplos de monômeros positivamente carregados que podem  
10 ser incluídos nestes polímeros incluem dentre outros aqueles preparados a partir de sais de dialil-dimetil-amônio, sais quaternários de metacrilato de dimetil-amino-etila (DMAEMA) e de acrilato de dimetil-amino-etila.

O bloco B hidrofóbico pode ser preparado a partir de um ou  
mais monômeros que sob polimerização dão um polímero insolúvel em água  
15 que pode ser fortemente adsorvido na superfície da fase descontínua. Exemplos de monômeros adequados incluem dentre outros ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, vinil-ésteres, vinil-halogênicos, estireno ou estirenos opcionalmente substituídos.

As unidades reticulantes podem ser copolimerizadas em uma  
20 razão molar desejada com os monômeros do bloco B hidrofóbico. Razões típicas variam de duas a dez unidades de monômeros hidrofóbicos para uma unidade reticulante. A razão escolhida depende das massas moleculares e do balanço hidrofílico-hidrofóbico das unidades hidrofóbicas e reticulantes. A estrutura dos reticulantes depende da química de reticulação entre o  
25 tensoativo e os componentes contidos dentro ou sobre a fase descontínua.

O grupo reticulante sobre o tensoativo polimérico reativo reage com uma substância dissolvida na fase líquida descontínua (o parceiro de reação). No processo para a produção de microcápsulas, o parceiro de reação será o monômero ou o pré-polímero que é para formar a parede de

microcápsula. Contudo, uma emulsão da presente invenção pode envolver uma ampla variedade de parceiros de reação dissolvidos na fase líquida descontínua e capazes de reagirem com o grupo reticulante sobre o tensoativo polimérico reativo.

5                    Muitas químicas de reticulação são conhecidas. Por exemplo quando a porção reticulante L terminar em um grupo reativo hidroxila ou tiol, os parceiros de reação adequados possuirão como seu grupo reativo correspondente por exemplo isocianato, éster ou epóxido. Quando a porção reticulante L terminar em um grupo reativo amina, os parceiros de reação  
10 adequados possuirão como seu grupo reativo correspondente por exemplo isocianato, acetoacetoxila, aldeído, acrilato, vinil-sulfona e epóxido. Quando a porção reticulante L terminar em um grupo reativo ácido, os parceiros de reação adequados possuirão como seu grupo reativo correspondente por exemplo isocianato, aziridina e carbodiimida. As combinações de  
15 reticulante/parceiro preferidas desta invenção incluem hidroxil-isocianato, amina-isocianato e ácido-carbodiimida.

                  O grupo reticulante ou os grupos reticulantes pode(m) reagir com um ou mais parceiros de reação contidos na fase descontínua. O parceiro de reação pode conter mais do que um tipo de grupo funcional, capaz de  
20 sofrer reação com os grupos reticulantes reativos sobre o tensoativo polimérico. A fase descontínua também pode conter substâncias que não reagem com os grupos reticulantes sobre o tensoativo mas que elas mesmas são capazes de polimerização interfacial.

                  A razão de (a) o parceiro de reação dissolvido na fase líquida  
25 descontínua e sofrendo a reação interfacial para (b) o restante dos componentes da fase descontínua determina a natureza da estrutura interfacial resultante. Em um extremo a estrutura pode ser uma rede polimérica frágil que mantém a integridade da fase descontínua na formulação mas que não proporciona barreira quando separada da fase contínua. Neste caso, após a

borrifação e a secagem os componentes da fase descontínua são imediatamente liberados. Em outro extremo a estrutura pode proporcionar uma barreira robusta e substancial tal como aquela nas microcápsulas que lentamente liberam os componentes da fase descontínua quando a formulação for borrifada e seca. A efetividade da barreira é uma função de numerosos fatores incluindo a espessura da barreira, o tamanho de partícula, o gradiente de concentração da substância de dentro para fora da cápsula e a permeabilidade da substância através da barreira. Será evidente para aqueles praticantes na técnica que a efetividade da barreira pode ser amplamente variada pela variação destes parâmetros. A natureza do material interfacial e o grau de reticulação têm um efeito muito significativo. Contudo em geral as seguintes diretrizes indicam as estruturas interfaciais gerais. Em razões de cerca de 3% em peso e menores de estrutura interfacial (parede) para a fase descontínua, resultam barreiras em geralmente fisicamente fracas e insatisfatórias. Em razões de cerca de 8% em peso e maiores podem ser obtidas barreiras substanciais. Emulsões estáveis desta invenção são preparadas tipicamente com 4% em peso ou menor de material interfacial para fase descontínua. As microcápsulas desta invenção são preparadas tipicamente com 10% em peso de material interfacial para fase descontínua.

A funcionalidade da substância dissolvida na fase descontínua e capaz de reagir com os grupos reticulantes sobre os tensoativos é apropriadamente igual a ou maior do que dois. A invenção não é limitada pela estrutura da substância desde que a substância seja prontamente solúvel na fase descontínua e reaja com os grupos reticulantes.

Assim por exemplo em uma modalidade desta invenção, quando a fase descontínua contiver isocianatos, os grupos reticulantes conterão um ou mais grupos funcionais capazes de reagirem com isocianato. Estes grupos podem ser por exemplo amino (substituído), hidroxila, tiol ou carboxila. Os grupos hidroxila e amino são preferidos. Grupos amino

primários e secundários são mais adequados. Grupos amino terciário podem catalisar as reações de isocianato mas normalmente não formam produtos de reação estáveis. Quando houver a presença de mais do que um grupo funcional X os grupos poderão ser iguais ou diferentes. As reações com isocianatos são aqui ilustradas usando estruturas genéricas.

Os grupos carboxílicos podem ser introduzidos usando por exemplo succinato de mono-2-(metacriloil-óxi)-etila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido beta-carbóxi-etil-acrílico, ácido 4-vinil-benzóico e ácido itacônico. Adsorção aumentada na interface de óleo-água pode ser conseguida pela formação de emulsão acima do pKa do ácido, isto é, na forma de sal, que favorece a solubilidade em água, e depois a redução do pH para abaixo do pKa, que reduzirá a solubilidade em água.

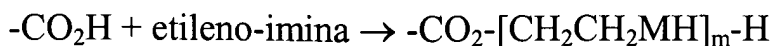
Os ácidos carboxílicos reagem com isocianatos para formarem anidridos mistos que rapidamente eliminam dióxido de carbono com a formação de amidas carboxílicas:



Grupos hidroxila podem ser introduzidos usando metacrilato de hidróxi-etila, N-(2-hidróxi-propil)-metacrilamida, ou monoetacrilato de poli(etileno-glicol)<sub>n</sub>. Os grupos amino podem ser introduzidos utilizando cloridrato de metacrilato de 2-amino-etila ou metacrilato de 2-(terc-butil-amino)-etila. Os grupos tiol, hidroxila e amino reagem com isocianatos para formarem respectivamente ligações tiocarbamato, uretano e uréia:



Em uma outra modalidade da invenção, a natureza dos grupos reticulantes pode ser alterada, ou os grupos reticulantes podem ser introduzidos por pós-reação do copolímero. Por exemplo, os grupos carboxílicos podem ser iminados para a preparação de pente de poliimina.

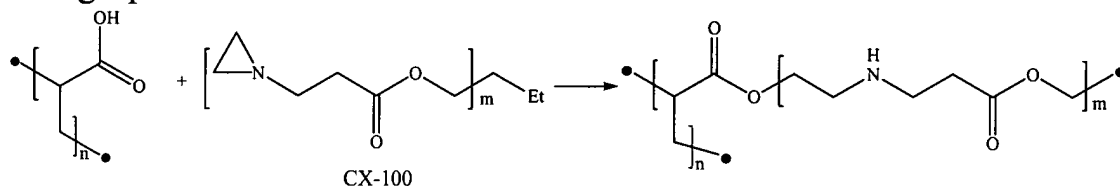


Os grupos amina reagem com isocianatos na maneira descrita acima.

A reatividade do grupo funcional com o isocianato influencia a velocidade na qual o tensoativo é ligado nos reagentes na/sobre a fase descontínua. Por exemplo, os isocianatos tipicamente reagem mais rapidamente com aminas do que com álcoois ou ácidos.

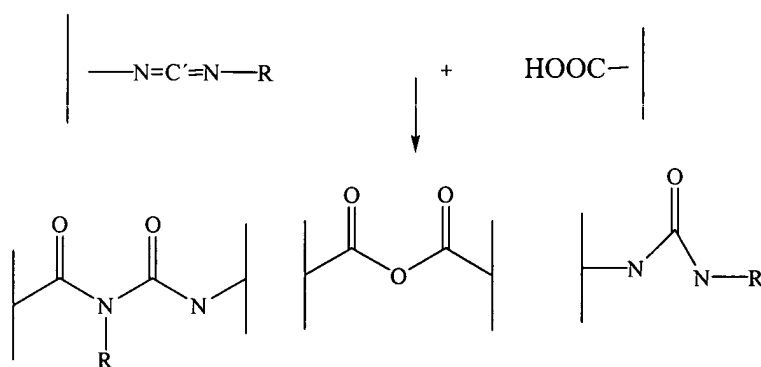
Em uma outra modalidade da invenção, o tensoativo polimérico pode conter uma unidade reticulante capaz de reagir com um agente de acoplamento que quer está combinado dentro da fase oleosa descontínua quer adicionado através da fase aquosa após a formação da emulsão de óleo-em-água e onde o agente adicionado também é capaz de reagir com o isocianato na fase oleosa. Esta abordagem requer que o tensoativo reativo seja irreversivelmente ligado na interface oleosa antes da

adição do agente de acoplamento. Aziridinas multifuncionais tal como CX-100 disponível na Avecia Neo Resins (fórmula estrutural mostrada abaixo,  $m = 3$ ) podem ser usadas como um agente de acoplamento quando monômeros ácidos forem incorporados no tensoativo polimérico. As aziridinas reagem com isocianatos e com grupos carboxila em suas formas de ácido livre mas não de sal.



Poli(Carbodiimidas) tal como CX-300 disponível na Avecia Neo Resins podem ser utilizadas como agente de acoplamento quando monômeros ácidos forem usados como os grupos reticulantes. Acredita-se convencionalmente que a reação entre o ácido e a carbodiimida resulta em três tipos de produtos como ilustrados abaixo. Os produtos de uréia e de N-acil-uréia são estáveis enquanto que o anidrido pode ser hidrolisado a dois

ácidos carboxílicos.

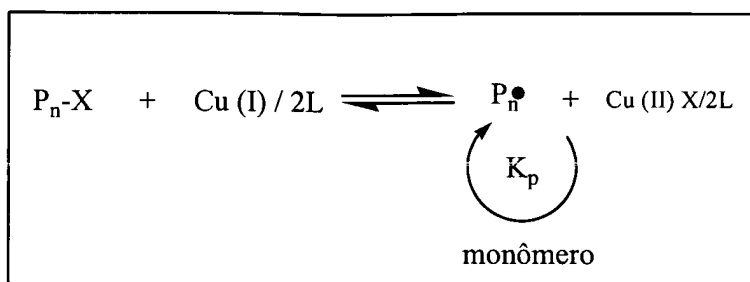


Copolímeros em bloco podem ser preparados por aqueles métodos tipicamente usados para a preparação de tais materiais hoje em dia. Estes tendem a envolver polimerização com transferência de grupos ou aniônica viva. As condições preparativas para estes métodos são muito exigentes, por exemplo, a necessidade de temperaturas baixas, o uso de solventes rigorosamente anidros e de reagentes extremamente puros. Em adição, o emprego de monômeros funcionais com frequência requer a utilização de química de grupo protetor.

Recentemente o advento de um novo procedimento, a polimerização por radical por transferência de átomo (ATRP) proporciona um sistema quer permite o controle sobre o comprimento e a composição dos blocos. Este método que é tolerante ao tipo de monômero [derivados (met)acrílicos e estireno], à pureza, à presença de água, e ao uso de monômeros funcionais frequentemente não requer a química de proteção/desproteção.

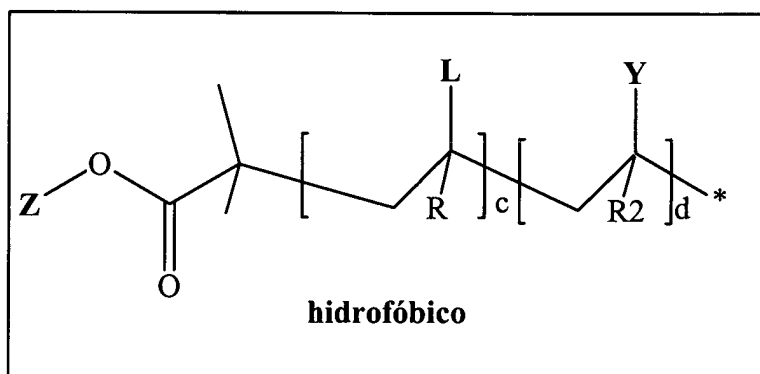
Um sistema para a realização de ATRP é descrito por Coda *et al.* em *J. Polym. Sci.: Part. A Polym. Chem.*, Vol. 36, 1417-1424 (1998) “ATRP emprega um haleto de Cu (I), que é complexado com ligantes (frequentemente bidentados), para formar um complexo “CuX/2L”. Iniciadores halogenados são usados para a polimerização. O complexo de Cu (I) reversivelmente ativa as cadeias poliméricas dormentes (e o iniciador) por transferência dos grupos terminais halogênio como mostrado no Esquema 1.”





Esquema 1

As seguintes estruturas ilustram adicionalmente os polímeros para uso nesta invenção.



Fórmula (V)

Na fórmula (V), L, R, R<sup>2</sup>, Y, c e d possuem as definições dadas previamente com respeito ao polímero de fórmula (IV) e Z é um grupo hidrofílico tal como metóxi-PEG. Por exemplo o segmento hidrofílico contendo [Z-OCOCMe<sub>2</sub>-] pode possuir Z como metóxi-PEG de Mw 350-10.000, preferivelmente de 350-4.000. Polímeros do tipo ilustrado pela Fórmula V são dados nos Exemplos 3a e 4b onde o segmento hidrofílico é proporcionado por um macroiniciador metóxi-poli(etileno-glicol) (ZO<sub>2</sub>CCMe<sub>2</sub>-). No exemplo 3a a unidade c é MAOES e a unidade D é MMA. No exemplo 4b a unidade c é HEMA e a unidade d é MMA.

O segmento hidrofóbico contendo -[CH<sub>2</sub>CYR<sup>2</sup>]- pode ser monômeros simples ou mistos selecionados de acrilatos (R<sup>2</sup> = H, Y = -CO<sub>2</sub>A, no qual A é uma porção hidrocarbila C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente substituída); metacrilatos (R<sup>2</sup> = Me, Y = -CO<sub>2</sub>A no qual A é uma porção hidrocarbila C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente substituída); alquil-acrilamidas (R<sup>2</sup> = H ou Me, Y = -CONHB no qual B é um grupo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-alquila); estirila (R<sup>2</sup> = H ou Me, Y =

fenila ou fenila substituída).

A(s) unidade(s) reticulante(s)  $-\text{[CH}_2\text{CLR]}-$  pode(m) ser por exemplo monômeros simples ou mistos selecionados de:

- Monômeros amina-funcionais tais como cloridrato de metacrilato de 2-amino-etila, cloridrato de N-(3-amino-propil)-metacrilamida, metacrilato de 2-(terc-butil-amino)-etila;
- Monômeros hidroxilados tais como N-(2-hidróxi-propil)-metacrilamida, metacrilato de hidróxi-etila, ou monoetacrilato de poli(etileno-glicol)<sub>n</sub>;
- 10 • Monômeros carboxílicos tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido beta-carbóxi-etil-acrílico, ácido 4-vinil-benzóico, ácido itacônico ou derivados iminados destes monômeros polimerizados;
- Monômeros tais como (met)acrilato de glicidila que podem ser convertidos em grupos funcionais reativos pela reação com, por
- 15 exemplo, alquil-aminas.

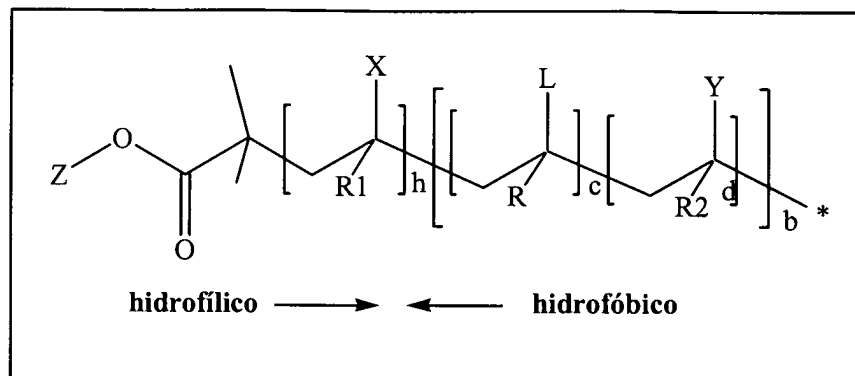
As unidades reticulantes especialmente preferidas para Fórmula IV/V incluem monômeros amina-funcionais tal como metacrilato de 2-amino-etila, monômeros hidroxilados tais como metacrilato de 2-hidróxi-etila, monoetacrilato de poli(etileno-glicol)<sub>n</sub>, monômeros carboxílicos tais

20 como succinato de 2-(metacriloil-óxi)-etila e ácido metacrílico.

No caso de alguns dos copolímeros em bloco acima o bloco A hidrofílico pode ser introduzido a partir de um macroiniciador de estrutura definida [tipicamente  $\text{Z-OCOCMe}_2\text{Br}$ ] que é estendido com quantidades apropriadas de monômeros reticulantes ( $\text{CH}_2=\text{CRL}$ ) e hidrofóbicos

25 ( $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{Y}$ ). Alternativamente, ou em adição a acima, o iniciador (que pode não ser um macroiniciador) pode ser de cadeia estendida com um monômero hidrofílico ( $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{X}$ ) para gerar o bloco A e daí com quantidades apropriadas de monômeros reticulantes ( $\text{CH}_2=\text{CRL}$ ) e hidrofóbicos ( $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{Y}$ ) para gerar o bloco B (ou alternativamente os blocos

$\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{X}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{Y}$  e  $\text{CH}_2=\text{CRL}$  podem ser aleatoriamente copolimerizados para formarem copolímeros de enxerto).



Fórmula (VI)

A porção hidrofílica  $[\text{Z}-\text{OCOCMe}_2-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{X}]$  pode possuir

5 Z como um grupo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -alquila ou metóxi-PEG.

Os monômeros vinílicos ( $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{X}$ ) produzindo a(s) unidade(s) hidrofílica(s) podem ser monômeros simples ou mistos selecionados dentre outros de (met)acrilato de metóxi-PEG, acrilamida, vinilpirrolidona, metacrilato de 2-sulfo-etila, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico, ácido 4-estireno-sulfônico, sais quaternários de metacrilato de dimetil-amino-etila (DMAEMA) e de acrilato de dimetil-amino-etila ou DMAEMA em pHs ácidos. Os monômeros incluem iodeto de metacrilato de 2-(trimetil-amônio)etila, ácido 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-etanóico, ácido 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-propil-sulfônico ou ácido estireno-4-sulfônico.

O bloco hidrofóbico  $[\text{CH}_2=\text{CYR}^2]$  pode ser monômeros simples ou mistos selecionados da lista acima. A(s) unidade(s) reticulante(s)  $[\text{CH}_2=\text{CRL}]$  pode(m) ser monômeros simples ou mistos selecionados da lista acima. Massa molecular total e tamanhos ótimos dos blocos dos tensoativos  
20 dependerão da natureza dos monômeros e do ingrediente ativo empregado no processo. Massas moleculares em geral variarão de cerca de 1.000 a cerca de 20.000. As massas moleculares estão entre cerca de 5.000 e cerca de 20.000. Os grupos reticulantes são incorporados em nível menor do que 100% no

tensoativo, preferivelmente de cerca de 2% em mol a cerca de 20% em mol do bloco hidrofóbico *b*. A natureza do tensoativo polimérico determinará o meio no qual ele pode ser preparado e usado. Este variará de solventes não-polares tal como xileno a solventes polares tal como água. Embora os

5 tensoativos possuindo alguma solubilidade em ambas a fase descontínua e a fase contínua seja adequados para uso nesta invenção, aqueles que possuem solubilidade limitada na fase contínua volumosa e que absorvem fortemente na interface da fase contínua são preferidos. Monômeros hidrofóbicos descritos como as unidades  $\text{CH}_2=\text{CRY}$  acima aderem em geral fortemente na

10 fase descontínua. Metacrilato de metila é adequadamente hidrofóbico, enquanto que acrilato de butila e estireno são ainda mais hidrofóbicos.

Os polímeros para uso nesta invenção proporcionam a introdução de estruturas controladas que possuem vantagens. Tais polímeros preparados por polimerização por radical controlada em geral possuem

15 polidispersividades menores do que os polímeros comparáveis preparados por métodos por radicais convencionais. O controle assim minimiza a quantidade de cauda de massa molecular baixa. A força de adsorção dos tensoativos em uma fase aquosa descontínua depende do número de unidades hidrofóbicas no tensoativo que estão disponíveis para adsorção. Assumindo-se composição

20 comparável sobre a faixa de massa molecular, as cadeias de massa molecular maior possuirão relativamente mais tais unidades hidrofóbicas e permanecerão ligadas mais fortemente do que as cadeias de massa molecular baixa. Para a razão efetiva mínima de tensoativo para fase descontínua a quantidade de material 'não ligado' na fase contínua é assim minimizada. Isto

25 então minimiza ou remove material que pode atuar como transportadores para a maturação de Ostwald. Esta abordagem proporciona vários benefícios: (1) será difícil a remoção física do tensoativo ligado da interface da fase contínua, especialmente de uma gotícula de emulsão líquida ou da superfície de uma partícula de microcápsula. Isto melhora sobremaneira a eficiência da ação

tensoativa e permite a preparação de formulações robustas. (2) Uma carga selecionada dentro do polímero tensoativo pode ser ligada sobre a interface da fase descontínua. Isto permite melhor elaboração, por exemplo, uso da carga para controlar a heterofloculação. (3) Grupos funcionais apropriados que  
5 estão carregados ou diferentemente dentro do tensoativo ligado podem ser reagidos com um monômero, oligômero ou polímero adicionado através da fase contínua. Neste modo um revestimento de barreira pode ser introduzido sobre a fase individual que pode ser uma gotícula de emulsão líquida ou uma partícula tal como uma microcápsula.

10 Assim, na preparação de emulsões estáveis ou de microcápsulas via os processos mencionados acima, o polímero é preferivelmente um pouco solúvel ou dispersável na fase contínua, que na maioria dos casos é a fase aquosa. Em tais processos, o óleo que para aplicações de microencapsulação contém o material a ser encapsulado e o(s)  
15 material(ais) formador(es) de parede é dispersado na água usando os polímeros reativos da presente invenção. Para aplicações de emulsão, a substância capaz de reagir com os grupos reticulantes semelhantemente estará contida na fase oleosa que em geral também conterá um ingrediente ativo tal como um ingrediente ativo agroquímico que pode ser dissolvido ou disperso  
20 na fase oleosa líquida. O tensoativo fica assim em contacto íntimo com a interface oleosa. Os grupos reativos do tensoativo são induzidos a reagirem com a(s) substância(s) capazes de reagirem com os grupos reticulantes sobre o tensoativo. Quando estes são materiais formadores de parede, podem ser simultânea ou seqüencialmente polimerizados para formarem a parede da  
25 microcápsula.

Os polímeros para uso nesta invenção podem ser utilizados como tensoativos e/ou como colóides protetores em processos de polimerização interfacial para formarem emulsões estáveis ou microcápsulas por causar polimerização (e reação em alguns casos) dos ingredientes

contidos na emulsão. Em um tipo de processo de condensação ou de polimerização interfacial, os monômeros em ambas as fases aquosa e oleosa são contactados na interface de óleo/água onde reagem por condensação para formarem a parede da microcápsula. Isto é descrito por exemplo na Patente U.S. 4.280.833. Em outro tipo de reação de polimerização, em geral chamada de condensação interfacial *in situ*, todos os pré-polímeros ou monômeros formadores de parede estão contidos na fase descontínua. Esta é então dispersada em uma fase contínua que contém as atividades superficiais. Normalmente nestes casos a fase descontínua é uma fase oleosa ou orgânica e a fase contínua é uma fase aquosa. Contudo, a formação de emulsões de água/óleo não é incomum neste tipo de processo de microencapsulação. Em qualquer caso, a fase descontínua é dispersada como gotículas discretas através da fase contínua por meio de emulsificação. Uma interface é formada entre as duas fases. A condensação *in situ* dos materiais formadores de parede e a cura dos polímeros na interface podem ser iniciadas por aquecimento da emulsão e pelo controle do pH. Os tensoativos para uso nesta invenção reagirão com os materiais formadores de parede antes da ou durante a etapa de condensação. O resultado é uma suspensão de microcápsulas na fase contínua na qual as microcápsulas contêm tensoativos da presente invenção ligados em suas superfícies por intermédio de grupos reticulantes.

Em adição ao emprego em processos de microencapsulação, os tensoativos para uso nesta invenção são adequados para a estabilização de emulsão. É bem sabido na técnica que a dessorção de tensoativo de uma interface pode acarretar a desestabilização de uma emulsão. Em adição, é sabido que os efeitos de formação de micelas também acarretarão a redistribuição dos componentes em todo o sistema, que pode então ocasionar a maturação de Ostwald e outras interações indesejáveis. A incorporação dentro da fase contínua (normalmente a fase oleosa) de uma quantidade pequena de material que é capaz de reagir com os tensoativos poliméricos da

presente invenção pode resultar em estabilização da emulsão. A reação desta pequena quantidade de material na fase descontínua com os tensoativos para uso nesta invenção resulta em composições de emulsão possuindo os tensoativos da invenção ligados nelas na interface. Uma vantagem proporcionada em tais emulsões é uma redução ou eliminação de espumação devido aos níveis reduzidos de tensoativo livre, ou à ausência de tensoativo livre. Outras vantagens podem envolver o melhor controle do tamanho de partícula e estabilidade de longa duração aumentada.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos nos quais todas as partes e percentagens são em peso a não ser que sejam enunciadas de outro modo. As seguintes abreviações são usadas:

AEMA.HCl: Cloridrato de 2-amino-etila; da Sigma Aldrich.

BMA: Metacrilato de n-butila; da Sigma Aldrich.

CX-300: Agente reticulante Poli(carbodiimida); da Avecia NeoResins.

DETA: Dietileno-triamina, da Sigma Aldrich.

DMAEMA: Metacrilato de 2-(dimetil-amino)-etila; da Sigma Aldrich.

QuatDMAEMA (PP): Cloreto ou iodeto de metacrilato de 2-(trimetil-amônio)-etila no qual PP indica que o monômero usado foi DMAEMA e a reação de quaternização foi realizada após a polimerização empregando iodeto de metila.

DMMAEA: Ácido 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-etanóico (preparado via uma modificação do procedimento de literatura; L. A. Mkrtchyan *et al.*, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. B 1977, 19(3), 214-16.

DMMAPSA betaína: Ácido 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-propil-sulfônico; da Sigma Aldrich.

HDIT: Trímero de hexano-1,6-diisocianato-biureto; Desmodur N3300 da Bayer.

HEMA: Metacrilato de 2-hidróxi-etila; da Sigma Aldrich.

NaMAA: Sal de sódio de ácido metacrílico; da Sigma Aldrich.

MAEOS: Succinato de mono-2-(metacrilóil-óxi)-etila; da Polysciences Inc.

MMA: Metacrilato de metila; da Sigma Aldrich.

PEGMA(#): Mono-metacrilato de mono-metóxi-poli(etileno-glicol) no qual # é o grau de polimerização médio da cadeia PEG; da Polysciences Inc. ou

5 Laporte Performance Chemicals.

PCDI: Poli(carbodiimida); da Sigma Aldrich.

PDMSMA: Mono-metacrilato de poli(dimetil-siloxano) com uma massa molecular média de 1.000.

PMPPi: Poli(metileno)-poli(fenileno-isocianato); Suprasec 5025 da  
10 Huntsman.

PPGMA(#): Mono-metacrilato de poli(propileno-glicol), no qual (#) é o grau de polimerização médio da cadeia PPG; da Polysciences Inc. ou Laporte Performance Chemicals.

SSA: Ácido estireno-4-sulfônico; da Sigma Aldrich.

15 TDI: Tolueno-diisocianato (mistura de isômeros); da Sigma Aldrich.

Atlas G5000: Copolímero de poli(óxido de etileno-*bloco*-óxido de propileno); da Uniquema.

GLO5: Poli(vinil-álcool); Gohsenol da Nippon Gohsei.

LOC 0.1: Tensoativo de polifrutose alquilada; da Inutec.

20 Span 80: Ésteres de oleato de sorbitana; da Uniquema.

Morwet D425: Sal de sódio de um polímero condensado de uréia - naftaleno sulfonado; da Witco.

Solvesso 200: Solvente de naftaleno alquilado; da Exxon-Mobile.

s-Metolachor: (S)-2-cloro-6'-etil-N-(2-metóxi-1-metil-etil)-acet-o-toluidina.

25 Fenpropidin: (RS)-1-[3-(4-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-piperidina.

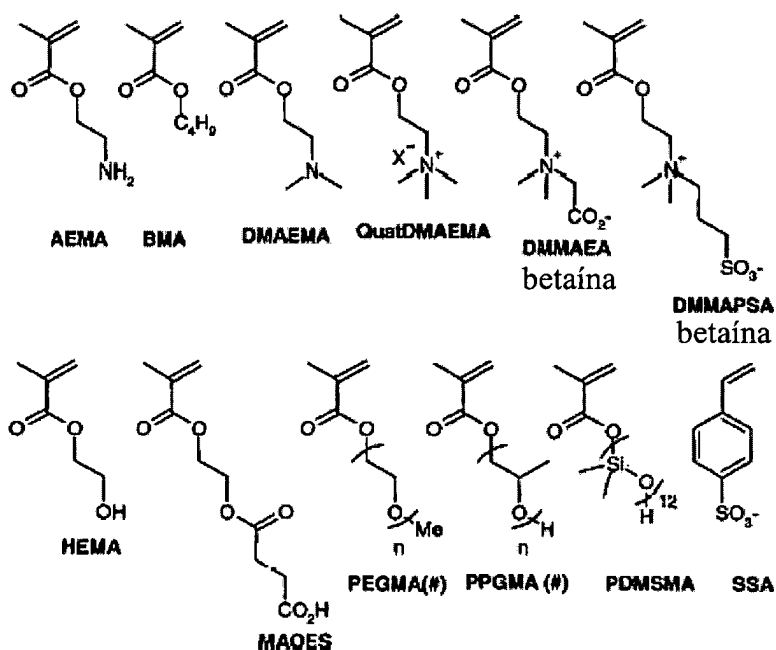
$\lambda$ -Cyhalothrin: (Z)-(1R)-*cis*-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-propenil)-2,2==dimetil-ciclo-propano-carboxilato de (RS)- $\alpha$ -ciano-(3==fenóxi-benzila).

Tefluthrin: (Z)-(1RS)-*cis*-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetil-ciclo-propano-carboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metil-benzila.



Sigma Aldrich, Gillingham, UK. Polysciences Inc, Warrington, PA 18976, USA. Laporte Performance Chemicals, Hythe, UK. Bayer, Leverkusen, Alemanha. Avecia NeoResins, Waalwijk, Países-Baixos. Exxon-Mobile, Houston, USA. Witco (Crompton Europe), Slough, UK. Uniqema Crop  
 5 Protection, Gouda, Países-Baixos. Nippon Gohsei, Osaka, Japão.

Para clareza, as estruturas dos monômeros acima são dadas a seguir:



### EXEMPLO 1

SÍNTESE DE TENSOATIVOS POLIMÉRICOS REATIVOS POR  
 10 POLIMERIZAÇÃO POR RADICAL POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO  
 (ATRP)

#### *Procedimento de síntese geral*

Em uma típica polimerização os monômeros nas razões  
 molares requeridas foram dissolvidos em um solvente adequado ou em  
 15 mistura de solventes apropriada. Tolueno foi normalmente usado para as  
 reações nas quais todos os componentes eram solúveis em tolueno. Misturas  
 de metanol-água (entre 1:1 e 3:1 v/v) foram utilizadas para misturas de  
 componentes tais como AEMA.HCl, QuadDMAEMA, SSA, DMAPSA

betaína e DMMAEA betaína que são fracamente solúveis em solventes orgânicos.

Um iniciador apropriado foi empregado. Para a preparação de copolímeros em bloco não-iônicos este foi um macroiniciador polimérico tal como 2-monoisobutiril-mono-metóxi-poli(etileno-glicol), abreviado PEG-Br (#), no qual # é o número de unidades de etileno-glicol, preparado via o método da literatura (Jankova *et al.*, *Macromolecules*, 1998, 31, 538-541). Para a preparação de copolímeros de enxerto ou de copolímeros em bloco iônicos o iniciador foi um 2-bromo-isobutiril-éster monomérico, que pode ser 2-bromo-isobutirato de etila (EtBiB) ou um 2-bromo-isobutiril-éster monomérico diferente (BiB-R). A quantidade de iniciador adicionada foi dependente da massa molecular alvo do copolímero e foi calculada da relação:

$$\frac{\text{Mols de monômero}}{\text{Mols de iniciador}} = \text{Grau de polimerização do copolímero}$$

Também foi adicionado um ligante para a formação *in situ* de complexo de cobre. Este foi normalmente 2,2'-bipiridina (BPY) para as polimerizações em misturas de metanol/água e N-n-propil-2-piridil-metanimina (PPMA), preparada via o método da literatura (Haddleton *et al.*, *Macromolecules*, 1997, 30, 2190-2193), para a polimerização em tolueno.

A solução foi desoxigenada por aspersão com gás nitrogênio seco por 15-30 min antes da adição em um tubo de Schlenk, previamente carregado com o sal de cobre (I) apropriado para formar o complexo mediador e depois foi jateado com nitrogênio. Este foi normalmente brometo de cobre (I) mas algumas vezes cloreto de cobre (I). O cloreto de cobre (I) foi usado quando foi necessária uma velocidade de polimerização mais rápida. A reação foi realizada sob nitrogênio em uma temperatura controlada que variou entre 25°C e 90°C por entre 3 horas e 24 horas. A extensão da reação foi medida por espectroscopia de <sup>1</sup>H-NMR. No caso de copolímeros em bloco iônicos uma segunda mistura de monômeros ou co-monômeros foi adicionada

para formar o segundo bloco quando a conversão da primeira batelada de monômeros ultrapassou 80%. Com a completitude, a abertura do tubo para a atmosfera interrompeu a reação e a solução de polímero foi purificada por uma de várias técnicas:

5 (i) Para uma reação realizada em tolueno a solução de polímero foi diluída com mais tolueno, esfriada e filtrada para remover material insolúvel. Neste estágio a solução de polímero foi opcionalmente passada através de uma coluna curta de óxido de alumínio básico ativado antes de o produto ser coletado por precipitação seletiva em hexano e seco  
10 sob vácuo a entre 20°C e 70°C.

(ii) Para uma reação realizada em uma mistura de metanol/água os solventes foram removidos por congelamento-secagem ou por evaporação rotativa. O polímero foi então dissolvido em tolueno, THF ou dicloro-metano e filtrado para remover material insolúvel antes de o produto  
15 ser coletado por precipitação seletiva em hexano e seco sob vácuo a entre 20°C e 70°C.

(iii) Para uma reação requerendo a quaternização de DMAEMA após a polimerização a solução de reação foi diluída com tolueno, esfriada e filtrada para remover material insolúvel depois o solvente foi  
20 removido sob vácuo. O polímero foi dissolvido em THF e excesso molar de 20% de iodo-metano para grupos amino terciários foi adicionado sob nitrogênio seco. A solução foi agitada sob nitrogênio a 20°C por entre 16 horas e 20 horas antes de o polímero ser isolado por precipitação seletiva em hexano. O polímero foi então adicionalmente purificado por extração Soxhlet  
25 com hexano por 24 horas seguida por secagem sob vácuo a 50°C.

O procedimento geral acima foi usado para preparar os tensoativos poliméricos detalhados na tabela 1 na qual:

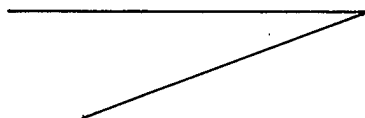
*Exemplos 1a a 1g* ilustram copolímeros em pente. hidroxilados e hidroxilados mais carboxilados.

*Exemplos 2a a 2i* ilustram copolímeros em pente aminados e aminados mais carboxilados.

*Exemplos 3a a 3c* ilustram copolímeros em pente carboxilados.

*Exemplos 4a a 4d* ilustram copolímeros em bloco contendo

5 hidroxila.



**Tabela 1** - Exemplos de tensoativos poliméricos reativos.

Exemplo n <sup>o</sup>	Estrutura	Monômeros/mol %	Iniciador	Ligante	Sal de cobre	Solvente	Temp (°C)	M <sub>n</sub> alvo (Da)
<b>Tensoativos Copoliméricos em pente Contendo Hidroxila</b>								
1a	Pente Catiônico/ Não Iônico	MMA HEMA QuatDMAEMA (PP) PEGMA (23)	EtBiB	PPMA	CuCl	Tolueno	70	20000
16000	Pente Catiônico/ Não Iônico	MMA HEMA QuatDMAEMA PEGMA (39)	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
1c	Pente Zwitteriônico/Não Iônico	MMA HEMA DMMAPSA betaina PEGMA (39)	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000

1d	Pente aniônico/não iônico	MMA HEMA SSA PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
1e	Pente aniônico/não iônico	MMA HEMA NaMMA PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
1f	Pente aniônico/não iônico	PDMSMA HEMA SSA PEGMA (39)	13 53 13 21	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
1g	Pente aniônico/não iônico	MMA BMA HEMA SSA PEGMA (39)	40 20 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000

Tensoativos copoliméricos em pente contendo amina									
2a	Pente não iônico	MMA AEMA.HCl PEGMA (9)	71 10 19	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Água 35%	50	20000
2b	Pente catiônico/não iônico	MMA AEMA.HCl QuatDMAEMA PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
2c	Pente catiônico/não iônico	MMA AEMA.HCl QuatDMAEMA PEGMA (23)	65 15 10 10	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Água 35%	50	20000
2d	Pente zwitteriônico/não iônico	MMA AEMA.HCl DMMAPSA Betaina PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000

2e	Pente aniônico/ não iônico	MMA AEMA.HCl MAOES PEGMA (23)	74 7 8,3 11,4 5,6	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 60% Água 40%	50	22000
2f	Pente aniônico/não iônico	MMA AEMA.HCl MAOES PEGMA (23)	65 13 12 10	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Água 35%	50	20000
2g	Pente aniônico/não iônico	MMA AEMA.HCl NaMAA PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
2h	Pente aniônico/ não iônico	MMA AEMA.HCl SSA Betaina PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 55% Água 45%	20	16000



2i	Pente aniônico/ não iônico	MMA AEMA. HCl SSA PEGMA (39)	54 24 12 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 65% Água 35%	20	16000
<b>Tensoativos copoliméricos em pente e em bloco contendo ácido carboxílico</b>									
3a	Não iônico dibloco	MMA MAOES	80 20	PEG-Br (45)	BPY	CuCl	Tolueno	90	6000
3b	Pente Não iônico	MMA MAOES PEGMA (9)	75 10 15	EtBiB	BPY	CuCl	Tolueno	70	20000
3c	Pente aniônico/ não iônico	MMA NaMMA SSA PEGMA (39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 55% Água 45%	20	16000

Tensoativos copolímeros em pente em bloco contendo hidroxila									
4a	Pente zwitteriônico/ não iônico	MMA DMAEA betaina PEGMA (9)	58 32 10	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Água 25%	20	16000
4b	Dibloco iônico	MMA HEMA	90 10	PEG-Br (45)	PPMA	CuBr	Tolueno	90	4000
4c	Pente iônico	PEGMA (6,5) PEGMA (39)	83 17	PEG-Br (7)	BPY	CuBr	Metanol 5% Água 25%	20	21000
4d	Dibloco catiônico	MMA HEMA QuatDMAEMA (PP)	90 10 100 <sup>(b)</sup>	EtBiB	PPMA	CuCl	Tolueno	90	7000

Na Tabela I, a coluna 2 (“Estrutura”), é detalhada a seguir:

(i) Dibloco não-iônico refere-se a um copolímero em bloco AB no qual um bloco é mono-metóxi-poli(etileno-glicol) e o segundo bloco é copolímero metacrílico contendo grupos reativos latentes;

(ii) Pente não-iônico refere-se a um copolímero em pente no qual as cadeias pendentes são mono-metóxi-poli(etileno-glicol) e a estrutura base é um copolímero metacrílico contendo grupos reativos latentes;

(iii) Pente aniônico/não-iônico, catiônico/não-iônico e zwitteriônico/não-iônico refere-se a copolímeros em pente nos quais as cadeias pendentes são mono-metóxi-poli(etileno-glicol) e as estruturas bases são copolímeros metacrílicos contendo grupos reativos latentes e unidades monoméricas que são aniônicas, catiônicas ou zwitteriônicas no pH relevante.

Notar que no Exemplo 4d DMAEMA foi adicionado para crescer o segundo bloco após a primeira mistura copolimérica ter alcançado alta conversão e os grupos amina terciários foram subsequentemente quaternizados com iodeto de metila.

#### EXEMPLOS 5a-6l

Os seguintes exemplos servem para demonstrar que os tensoativos poliméricos reativos da presente invenção podem ser reticulados em uma interface de óleo/água usando isocianatos e carbodiimidas para a preparação de emulsões estáveis.

Exemplos 5a-5k. Método do isocianato:

Tensoativos poliméricos reativos contendo grupos amino foram usados para emulsificar uma fase imiscível com água contendo uma quantidade pequena de um isocianato polifuncional, hidrofóbico, tal como PMPPI ou HDIT. Se necessário, a emulsão foi ajustada para pH 7-9 e depois agitada por 1-24 horas a entre 20°C e 50°C para ocorrer a reticulação.

Exemplos 6a-6l. Método da carbodiimida:

Tensoativos poliméricos reativos contendo grupos ácido

carboxílico foram usados, acima de pH 7, para emulsificar uma fase imiscível com água contendo uma quantidade pequena de uma carbodiimida multifuncional tal como CX-300 ou PCDI. A emulsão foi ajustada para pH < 3 e agitada por 1-24 horas a 20°C para ocorrer a reticulação.

A emulsificação foi realizada usando uma aparelhagem de misturação de alto cisalhamento de roto-estator tal como aquelas feitas por Silverson e Ystral. O tamanho da gotícula da emulsão não mudou significativamente durante a reação de reticulação. Quando vista por microscopia de luz foi possível ver a textura da superfície sobre as gotículas da emulsão, algumas das quais tinham se tornado não-esféricas. Dependendo das quantidades empregadas de reticulante e de tensoativo polimérico reativo a maioria das gotículas da emulsão coalesceu durante a secagem em uma maneira semelhante àquela de uma emulsão preparada sem os tensoativos reticulados.

Os detalhes são mostrados na Tabela 2.



Tabela 2.

Tensoativo polimérico (RPS) Exemplo no.	Ex.	Reticulante	Fase interna	Volume de fase interna (%)	RPS (% p/p para óleo)	Reticulante (% p/p para óleo)	Tamanho de partícula médio vol. / $\mu\text{m}$	
2g	5a	PMPI	Solvesso 200	50	4	4	4,2	4,1
2f	5b	PMPI	Solvesso 200	50	4	4	3,9	3,8
2f	5c	PMPI	Solvesso 200	50	2	4	4,5	4,8
2f	5d	PMPI	Solvesso 200	50	1	4	5,1	5,5
2f	5e	PMPI	s-Metolaclo	50	4	4	7,3	7,3
2f	5f	PMPI	s-Metolaclo	50	1	4	6,9	7,2
2f	5g	HDIT	Fenpropidin	50	4	4	8,1	8,0
2f	5h	HDIT	Fenpropidin	50	4	2	9,9	9,7
2f	5i	HDIT	Fenpropidin	50	2	4	9,7	9,8
2f	5j	HDIT	Fenpropidin	50	2	2	9,7	10,1
2f	5k	HDIT	Fenpropidin	50	1	1	17,7	17,9

3a	6a	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,4	5,4
3b	6b	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,7	6,2
3b	6c	CX 300	Solvesso 200	40	4	4	4,1	4,6
2g	6d	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,7	5,8
1e	6e	CX 300	s-Metolaclo	50	4	4	3,3	3,2
2g	6f	CX 300	s-Metolaclo	50	4	4	3,7	3,6
2f	6g	CX 300	Fenpropidin	50	4	4	4,2	4,0
2f	6h	CX 300	Fenpropidin	50	2	4	4,9	4,7
2f	6i	CX 300	Fenpropidin	50	1	4	5,3	5,5
2f	6j	CX 300	Fenpropidin	50	4	4	7,4	7,3
2f	6k	CX 300	Fenpropidin	50	1	4	3,6	4,0
2f	6l	CX 300		50	1	2	7,8	8,1

## EXEMPLO 7

Os exemplos 7 e 8 ilustram que as emulsões usando os polímeros reticulados da presente invenção são mais resilientes a coalescência quando floculadas do que as emulsões nas quais os tensoativos não estão reticulados e em alguns casos podem ser redispersadas para seu estado original.

Uma emulsão aquosa em pH acima de 7 em um volume de fase interna de 50% foi preparada a partir de s-metolachlor misturado com 2% de CX-300, usando o tensoativo polimérico do Exemplo 2f a 1% p/p para a fase oleosa. O polímero foi reticulado por diminuição do pH da emulsão para abaixo de 3 e agitação por 3 horas a 20°C. Esta emulsão foi comparada com as amostras de controle que foram preparadas com o mesmo tensoativo polimérico que não foi reticulado, e com Atlas G5000 ou GLO5 no mesmo nível de tensoativo utilizado na primeira emulsão.

As emulsões foram diluídas para volume de fase interna de 5% em solução de sulfato de sódio para dar 0,7 mol/L de sal na fase contínua. Após o repouso por 30 minutos todas as emulsões flocluraram. As emulsões preparadas com o polímero reticulado da invenção, Atlas G5000 e GLO5 sedimentaram como gotículas floculadas enquanto que a emulsão preparada com o polímero correspondente e não reticulada sedimentou e começou a coalescer. Para cada amostra o soro acima do sedimento foi removido e substituído por água deionizada para simular a diluição em um grande excesso de água. As amostras foram então agitadas vigorosamente manualmente por 1 minuto e as emulsões foram avaliadas por microscopia de luz. A emulsão preparada com o polímero correspondente e não reticulada não reemulsificou após coalescer e a emulsão preparada com GLO5 não desfloculou satisfatoriamente. As emulsões preparadas com Atlas G5000 sofreram um aumento significativo no tamanho de gotícula e ainda estavam parcialmente floculadas. Em contraste a emulsão preparada com o polímero

reticulado de acordo com a invenção redispersou limpamente e não sofreu uma mudança significativa no tamanho de gotícula.

#### EXEMPLO 8

5 Uma emulsão aquosa me pH acima de 7 e em um volume de fase interna de 50% foi preparada a partir de uma solução de lambda-cyhalothrin e Solvesso 200 (1:1) misturada com 1% de CX-300, usando o tensoativo polimérico do Exemplo 2f a 1% p/p para a fase oleosa.

10 O tensoativo polimérico foi reticulado por diminuição do pH da emulsão para abaixo de 3 e agitação por 3 horas a 20°C. Esta emulsão foi comparada com as amostras que foram preparadas com o mesmo tensoativo polimérico que não foi reticulado, e com Atlas G5000 ou GLO5 no mesmo nível de tensoativo que o usado na primeira emulsão.

15 As emulsões foram diluídas para volume de fase interna de 5% em solução de sulfato de sódio para dar 0,1 mol/L de sal na fase contínua e foram aquecidas a 50°C por 30 minutos sem agitação após os quais todas as emulsões flocularam. As emulsões preparadas com o tensoativo polimérico reticulado de acordo com a invenção, Atlas G5000 e GLO5 sedimentaram como gotículas floculadas enquanto que a emulsão preparada com o tensoativo polimérico correspondente e não reticulado sedimentou e começou a coalescer. Para cada amostra o soro acima do sedimento foi removido e substituído por água deionizada para simular a diluição em um grande excesso de água. As amostras foram então agitadas vigorosamente manualmente por 1 minuto e as emulsões foram avaliadas por microscopia de luz. A emulsão preparada com o tensoativo polimérico correspondente e não reticulada não reemulsificou após coalescer e as emulsões preparadas com Atlas G5000 e GLO5 não desflocularam satisfatoriamente. Em contraste a emulsão preparada com o tensoativo polímero reticulado de acordo com a invenção começou a redispersar e requereu mais 10 minutos de agitação para redispersar as gotículas. A emulsão não sofreu uma mudança significativa no



tamanho de gotícula.

#### EXEMPLO 9

Os exemplos 9 e 10 demonstram que as emulsões usando os polímeros reticulados de acordo com a presente invenção são benéficas na  
5 formulação de suspo-emulsões devido à estabilidade aumentada e ao número reduzido de tensoativos diferentes necessários comparadas com as emulsões nas quais os tensoativos não estão reticulados.

Uma emulsão aquosa em um volume de fase interna de 50% foi preparada a partir de fenpropidin misturada com 1% p/p de HDTI usando  
10 o tensoativo polimérico do Exemplo 2f a 1% p/p para a fase oleosa. O tensoativo polimérico foi reticulado por agitação da emulsão a 50°C por 3 horas. Uma mistura de emulsão de tensoativo polimérico reticulado com um concentrado de suspensão de picoxistrobina (dispersada com Morwet D425) foi preparada para dar uma suspo-emulsão de 25% p/p de fenpropidin - 10%  
15 p/p de picoxistrobina. Esta formulação não mostrou sinais de crescimento de cristal de picoxistrobina durante 14 dias de armazenagem em ciclo de temperatura (20-40°C) comparada com uma suspo-emulsão semelhante na qual a fenpropidin foi emulsificada com LIC 0.1 e Span 80 na qual as partículas de picoxistrobina cresceram de partícula moídas, irregulares para  
20 cristais grandes semelhantes à placa durante 14 dias de armazenagem em ciclo de temperatura.

#### EXEMPLO 10

Uma emulsão aquosa em pH abaixo de 7 em um volume de fase interna de 50% foi preparada a partir de um produto metolachlor  
25 consistindo de 88% de s-metolachlor e 12% de metolachlor misturado com 1% de CX-300, usando o tensoativo polimérico do Exemplo 2f a 4% p/p para a fase oleosa. O tensoativo polimérico foi reticulado por diminuição do pH da emulsão para abaixo de 3 e agitação por 3 horas a 20°C.

A emulsão foi misturada com um concentrado de suspensão de

cobre-mesotriona, que havia sido dispersado com o mesmo tensoativo polimérico usado para a emulsão, para dar uma suspo-emulsão de 20% p/p de cobre-mesotriona - 25% p/p de s-metolachlor. Esta suspo-emulsão foi agitada por 12 horas sem mudança na estabilidade comparada com tensoativos que exibiram heterofloculação significativa das partículas de cobre-mesotriona e s-metolachlor.

#### EXEMPLOS 11a A 11az

Os seguintes exemplos servem para demonstrar que os tensoativos poliméricos reativos da presente invenção podem ser usados na preparação de microcápsulas de poliuréia utilizando processos de duas fases e *in situ* descritos abaixo. Os detalhes são dados na Tabela 3.

##### *Preparação das emulsões:*

Para processos quer de duas fases quer *in situ* a primeira etapa foi a preparação de uma emulsão consistindo de uma fase oleosa hidrofóbica, tipicamente em um volume de fase interna de entre 25% e 50%. A fase interna continha 10% p/p de ma mistura de TDI e PMPPI, em razões em peso predeterminadas entre 3:1 e 1:1. A fase orgânica foi misturada sob cisalhamento elevado usando um misturador Silverson ou Ystral em uma fase aquosa consistindo tipicamente de 1-4% p/p para a fase interna de tensoativo polimérico reativo dissolvido em água deionizada.

##### *Preparação das microcápsulas:*

As microcápsulas foram então preparadas a partir da emulsão pelo processo quer em duas fases quer *in situ*:

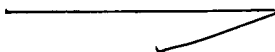
##### Processo *in situ*:

A emulsão foi aquecida para 50°C por aproximadamente 3 horas, com agitação suave que foi proporcionada quer por um agitador de pás quer por rotação do vaso. Uma proporção dos grupos isocianato foi hidrolisada na interface de óleo-água da emulsão para gerar grupos amina que reagiram rapidamente com isocianato não-hidrolisado para formar as paredes

das microcápsulas.

Processo de duas fases:

5 Uma solução aquosa a 10% p/p de dietileno-triamina (DETA) foi adicionada por gotejamento na emulsão na temperatura ambiente com agitação suave. A quantidade de DETA adicionada correspondeu a um número equimolar de grupos amina para grupos isocianato. A DETA difundiu-se através da fase aquosa para as gotículas oleosas onde ela reagiu na interface com os grupos isocianato para formar as paredes da microcápsula.



**Tabela 3** - Detalhes das microcápsulas preparadas usando os tensoativos poliméricos de acordo com a invenção.

Grupo reativo	Tensoativo polimérico (PS) do Exemplo no.	Exemplo	Processo	Volume mediano PDS/ $\mu\text{m}$		Fase interna (% p/p)	PS (% p/p para óleo)	TDI: PMPPI	Observações
				EW	CS				
HEMA	1a	11a	Duas fases	7,5		40	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	1a	11b	<i>In situ</i>	4,6	9,3	25	4	3:1	Mod. cápsulas fortes floculadas
HEMA	1b	1c	Duas fases	4,0	4,5	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	1c	11d	Duas fases	3,8	4,2	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	1d	11e	Duas fases	3,7	4,0	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	1e	11f	Duas fases	10,1	10,3	25	4	3:1	Mod. cápsulas fortes floculadas
HEMA	1f	11g	<i>In situ</i>	6,6	6,6	25	4	3:1	Cápsulas não floculadas

HEMA	1f	11h	Duas fases	6,6	6,7	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	4d	11i	<i>In situ</i>	0,4	0,5	40 <sup>e</sup>	4	1:3	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	4d	11j	<i>In situ</i>	8,4	8,3	40	4	0:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	4d	11k	Duas fases	8,4	8,4	40	4	0:1	Cápsulas fortes não floculadas
HEMA	4d	11l	<i>In situ</i>	14,5	14,5	25 <sup>b</sup>	4	1:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2b	11m	Duas fases	5,7	6,0	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2c	11n	Duas fases	6,4	6,2	40	4	0:1	10% p/p λ- cialotrin Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2c	11o	Duas fases	0,4	0,4	40	6	0:1	10% p/p λ- cialotrin Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2d	11p	<i>In situ</i>	5,7	7,1	25	4	3:1	Cápsulas não floculadas
AEMA	2d	11q	Duas fases	5,7	5,8	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2d	11r	Duas fases	5,7		25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas

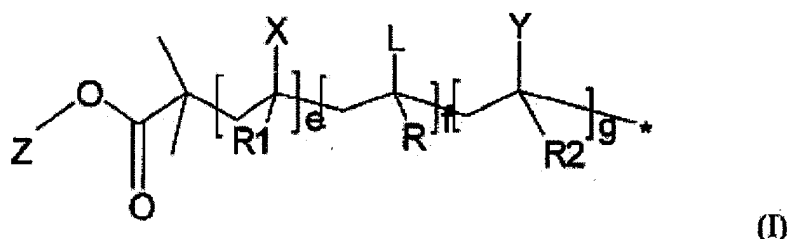
AEMA	2e	11s	Duas fases			25	4	0:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2e	11t	Duas fases	4,3	4,2	40	4	0:3	10% p/p λ- cialotrin Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2e	11u	Duas fases	0,4	0,5	40	6	0:1	10% p/p λ- cialotrin Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2g	11v	Duas fases			25	4	0:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2h	11w	Duas fases	4,7	4,9	25	4	0:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2i	11x	<i>In situ</i>	6,5	6,4	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2i	11y	Duas fases	6,5	6,1	25	4	3:1	Cápsulas fortes não floculadas
AEMA	2i	11o11z	<i>In situ</i>	5,1	5,2	40	6	3:1	10% p/p λ- cialotrin Cápsulas não floculadas

Na coluna de “Observações” da Tabela 3:

- (i) “Não flokulada” descreve uma suspensão em cápsula na qual menos do que 1% das cápsulas foi julgado flokulado quando visto por microscopia de luz e moderadamente flokulada descreve uma suspensão em cápsula na qual menos do que 50% das cápsulas estão flokuladas e agrupamentos flokulados contêm não mais do que 20 cápsulas.
- (ii) ‘Cápsulas fortes’ descreve microcápsulas que retêm sua forma sem deformação ou ruptura quando uma amostra da suspensão é seca em ar na temperatura ambiente.
- 10 Nota (b) no Exemplo 11i, a fase interna foi uma solução a 63% p/p de  $\lambda$ -cyhalothrin em Solvesso 200.
- Nota (c) no Exemplo 11i, a fase interna foi uma solução a 63% p/p de Tefluthrin em Solvesso 200.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma emulsão óleo em água tendo uma fase descontínua oleosa e uma fase contínua aquosa, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de reação de reticulação entre (i) um estabilizante polimérico de fórmula (I), que é um copolímero de enxerto aleatório ou um copolímero em bloco e que compreende uma pluralidade de monômeros vinílicos, não sendo exclusivamente ésteres vinílicos ou seus produtos hidrolisados, e que é solúvel ou dispersável na fase contínua:



em que Z é um grupo metóxi-polietileno-glicol; R1, R e R2 são independentemente H ou metila; X é uma porção hidrofílica; L é uma porção contendo um grupo reticulante capaz de sofrer reações de condensação ou nucleofílica reticulante na interface das fases dispersa e contínua da dita emulsão, em que dito grupo reticulante é selecionado de -OH; -NHA no qual A é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila; e -COOH, ou um sal do mesmo; Y é uma porção hidrofóbica; o valor de e é de 0,005 a 0,35; o valor de f é de 0,05 a 0,4; e o valor de g é de 0,10 a 0,9;

e

(ii) uma ou mais substâncias dissolvidas na fase oleosa líquida descontínua que reage com o grupo reticulante portado na porção L;

com a condição de que quando o grupo reticulante portado na porção L é um grupo reativo ácido, a substância (ii) tem como seu grupo reativo correspondente isocianato, aziridina ou carbodiimida.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estabilizador polimérico da fórmula (I):

(i) R1 é hidrogênio ou metila e X porta uma porção hidrofílica



selecionada de  $-\text{SO}_3^-$ ; polietileno-glicol opcionalmente com terminação com C1-C4-alquila;  $-\text{COOH}$  e um seu sal; carbóxi-betaína; e sulfobetaína; um sal de amônio quaternário  $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$  no qual  $\text{R}^3$  é H ou C1-C4-alquila; e  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; ou

5                    R1 é hidrogênio e X é fenila substituída com uma porção hidrofílica selecionada de  $-\text{SO}_3^-$ ; polietileno-glicol opcionalmente com terminação com C1-C4-alquila;  $-\text{COOH}$  e um seu sal; carbóxi-betaína; e sulfobetaína; um sal de amônio quaternário  $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$  no qual  $\text{R}^3$  é H ou C1-C4-alquila e  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;

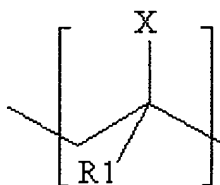
10                    (ii) R é hidrogênio ou metila e L porta um grupo reticulante selecionado de  $-\text{OH}$ ;  $-\text{NHA}$ , em que A é hidrogênio ou C1-C4-alquila; e  $-\text{COOH}$  e um seu sal; ou

                      R é hidrogênio e X é fenila substituída com um grupo reticulante selecionado de  $-\text{OH}$ ;  $\text{NHA}$  em que A é hidrogênio ou C1-C4-alquila;  $-\text{COOH}$  e um seu sal; e

15                    (iii) R2 é hidrogênio ou metila; e Y porta uma porção hidrofóbica selecionada de  $-\text{CO}-\text{O}-(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$  em que n é de 3 a 20;  $-\text{CO}-\text{O}-\text{polipropileno-glicol}$ ;  $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}$  no qual A é um grupo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquila, grupo ciclo-alquila, grupo alquil-ciclo-alquila, grupo aralquila ou grupo alquilarila; e  $-\text{CONHB}$  no qual B é um grupo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-alquila; ou

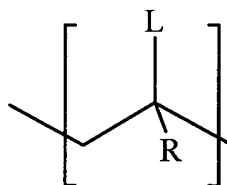
20                    R2 é hidrogênio e X é fenila substituída com uma porção hidrofóbica selecionada de  $-\text{CO}-\text{O}-(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$  em que n é de 3 a 20;  $-\text{CO}-\text{O}-\text{polipropileno-glicol}$ ;  $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}$  no qual A é um grupo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquila, grupo ciclo-alquila, grupo alquil-ciclo-alquila, grupo aralquila ou grupo alquilarila; e  $-\text{CONHB}$  no qual B é um grupo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-alquila.

25                    3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que no estabilizador polimérico da fórmula (I), (i) o grupo:



é derivado de um ou mais monômeros selecionados de ácido 2-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-etanóico, sal de metacrilato de 2-(trimetil-amônio)-etila, ácido 3-(N,N-dimetil-N-(2-metacrilóxi-etil)-amônio)-propil-sulfônico, sal de sódio de ácido metacrílico, succinato de  
 5 mono-2-(metacrilóil-óxi)-etila, mono-metacrilato de mono-metóxi-poli(etileno-glicol), ácido estireno-4-sulfônico, cloreto de 4-vinil-benzil-trimetil-amônio, metacrilato de 2-N-morfolino-etil, 2-metacrilóxi-fosfonato e ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico;

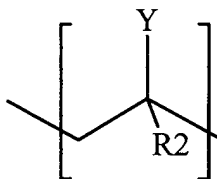
(ii) o grupo:



10 é derivado de um ou mais monômeros selecionados de metacrilato de 2-amino-etila, metacrilato de 2-hidróxi-etila, o sal de sódio de ácido metacrílico, succinato de mono-2-(metacrilóil-óxi)-etila, mono-metacrilato de poli(propileno-glicol), 2-metóxi-4-vinil-fenol, 4-vinil-benzil-álcool, 4-vinil-fenol, 2,6-di-hidróxi-metil-4-metóxi-estireno, 3,5-dimetóxi-4-  
 15 hidróxi-estireno, cloreto de 2-hidróxi-3-metacrilóxi-propil-trimetil-amônio, metacrilato de 3-cloro-2-hidróxi-propila, metacrilato de 3-hidróxi-propila, metacrilato de 2-hidróxi-3-fenóxi-propila, mono-metacrilato de dietileno-glicol, metacrilato de 2,3-di-hidróxi-propila, 2-metacrilóxi-etil-glicosídeo, metacrilato de sorbitol, caprolactona-2-metacrilóxi-etil-éster, metacrilato de  
 20 4-hidróxi-butila, metacrilato de 2-hidróxi-propila, 4-amino-estireno, 2-(iso-propil-amino)-etil-estireno, ácido 4-N-(vinil-benzil)-amino-butírico, cloridrato de 3-(N-estiril-metil-2-amino-etil-amino)-propil-trimetóxi-silano, N-(3-metacrilóxi-2-hidróxi-propil)-3-amino-propil-trietóxi-silano, ácido 4-

vinil-benzóico, ácido 4-((3-metacrilóxi)-propóxi)-benzóico e mono-(2-metacrilóxi)-etil)-ftalato; e

(iii) o grupo



é derivado de um ou mais dos monômeros seguintes: metil metacrilato, poli(dimetilsiloxano)mono-metacrilato, mono-metacrilato de mono-metóxi-poli(etileno-glicol), ésteres vinílicos, vinil-halogênios, estireno ou estirenos opcionalmente substituídos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que:

(a) quando o grupo reticulante na porção L for hidroxila ou tiol, a substância (ii) que reage com os grupos funcionais será di- ou mais funcional e será um isocianato, éster ou epóxido; ou

(b) quando o grupo reticulante na porção L for amina, a substância (ii) que reage com os grupos funcionais será di- ou mais funcional e será um isocianato, aceto-acetoxila, aldeído, acrilato, vinil-sulfona ou epóxido.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o isocianato é selecionado dentre tolieno-diisocianato e seus isômeros, fenileno-diisocianato e seus isômeros, bifenileno-diisocianatos e seus isômeros e derivados, polimetileno-polifenileno-isocianatos, hexametileno-diisocianato e seus trímeros e isoforona-diisocianato.

6. Processo para a produção de microcápsulas, caracterizado pelo fato de que compreende um processo como definido na reivindicação 1, em que a substância (ii) dissolvida na fase descontínua líquida é um monômero ou pré-polímero capaz de sofrer reação para formar uma parede de casca de microcápsula.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero ou pré-polímero é selecionado de diisocianatos aromáticos, poliisocianatos aromáticos e pré-polímeros de uréia-formaldeído opcionalmente eterificados.

5                    8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o estabilizador polimérico compreende de 0,5 a 8 por cento em peso da fase descontínua que ele estabiliza.

10                   9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o estabilizador polimérico compreende de 1 a 4 por cento em peso da fase descontínua que ele estabiliza.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a fase líquida descontínua possui um ingrediente ativo agroquímico nela dissolvido ou dispersado.

15                   11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a fase contínua aquosa contém uma suspensão de um segundo ingrediente ativo agroquímico.

## RESUMO

### “PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UMA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA E DE MICROCÁPSULAS”

São descritos tensoativos poliméricos reativos, e seu uso em  
5 processos para a preparação de microcápsulas, e em emulsões estabilizadas. Os tensoativos são copolímeros em bloco ou polímeros de enxerto que contêm unidades tanto hidrofóbicas quanto hidrofílicas e nos quais a unidade hidrofóbica inclui uma unidade reticulante hidrofílica que reage com (a) um  
ingrediente formador de parede em um processo de microencapsulação, ou (b)  
10 um ingrediente na fase dispersa de uma emulsão.