



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0813665-3 B1



(22) Data do Depósito: 18/06/2008

(45) Data de Concessão: 30/07/2019

(54) Título: SUSPENSÕES OLEOSAS DE SULFONILUREIAS E COMBINAÇÕES AGROQUÍMICAS

(51) Int.Cl.: A01N 47/36; A01N 25/04; A01N 25/30; A01N 25/22; A01N 43/40; (...).

(30) Prioridade Unionista: 19/06/2007 ES P200701796.

(73) Titular(es): FMC CORPORATION.

(72) Inventor(es): VICTOR CASAÑA GINER; MIGUEL GIMENO SIERRA; BARBARA GIMENO SIERRA.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008004901 de 18/06/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/155108 de 24/12/2008

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

(57) Resumo: SUSPENSOES OLEOSAS DE SULFONILUREIAS E COMBINAÇÕES AGROQUÍMICAS A presente invenção refere-se a uma formulação agroquímica na forma de uma suspensão oleosa caracterizada pelo fato de conter como elementos essenciais da formulação (percentagens em peso em relação ao peso total da formulação) pelo menos um herbicida do tipo sulfonilureia a uma concentração de 0,5-50%, de preferência 2-30%, um óleo mineral parafínico a uma concentração de 10- 75%, de preferência sem a presença de qualquer outro tipo de óleo mineral ou vegetal na formulação e a concentração de óleo de mineral sendo de 40- 60%, um composto do tipo silano organomodificado a uma concentração de 5-40%, de preferência 10-25%, com a presença de outros coformulantes até atingir 100% em peso da formulação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção
para "SUSPENSÕES OLEOSAS DE SULFONILUREIAS E
COMBINAÇÕES AGROQUÍMICAS"

A presente invenção refere-se a suspensões
5 oleosas de sulfonilureias (opcionalmente combinada
com um outro e/ou com outros ingredientes
agroquímicos ativos) com propriedades muito
melhoradas no que diz respeito à estabilidade
(especificamente a prevenção de separação de fases
10 na formulação e a estabilidade de sua emulsão em
água feita pelo agricultor antes da aplicação)
baseada no uso de certos óleos, dispersantes e
combinações de outros coformulantes.

Fundamentos da invenção

15 A presente invenção refere-se ao problema de
formular sulfonilureias para uso agroquímica, seja
isolada ou em combinação, de forma que a formulação
acondicionada, a emulsão feita pelos agricultor e
os ingredientes ativos (IAs) sejam estáveis e
20 mantenham uma atividade biológica adequada.

Misturas de sulfonilureias com outros
ingredientes ativos para produzir formulações de
amplo espectro, incluindo não exclusivamente
herbicidas, fungicidas, inseticidas e hormônios de
25 plantas também são contempladas.

A solução proposta nesta invenção é a
formulação das referidas sulfonilureias (SU)
(opcionalmente com outros IAs) com certos
coformulantes (ingredientes de formulação
30 diferentes do IA) em certas proporções, sendo
essencial a combinação do óleo de base (solvente)
com um derivado de silano orgânico do tipo
comercial Break Thru® (poliéteres de trissiloxano).

Existem vários problemas associados a

formulações oleosas de herbicidas, cuja detecção e caracterização constituiu uma parte essencial da pesquisa realizada com a finalidade de superá-los, que é por conseguinte considerada parte da etapa 5 inventiva desta patente.

Entre os problemas encontrados podemos salientar:

i) Durante e depois do processo de trituração, os cristais de sulfonilureia tendem a 10 agregar.

ii) O uso de óleo nos quais a solubilidade da sulfonilureia é "relativamente alta" cria problemas relacionados à atividade biológica, uma vez que parte do IA está na forma de cristais quando 15 aplicado; e parte está dissolvida no óleo de base, especificamente nos óleos de baixo ponto de ebulição como agentes solubilizantes universais (por exemplo, ciclohexanona).

iii) A estabilidade das suspensões oleosas no 20 estado da técnica pode ser melhorada uma vez que os modificadores de viscosidade usuais nas formulações agroquímicas não tem o efeito desejado.

iv) A atividade biológica está bastante associada (especialmente com sulfonilureias) à 25 capacidade umectante da formulação.

v) A estabilidade do IA é bastante dependente do meio (óleo e coformulantes).

vi) A homogeneidade do produto tende a ser muito baixa, com separação de fases em um curto 30 espaço de tempo.

Sulfonilureias são herbicidas altamente ativos com baixa toxicidade.

Deve ficar entendido em toda esta patente que o termo sulfonilureias também inclui as chamadas

sulfonamidas. Estes dois termos são às vezes usados intercambiavelmente ou mesmo confundidos: gostaríamos de observar que sempre nos referimos aos dois tipos usando o termo "sulfonilureias".

5 Exemplos não limitativos das sulfonilureias objeto da invenção são: amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, 10 flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, iodosulfuron, mesosulfuron, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, tifensulfuron, 15 triasulfuron, tribenuron, trifloxisulfuron, triflusulfuron, tritosulfuron; assim como derivados de herbicidas ativos (tais como éteres ou ésteres metílicos, etílicos ou alquílicos) e sais dos mesmos.

20 Elas são facilmente degradáveis, especialmente em meios aquosos.

Sabemos que as SUs podem ser formuladas em meio oleoso para melhorar sua estabilidade. Como esta é uma exigência muito importante do setor 25 agroquímicos, existem numerosas patentes e artigos referentes ao mesmo problema indicado nesta invenção, mas elas resolvem esse problema por outros meios.

Alguns documentos demonstram que sua 30 formulação como suspensões oleosas melhora a estabilidade das SUs, particularmente quando usadas em combinação com ureia. No entanto, a estabilidade das referidas formulações está longe de ser ideal.

Nossas formulações, mesmo sem ureia,

apresenta estabilidade adequada. Nenhum dos testes realizados com diferentes produtos no mercado forneceu formulação tão estável quanto as propostas (por exemplo Exemplos 1, A e B) uma vez que, apesar
5 do fato de ser possível obter estabilidade e homogeneidade adequadas do produto em condições laboratoriais e com manipulação correta, é verdade que os produtos manipulados devem manipulados, entre outros, por agricultores em suas próprias
10 instalações, e as condições reais de uso podem portanto ser muito diferentes das condições em que os testes de laboratório foram efetuados, causando uma grande redução na estabilidade/homogeneidade do produto, e por conseguinte uma grande redução nas
15 qualidades do produto: esse fato se deve essencialmente à necessidade de forte agitação e à aplicação industrial necessária da formulação (i.e., disponibilidade de coformulantes em nível industrial, seu preço realisticamente
20 possibilitando o uso industrial).

Tomemos como exemplo a fotografia na Figura 1, que mostra uma amostra da principal formulação de sulfonilureia nicosulfuron que se encontra no mercado Motivell® (BASF), onde ocorre uma evidente
25 separação das fases quando deixada descansar por alguns dias (15 dias à temperatura ambiente e 8 a 54°C).

Erros e omissões à parte, nem a requerente nem os inventores têm conhecimento de qualquer
30 produto comercialmente viável que ofereça uma estabilidade tal como aquela proposta, e, na verdade, tampouco encontraram coisa alguma em nível comercial ou publicada em artigos científicos ou registrada com características de estabilidade tais

como aquelas obtidas pelo produto objeto da presente invenção.

Algumas patentes que descrevem diferentes soluções para o problema mencionado acima são:

5 WO2007/042152 (Vermeer et al., Bayer), onde uma SU é combinada com piretroides, com o uso de ciclohexanona (que é bastante inflamável e não é usada nesta invenção).

DE10258216 (anônima, Bayer), onde um
10 sulfossuccinato é necessariamente usado (não usamos sulfossuccinatos em nossa invenção).

US2006/0276337 (Sterne et al., Bayer) onde está mostrado em [0415] que a modalidade preferida requer o uso de um sulfossuccinato, como
15 demonstrado nos exemplos e deduzido pela descrição (não usamos sulfossuccinatos em nossa invenção).

WO2007/028517 (Bailo-Schleier-Macher et al., Bayer) onde uma suspensão oleosa é usada para combater os ovos e ninfas da mosca branca, e só é
20 aplicável em neonicotinoides (não sulfonilureias).

WO2007/042138 (Schnable et al., Bayer) onde são usados sais policatiônicos de certa solubilidade em água (não usados em nossa invenção).

25 EP554015 (Kanbayashi et al., ISK), onde o uso de sulfonilureias em suspensões oleosas é protegido quando se combina um emulsificante, um óleo e ureia.

Existem outras patentes que abordam
30 essencialmente o tipo de óleo usado na suspensão, mas nenhuma delas mostra o uso preferido de um óleo parafínico com um derivado de silano organomodificado. Para obter uma modalidade melhor, recomendamos o uso preferido somente de óleos

parafínicos - ou pelo menos misturas contendo pelo menos 10% destes - visto que esses óleos parafínicos em combinação com os derivados de silano organomodificado mostram estabilidade maior do que os outros quando usados de acordo com nossa invenção.

Descrição da invenção

A invenção proposta refere-se essencialmente ao uso de derivados orgânicos de silano (ou siloxano), tais como poliéteres de trissiloxano representados por vários tipos de compostos Break-Thru® (por exemplo aqueles com CAS N° [67674-67-3], [134180-76-0], [27306-78-1]) em suspensões oleosas de sulfonilureias. As concentrações preferidas são 5-40% ou ainda melhor 10-25%.

A quantidade de IA (isolado ou IAs combinados) não deve ser menor que a quantidade mínima para eficácia herbicida (estimada em 0,5%) e não deve ser maior que 50% para evitar problemas de estabilidade da formulação, embora o bom senso diga que devemos ter o cuidado de não chegar tão perto do limite superior, uma vez que a manipulação dessas formulações fica difícil devido a sua alta viscosidade e densidade, sendo preferível não usar mais de 30% de IA ou de uma mistura de IAs em forma sólida suspendida.

A presença de um óleo mineral parafínico é essencial para nossa invenção, em um mínimo estimado de 10%.

O óleo parafínico pode ser misturado com outros óleos minerais tais como aqueles mencionados acima (por exemplo nafta) ou com óleos vegetais, embora o uso de somente óleo parafínico seja preferido, em uma concentração de no máximo 75%,

para incluir na formulação os coformulantes necessários para auxiliar a emulsificação, dispersão dos cristais, modificação da viscosidade etc. É muito conveniente que nenhum coformulante afete negativamente a degradação das sulfonilureias na formulação. Isto pode ser facilmente verificado produzindo-se a formulação a uma certa concentração, deixando-a em um forno a 35°C por duas semanas e verificando-se o grau de degradação da sulfonilureia. Um valor acima de 10% é completamente inaceitável.

As concentrações mais adequadas de base oleosa são 40-60%, para que se tenha espaço adequado para os coformulantes e os IAs.

As sulfonilureias (ou sulfonamidas) podem ser usadas em nossas formulações isoladas ou combinadas com outras sulfonilureias. Uma ou várias sulfonilureias podem ser usadas ao mesmo tempo, e elas também podem ser misturadas com outros agentes agroquímicos no sentido geral (tais como inseticidas, outros herbicidas, fungicidas, hormônios de plantas etc.), estes últimos isolados ou combinados e também dispersados na fase oleosa ou dissolvidos (totalmente ou parcialmente). A invenção contempla o caso em que as sulfonilureias são parcialmente dissolvidas no óleo ou ainda totalmente dissolvidas no caso de uma segunda sulfonilureia combinada com uma outra que esteja em suspensão.

É possível, e às vezes conveniente, que os IAs que não sulfonilureias sejam solúveis (ou parcialmente solúveis) na fase oleosa, em cujo caso podemos ter superemulsões. Também podem ter formulações do tipo ZC (suspensão de cápsulas +

concentrado de suspensão), por meio da combinação de formulações de microcápsulas.

As combinações preferidas são de diferentes herbicidas com diferentes modos de ação,
5 herbicida/inseticida, herbicida/fungicida.

As combinações a seguir são especialmente preferidas:

- Pelo menos duas sulfonilureias, de preferência: metsulfuron com tribenuron,
10 metsulfuron com tifensulfuron, nicosulfuron com rimsulfuron;

- Qualquer sulfonilureia com um dos seguintes agroquímicos: fluroxypyr, diflufenican, lactofeno, mesotriona, sulcotriona, flurocloridona,
15 metazaclor, clomazona (ou uma mistura de clomazona com metazaclor), piretroides (de preferência alfa-cipermetrina, lambda-cihalotrina, permetrina, resmetrina, aletrina), fungicidas à base de triazol (de preferência tebuconazol, propiconazol,
20 triadimenol), glifosato (na forma de sal ou mais preferivelmente como um ácido), glufosinato (na forma de sal ou mais preferivelmente como um ácido)

- Misturas de sulfonilureias de acordo com o item 3 a. combinadas com agroquímicos de acordo com
25 o item 3 b. É perfeitamente possível fazer essas combinações triturando-se os IAs insolúveis na fase oleosa ao mesmo tempo em que se tritura as sulfonilureias, ou solubilizando-se os referidos IAs na fase oleosa, se aplicável.

30 Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra uma amostra de Motived® (BASF), a formulação de sulfonilureia nicosulfuron líder no mercado, que apresenta separação de fases visível quando deixada descansar por alguns dias

versus uma amostra da formulação proposta pela requerente e objeto da presente invenção, que mantida nas mesmas condições que a amostra de referência, apresenta homogeneidade de produto
5 ótima.

Descrição de uma modalidade preferida da invenção

O estado da técnica mostra que as suspensões oleosas de sulfonilureias são feitas de preferência
10 em óleos vegetais (por exemplo, óleo de coco, óleo de girassol) ou em óleos minerais aromáticos (da Solvesso®, tipo nafta leve ou pesada).

Como os produtos comerciais com a referida composição oleosa não resultam em estabilidade
15 adequada, os inventores tentaram um outro tipo de óleo: Isopar® e Marcol®, isto é, óleo parafínico. A quantidade de óleo a ser usada vai depender do teor de ingrediente ativo - deve ficar entendido que o IA pode ser uma sulfonilureia ou uma combinação de
20 diferentes sulfonilureias ou ainda combinações de sulfonilureias com outros IAs, de preferência com ação herbicida, ou com um inseticida ou fungicida ou misturas dos mesmos, o uso de IAs com atividade herbicida sendo preferido. Como é mais difícil
25 formular uma composição com uma alta concentração de IA, os exemplos referem-se a esta situação, uma vez que a aplicação da invenção a concentrações mais baixas pode ser feita pela simples substituição proporcional do resto dos
30 coformulantes pela diferença na quantidade de IA usada nos exemplos.

A fase oleosa deve ser formada por um óleo parafínico em uma quantidade de 40-60% (sempre nos referimos a % em peso/peso em relação ao peso total

da formulação).

Por exemplo, para uma suspensão oleosa com um teor de IA de 4% (ou teor total de IA), uma percentagem adequada de óleo é de aproximadamente 5 43-67%, para cerca de 20% de IAs um teor de óleo adequado é de 38-63%.

Os produtos comerciais correspondentes a esse óleo são exemplificativamente representados pelos produtos da Exxon, isto é, qualquer um da marca 10 Isopar® (compreendendo várias frações parafínicas do petróleo com pontos de ebulição diferentes).

Isopar® M, e "V" ou "L" ou "K" fornecem igualmente bons resultados, Isopar® M sendo extraordinariamente adequado, assim como aqueles 15 com pontos de ebulição mais altos comercializados sob a marca Marcol®.

A invenção propôs trabalhar com outros óleos, tanto vegetais quanto minerais, contanto que haja 10% de óleo parafínico.

20 As propriedades de estabilidade do produto e da formulação e da emulsão (não esperada de acordo com o estado da técnica para uma formulação sem sulfossuccinatos) junto com uma atividade biológica aceitável assim como a facilidade da etapa de 25 moagem não são obtidas com o uso (combinado) de outros óleos não parafínicos, mas ainda assim resolve parte dos problemas mencionados nesta invenção.

Isto é, a melhor modalidade da invenção é 30 feita com óleos parafínicos, mas o especialista na técnica pode ainda obter formulações melhores que aquelas do estado da técnica com óleos não parafínicos e sem misturá-los com óleos parafínicos mas, insistimos, está longe de ter as propriedades

extraordinárias que obtemos com o uso dos óleos parafínicos reivindicados nesta invenção.

No entanto, não conseguimos formulações com estabilidade aceitável sem o uso de derivados de organossilano do tipo Break-Thru® (principalmente poliéteres de trissiloxano com ou sem adjuvantes) usando este nome comercial já que para o especialista na técnica está claro a quais derivados nos referimos ao mencionado um produto comercial que é representativo de todos eles (que fica mais claro para o especialista na técnica do que um nome confuso que os leve a não encontrar nos catálogos o produto a ser usado).

Os óleos vegetais que podem ser usados são os óleos usuais em agricultura (óleo de rícino, óleo de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de colza etc.), e óleos minerais que podem ser usados são todos aqueles oferecidos pela Exxon® para uso em agricultura, particularmente óleos de nafta ((Solvesso® 100, 150, 200, etc. -ND ("exauridos em naftaleno") ou não) e pentanos, heptanos, etc.

Deve ficar entendido que o catálogo de produtos da Exxon® para aplicação em agricultura na data de depósito desta invenção está incorporado à presente invenção a título de referência.

Também é particularmente surpreendente que as misturas nas quais óleo parafínico está presente em uma concentração de pelo menos 20% (em relação ao óleo solvente total) com outros óleos (em particular do tipo Solvesso® ou óleos vegetais - e misturas dos mesmos) também apresentam estabilidade superior àquela das suspensões oleosas do estado da técnica.

Um composto que observamos ser muito

interessante para prevenir a separação de fases na formulação e na emulsão são os siloxanos organomodificados, do tipo comercial Break-Thru® (por exemplo S 240, S 278).

5 É especialmente surpreendente o fato de esses compostos não estarem descritos como agentes dispersantes ou emulsificantes (que é a função que eles desempenham em nossa invenção antes de ser aplicada no campo), mas como agentes umectantes
10 (isto é, para que as gotas de água se espalhem sobre as folhas e frutos - ou insetos - tratados). As recomendações do fabricante desses silanos organomodificados impede que o especialista na técnica pense em usá-los para produzir uma
15 formulações com propriedades melhoradas de estabilidade (sem separação do óleo), mas exatamente o oposto: o especialista na técnica evitaria o uso dos mesmos com uma finalidade diferente daquela de aumentar o efeito umectante.

20 Os silanos preferidos não estão exclusivamente limitados ao tipo de éter de trissiloxano: o especialista na técnica sabe que modificações que não afetem excessivamente a referida estrutura muito provavelmente também serão
25 adequadas para uso de acordo com a presente invenção. Este princípio de equivalentes químicos aplica-se aos outros coformulantes.

Um teor mínimo de silanos (siloxanos) de acordo com nossa invenção é de 5%, e recomendamos
30 que eles estejam presentes a um teor de 5-40%, de preferência 10-25%.

Com o uso de silanos organomodificados não apenas alcançamos o principal resultado buscado por esta invenção (estabilidade da formulação) mas

também outros problemas importantes tais como atividade biológica e estabilidade do IA.

Podemos entender que a atividade biológica é aumentada devido à grande quantidade de um agente
5 que reduz a tensão superficial da água, no entanto, porquê silanos organomodificados se apresentam como produtos nos quais a estabilidade das sulfonilureias é maior é algo só podemos acreditar que seja devido ao ambiente altamente hidrófobo que
10 eles produzem, porque por algum motivo desconhecido eles impedem a hidrólise de sulfonilureias por meio de algum processo químico.

Descobrimos que formulações com silanos organomodificados apresentam estabilidade
15 semelhante àquela obtida com estabilizantes conhecidos tais como ureia. No entanto, nada impede a combinação de produtos do tipo químico Break-Thru® com ureia para obter simultaneamente um duplo efeito inesperado: um aumento na estabilidade da
20 suspensão e da emulsão, e também em IA por duplo efeito. (Deve ficar entendido em todo este documento que IA pode referir-se a misturas de ingredientes ativos diferentes, não obstante deve ficar entendido que a melhora na estabilidade
25 química do IA refere-se exclusivamente a sulfonilureias, que é precisamente o tipo lábil de IA).

Um outro composto que facilita a estabilidade do produto é um modificador de viscosidade do tipo
30 bentonita.

Embora em princípio seja possível usar qualquer modificador de viscosidade, especificamente todos os equivalentes químicos da bentonita (bentona) [isto é, argilas, sepiolitas,

atapulgitas, zeólitos, talcos, silicatos, silicatos de alumínio etc. e misturas dos mesmos], observamos que aqueles com a estrutura química do produto "Bentone®" (e suas diferentes versões) são os que
5 funcionam melhor (aumentando eficazmente a viscosidade com resultados na estabilidade da emulsão e especialmente na estabilidade da suspensão), o produto com os melhores resultados nessa esfera sendo o Bentone® SD-1.

10 Seu uso em nossa invenção tem como objetivo o aumento da viscosidade.

A quantidade usada vai depender da viscosidade (alta, adequada ou baixa) da formulação de acordo com os outros coformulantes escolhidos de
15 acordo com a invenção.

Ela deve estar na faixa de 0-20%, de preferência 0-5%.

A bentonita já foi descrita em suspensão de sulfonilureias, mas com emulsificantes/agentes
20 dispersantes diferentes daqueles desta invenção, e para modificar a viscosidade em um meio completamente diferente (óleo e coformulantes diferentes).

Como o efeito depende do meio no qual o
25 modificador de viscosidade é usado, não é nem um pouco evidente ou previsível que a bentonita teria um efeito benéfico de impedir que o óleo se separasse em nossa formulação e, além disso, que ajudasse a obter uma suspensão e emulsão
30 satisfatórias.

É ainda menos óbvio que o uso de bentonita seja adequado em óleos parafínicos e com o efeito esperado. Não obstante, o principal efeito para a não separação e a estabilidade dos IAs é dado pelo

derivado de organossilano no meio parafínico.

Por outro lado, verificamos que uma quantidade mais alta de IA não implica necessariamente que a quantidade de bentonita deva ser aumentada, ao contrário daquilo que acreditava o especialista na técnica. Além disso, verificamos que quantidades de bentonita de 2-5% são suficientes para manter a viscosidade adequada para concentrações de IA de 2-50%.

10 Quantidades mais altas de IA (>50%) não resultam em propriedades de formulação - resultados positivos nos testes de FAO - tão bons quanto aqueles objeto desta invenção (teor de IA não maior que 50%, ou de preferência não maior que 30%).

15 Os melhores resultados para a estabilidade da suspensão e da emulsão são obtidos quando o teor de IA é <50%.

Nossa formulação contém necessariamente tensoativos não-iônicos (emulsificantes ou agentes 20 dispersantes) - estes três conceitos são usados intercambiavelmente.

Emulsificantes iônicos podem ser opcionalmente e preferivelmente usados, tais como aqueles descritos nos catálogos de emulsificantes, 25 dispersantes ou umectantes para agricultura.

O emulsificante iônico é de preferência o sal do tipo (mono-, di- ou tri-) alquilbenzeno sulfonato, por exemplo sulfonato de sódio (ou cálcio, ou amônio ou etanolamina) e misturas dos 30 mesmos.

Um nome comercial representativo para o agente iônico é Calsogen® 4814. O teor de agente iônico é 0-20%, de preferência 1-15%, e mais preferivelmente 5-10%.

Os agentes dispersantes/emulsificantes não-iônicos devem estar presentes em uma quantidade de 2-40%, dependendo de o agente iônico mencionado no parágrafo anterior ser usado ou não (se agentes 5 iônicos forem usados, então a quantidade de agente dispersante não-iônico será menor). Distinguimos dois grupos de agentes dispersantes/emulsificantes não-iônicos (NIO-1 e NIO-2).

Grupo NIO-1

10 As sulfonilureias contêm uma percentagem muita pequena (porém tecnicamente significativa) de água de cristalização.

Quando elas são aplicadas no campo, ou mesmo antes, se o meio em que elas forem formuladas 15 favorecer a perda da referida água, os cristais de sulfonilureia têm uma grande tendência de aglomerar, e este constitui um outro problema no estado da técnica. Igualmente, o processo de moagem é industrialmente difícil com o uso de 20 agentes dispersantes do tipo sulfossuccinato (como descrito em patentes referentes a suspensões oleosas).

Ao menos, encontramos grande dificuldade para o produto, uma vez moído, não acabar como cristais 25 aglomerados.

Para resolver este problema parcial, parte do problema geral de formular sulfonilureias em óleo, observamos que a combinação de dois tipos de certos agentes dispersantes (NIO-1.A e NIO-1.B) têm um 30 efeito surpreendente. Esta combinação de atividade especial e surpreendente em suspensões oleosas de sulfonilureia envolve dois tipos diferentes de polímeros:

NIO-1.A: Agentes dispersantes cuja parte

hidrófoba é formada por ácido poli-12-hidroxiesteárico (APHS/EO), e cuja parte hidrófila é formada por óxido de polietileno (representantes dos mesmos sendo o produto comercial Atlox® 4914 ou 5 Hypermer B261 da Uniquema). Atlox 4912 é um agente dispersante do tipo copolímero em blocos A-B-A não-iônico de ácido 12-hidroxiesteárico e polietileno glicol.

Especificamente, agentes dispersantes 10 poliméricos não-iônicos com um HLB entre 4-8, de preferência 5-7.

Embora os agentes dispersantes do tipo mencionado sejam sem sombra de dúvida os melhores, outros tipos similares podem ser usados, 15 especificamente aqueles que correspondem às estruturas dos agentes dispersantes comerciais Hypermer A 109, A394, A409, 4914 ou Hypermer E475, E476, E488 oligoméricos, todos da Uniquema (ICI).

NIO-1. B: Agentes dispersantes do tipo ácido 20 graxo condensado (representantes dos mesmos sendo o produto comercial Atlox® LP-1, ou LP-5, ou LP-6 da Uniquema).

Esses agentes dispersantes (de preferência usados em combinação NIO-1 ANIO-LB de 5:1 a 1:5 e a 25 uma concentração total na formulação de 0,1-10%, de preferência entre 0,1-2%) permite que o processo de moagem seja efetuado sem obstruções nos moinhos de esfera, e que o produto moído permaneça estável por vários dias (pelo menos 3 dias) sem a formação de 30 cristais grandes. Isto representa uma vantagem logística, já que o processo de moagem (e o produto moído) pode ser efetuado dias antes da formulação final.

Nos testes, a substituição desses agentes

dispersantes (a 2%) por sulfossuccinatos na mesma concentração - e no mesmo meio de óleo isoparafínico - mostra que eles são essenciais para uma boa moagem (obtenção e manutenção do tamanho 5 desejado dos cristais).

Grupo NIO-2: O uso de emulsificantes em uma quantidade maior que 10% é necessário para uma boa modalidade desta invenção.

Descobrimos que ácido graxos etoxilados (e/ou 10 propoxilados) (representados por Alkamul® VO/2003) têm propriedades emulsificantes muito boas na produção da emulsão final do óleo em água (que será feita pelo agricultor). Outros emulsificantes típicos usados em agricultura também podem ser 15 usados (álcoois graxos etoxilados/propoxilados, copolímeros em blocos etoxilados/propoxilados, triestirilfenóis etoxilados/propoxilados, óleo de rícino etoxilado etc.).

Favor observar que para obter uma boa emulsão 20 - resolve um problema parcial da invenção - podem ser usados emulsificantes que não sejam álcoois etoxilados. No entanto, verificamos que a atividade biológica será maior se ácidos graxos etoxilados forem usados. Também é possível combinar vários 25 tipos de emulsificantes não-iônicos.

As concentrações preferíveis de emulsificantes não-iônicos são de 5-20%, de preferência 5-15%.

Se não for usado nenhum outro emulsificante 30 (que não seja um agente dispersante) diferente do ácido graxo etoxilado, as proporções recomendadas são de 2-25%, de preferência 5-20%.

As proporções adequadas das combinações e emulsificantes iônicos e não-iônicos (por exemplo,

Calsogen® 4814 e Alkamul VO/2003 - NIO-2) variam de 1:9 a 9:1, de preferência 2:8 a 7:3.

Opcionalmente, e para satisfazer as exigências impostas pela Diretriz 91/414 no Anexo 5 VI (i.e., especificações da FAO em relação a formulações agroquímicas), é conveniente usar um agente antiespumante.

Qualquer tipo de agente antiespumante aprovado para agroquímicos é adequado, seja ele um 10 derivado de silano ou não, a uma concentração de 0,05-5%, de preferência de 0,5-1,5%.

O melhor agente antiespumante que encontramos para essas formulações é do tipo representado pela estrutura química do produto comercial Amersil WS 15 930. Não existem grandes diferenças com o uso de outros agentes antiespumantes.

Outros coformulantes podem ser adicionados se necessário, esta tarefa é óbvia para o especialista na técnica.

20 Por exemplo, um IA que seja sensível à luz deve ser protegido com bloqueadores ou absorvedores de UV; assim como com aditivos para melhorar a penetração (por exemplo, alquil lactamas, etil lactato, tributil citrato), corantes, compostos que 25 reduzem a fototoxicidade ("protetores"), reguladores do pH - por exemplo, ácido acético, ácido cítrico, tampões, agentes antimicrobianos etc. (de acordo com as exigências especiais de cada IA).

30 Observamos que esses tipos de coformulantes não têm efeitos negativos nas propriedades da formulação, portanto qualquer coformulante desse tipo, a menos que haja motivos químicos óbvios para não usá-lo (por exemplo, ele hidrolisa

sulfonilureias com total segurança, causa precipitação indesejável), especialmente quando usado em uma concentração inferior a 5% (como orientação), ele não deve evitado pelo especialista
5 em formulações.

Um coformulante que parece ser útil é o biureto, o qual observamos facilitar a estabilidade das sulfonilureias, que não nada a ver com a incorporação de ureia pura conforme reivindicado em
10 diversas patentes.

Para facilitar a compreensão da invenção e o uso de equivalentes químicos diferentes daqueles especificamente mencionados neste relatório, anexamos como parte integrante da invenção os
15 catálogos de produtos para uso em formulações agroquímicas da Exxon, Uniquema e Clariant em uso em junho de 2007 (ou companhias sobreviventes), com os quais o especialista na técnica não terá qualquer problema para reproduzir a invenção, se
20 necessário, com outros agentes dispersantes, tensoativos, emulsificantes, óleos etc.

Da mesma forma, a suspensão oleosa descrita na presente invenção pode ser usada em combinação com formulações de microcápsulas, especificamente
25 aquelas descritas pelos mesmos inventores nos pedidos para as patentes europeias EP 6024299, EP 6006748 e PCT/EP07/002809, e aqui incorporadas a título de referência para a combinação desta invenção com microcápsulas.

30 A maneira de incorporar microcápsulas às suspensões oleosas descritas nesta invenção é simples: simplesmente misturar as mesmas na concentração desejada com leve agitação em um reator (agitador do tipo âncora).

Se for necessário combinar diversas fases, recomendamos o uso de emulsificantes, como explicado no documento PCT/EP07/002809.

De preferência a formulação de microcápsulas 5 terá uma fase aquosa contínua e os emulsificantes necessários para emulsificar a fase aquosa no óleo (aqueles tipicamente usados em agricultura).

Se a formulação for uma formulação de microcápsulas de fase reversa (por exemplo, 10 glifosato microencapsulado), a misturação é ainda mais simples, sendo altamente recomendado que as duas fases oleosas (a fase da formulação de microcápsulas e a fase da presente invenção) sejam miscíveis, ou pelo menos que elas sejam miscíveis 15 na presença de emulsificantes adequados.

Exemplo 1

Tentamos resumir algumas das experiência na longa série de combinações que testamos na tabela a seguir, onde indicamos os ingredientes assim como 20 os resultados para as propriedades de estabilidade da suspensão, da emulsão feita pelo agricultor, da estabilidade dos IAs e da atividade biológica.

Uma discussão dos resultados, e as conclusões decorrentes dos referidos resultados foram 25 mencionadas acima na descrição.

O tipo de composto está indicado em cada linha.

Os exemplos foram feitos com os produtos preferidos mencionados acima, especificamente o 30 óleo parafínico Isopar® M, os agentes dispersantes Calsogen CA (fenilsulfonato de cálcio, emulsificante iônico), Atlox®4912 (derivado do ácido 12-hidroxiesteárico, emulsificante do tipo NIO-A.1), Silanos Break-Thru® S240 (silano

organomodificado) Alkamul VO/2003 (ácido graxo etoxilado, emulsificante do tipo NIO-A.2), Amersil® (agente antiespumante), Bentone® (modificador de viscosidade) em pó e Isopar® M (óleo de base).

5 Um processo possível (o mais preferido) consiste em misturar os ingredientes menos o modificador de viscosidade e triturar todos juntos, e dispersar o modificador de viscosidade no final do processo de trituração.

10 Devemos salientar que para obter um processo de trituração adequado a presença de agentes dispersantes não-iônicos NIO-A.1 e NIO-A.2 é bastante recomendada para evitar a aglomeração dos cristais (observamos que a combinação de agentes
15 dispersantes do tipo ácido 12-hidroxiesteárico modificado, junto com silanos organomodificados é surpreendentemente eficaz para evitar problemas de aglomeração primária durante a trituração e também a longo prazo).

20 Não obstante, o IA (ou IAs) pode ser triturado na presença do óleo de base (ou de uma mistura de óleos de base) e agentes dispersantes e/ou emulsificantes (por exemplo, Atlox® 4912 e Alkamul® VO/2003); e adição dos coformulantes
25 restantes ao resto da formulação depois da trituração.

A trituração deve de preferência produzir cristais menores que 5 µm. Observamos que a melhor estabilidade é obtida com cristais com um tamanho
30 de 1-3 µm, de preferência quando a média é de aproximadamente 2 µm. Este tamanho é facilmente obtido com o uso de todos os coformulantes da invenção juntos, e quase impossível industrialmente (sem aumentar a temperatura e a degradação dos IAs)

de acordo com os processos do estado da técnica.

Incorporamos a título de referência os catálogos correspondentes aos produtos que podem ser usados como coformulantes de acordo com nossa
5 invenção, todos das companhias Uniquema, Clariant (ou companhias que adquiriram os referidos produtos catalogados) bem como os documentos de pedido para patente EP 6024299, EP 6006748 e PCT/EP07/002809, com referência especial a este último documento,
10 que explica detalhadamente como incorporar uma suspensão de microcápsulas (seja de fase normal ou de fase reversa) a uma suspensão oleosa (naquele caso para microcápsulas, aqui para sulfonilureias).

Estabilidade do ingrediente ativo refere-se à
15 decomposição do ingrediente ativo em um teste em um forno a 35° por 15 dias em relação ao teor inicial da formulação recém-preparada.

Atividade biológica refere-se à atividade herbicida de acordo com testes básicos para cada
20 sulfonilureia.

Sementes de *Sorgum halepense* foram usadas para verificar a atividade herbicida em comparação à atividade em sementes de *Zea mais*, o tratamento sendo sido efetuado quando pelo menos as 3
25 primeiras folhas já haviam se formado.

Em uma estufa, foram usados 200 m² com cada espécie, e elas foram tratadas com cada produto em sua dose mínima recomendada segundo o e-Pesticide Manual of the BCPC - por exemplo, no caso de
30 nicosulfuron a 35 g/Ha-), a Tabela 1 mostrando os resultados comparativos (em estabilidade da formulação: suspensão sem separação do óleo depois de 15 dias +++; 0:2-0:5 mL ++; 0:5-1 mL como + e > 1 mL como -; em estabilidade da emulsão os

resultados são resultados depois de 24 horas).

Tabela 1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Nicosulfuron	4.82	21.90	4.80	4.80	4.80	21.90	-	4.82	4.82	21.90	-
Tribenuron	-	-	-	-	-	-	10.90	-	-	-	-
Metsulfuron	-	-	-	-	-	-	11.00	-	-	-	3.30
Fluroxipir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.00
Lambda	-	-	-	-	-	-	-	-	10.00	-	-
-									0		
cihalotrina											
Tebuconazole	-	-	-	-	-	-	-	10.00	5.00	-	-
ácido hidroxiesteárico	0.12	0.57	0.12	0.12	0.12	0.57	0.57	2.50	2.50	0.57	0.00
etoxilado											
ácido graxo condensado	0.35	1.67	0.35	0.35	0.35	1.67	1.67	7.33	7.33	1.67	0.00
poliéter de triisiloxano	19.58	14.20	19.58	19.58	19.58	-	14.20	10.00	10.00	-	19.00
sal de dodecibenzeno sulfonato	4.00	7.00	4.00	4.00	4.00	7.00	7.00	0.00	0.00	7.00	10.00
álcool graxo 18C	10.00	7.00	10.00	10.00	10.00	7.00	7.00	35.00	35.00	7.00	10.00
etoxilado											
agente antiespumante à base de silicobentonita em pó	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.05	0.05	0.38	0.00
óleo parafínico	57.05	44.20	55.00	55.00	25.00	-	44.20	10.00	10.00	44.20	26.70
dióctil sulfosuccinato	-	-	-	-	-	12.13	-	-	-	14.20	-
Solvens 200	-	-	-	-	-	44.20	-	10.00	5.00	-	-
óleo de girassol	-	-	-	-	30.00	-	-	10.00	5.00	-	-

ol	-	-	-	2.07	2.07	2.07	-	-	-	-	-
ureia	-	-	2.07	-	-	-	-	-	5.00	-	-
biuret	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
estabi	+++	+++	+++	+++	+	-	+++	++	+	-	++
lidade											
da											
formul											
ação											
estabi	+++	+++	+++	+++	++	-	+++	++	+	-	+
lidade											
da											
emulsã											
o											
estabi	2.8	1.7	1.4	1.6	2.0	4.9	3.4/ 2.9	1.3	0.7	4.9	3.4
lidade											
do IA											
(%											
degrad											
ada)											
ativid	96	97	99	99	96	78	99	94	99	73	100
ade											
biólg											
ica											
herbic											
ida											

A Figura 1 mostra a ausência de separação de fases na formulação B do Exemplo 1 (GAT) versus a separação de fases na formulação comercial Motivell® (nicosulfuron em suspensão oleosa) comercializada pela BASF (Lote 161106-113 adquirido na Alemanha em junho de 2007) depois de 15 de repouso e depois de 8 dias a 54°C. Isto indica que uma grande percentagem das embalagens dessa formulação, que é bem representativa do estado da técnica, apresenta separação de fases antes de ser usada pelo agricultor, requerendo assim agitação vigorosa para poder ser manipulada corretamente, conforme indicado no rótulo pelas palavras "vor Gebrauch heftig schütteln" (agitar bem antes de usar).

Para entender perfeitamente as reivindicações referentes às sulfonilureias específicas, deve ficar entendido que o nome comum de uma delas inclui todos os derivados herbicidas da mesma, especialmente éteres ou ésteres alquílicos (normalmente "etílico" ou "metílico") e sais dos

mesmos. Por exemplo, quando reivindicamos tribenuron, o leitor deve entender que "tribenuron-metil" também está sendo reivindicado. Devemos salientar que em muitos documentos as
5 sulfonilureias são indicadas por seu nome "incompleto" (metsulfuron no lugar de metsulfuron-metil).

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação agroquímica na forma de uma suspensão oleosa CARACTERIZADA por conter como elementos essenciais da formulação (percentagens em peso em relação ao peso total da formulação):

a) pelo menos um herbicida do tipo sulfonilureia a uma concentração de 0,5-50%, de preferência de 2-30%;

b) pelo menos um óleo mineral parafínico a uma Concentração de 10-75%, de preferência sem a presença de qualquer outro óleo mineral ou vegetal na formulação e a concentração do óleo mineral parafínico sendo 40-60%;

c) poliéteres de trissiloxano a uma concentração de 5-40%, de preferência de 10-25%; com a presença de outros coformulantes até atingir 100% em peso da formulação.

2. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de o herbicida ou herbicidas mencionados na reivindicação 1 a) serem escolhidos de: amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametosulfuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, iodosulfuron, mesosulfuron, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, trifloxisulfuron, triflusulfuron, tritosulfuron; assim como derivados herbicidas ativos (tais como éteres ou ésteres de metílico, etílico ou alquílicos, de preferência éteres de metílico e/ou etílicos)

e sais dos mesmos.

3. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de haver pelo menos um ingrediente ativo agroquímico além da sulfonilureia (ou mistura de sulfonilureias) mencionada na reivindicação 1 a) o referido agroquímico sendo escolhido do grupo de herbicidas, inseticidas, fungicidas, hormônios de plantas, produtos semioquímicos (especificamente feromônios de confusão adequados para pragas de culturas de modo que a sulfonilureia mencionada acima seja adequada e usada) e antibióticos.

4. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADA pelo fato de combinar: a) pelo menos duas sulfonilureias;

b) qualquer sulfonilureia com um dos seguintes produtos agroquímicos: fluroxypyr, diflufenicano, lactofeno, mesotriona, sulcotriona, flurocloridona, metazaclor, clomazona (ou uma mistura de clomazona com metazaclor), piretróides (de preferência alfa-cipermetrina, lambda-cihalotrina, permetrina, resmetrina, aletrina), fungicidas à base de triazol (de preferência tebuconazol, propiconazol, triadimenol), glifosato (na forma de sal ou mais preferivelmente como um ácido), glufosfinato (na forma de sal ou mais preferencialmente como um ácido);

c) misturas de sulfonilureias de acordo com o item 4 a) combinadas com agroquímicos de acordo com o item 4 b).

5. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de que as pelo menos duas sulfonilureias serem selecionadas a partir de metsulfuron com

tribenuron, metsulfuron com tifensulfuron, nicosulfuron com rimsulfuron.

6. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de um agente dispersante não-iônico escolhido como um dos coformulantes ser um copolímero em bloco do tipo A-B-A de ácido 12-hidroxiesteárico e polietileno glicol a uma concentração de 0,1-10%, de preferência 0,1-2%.

7. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de um agente dispersante não-iônico escolhido como um dos coformulantes ser do tipo ácido graxo condensado a uma concentração de 0,1-10%, de preferência 0,1-2%.

8. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de ter dois tipos de agentes dispersantes não-iônicos, um do tipo copolímero não-iônicos em bloco A-B-A de ácido 12-hidroxiesteárico com polietileno glicol e um outro agente dispersante do tipo ácido graxo condensado, a uma concentração total dos dois tipos de agentes dispersantes de 0,1-10%, de preferência 0,1-2%.

9. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de um dos coformulantes ser escolhido como um emulsionante iônico do tipo alquilbenzeno sulfonato (seja de sais de cálcio, sódio, etanolamina ou de outros sais possíveis), de preferência dodecilbenzeno sulfonato de cálcio, a uma concentração de 2-15%, de preferência 3-8%.

10. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de um emulsionante não-iônico

escolhido como um dos coformulantes ser do tipo ácido graxo etoxilado a uma concentração de 2-25%, de preferência 5-20%.

11. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de um modificador de viscosidade escolhido como um dos coformulantes ser do grupo da bentonita, a uma concentração de 0,1-20%, de preferência 0,1-5%.

12. Formulação agroquímica de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo fato de conter:

a) um ingrediente ativo ou uma mistura de ingredientes ativos a uma concentração de 0,5-50%, de preferência 0,5-30%;

b) óleo mineral parafínico a uma concentração de 30-75%, de preferência 40-60%;

c) poliéter de trisiloxano a uma concentração de 5-40%, de preferência 10-25%;

d) agentes dispersantes não-iônicos do tipo copolímero em blocos A-B-A de ácido 12-hidroxiesteárico com polietileno glicol a uma concentração de 0,1-10%, de preferência 0,1-2%;

e) agentes de dispersão não-iônicos do tipo ácido graxo condensado a uma concentração de 0,1-10%, de preferência 0,1-2%;

f) emulsionante não-iônico do tipo de álcool graxo etoxilado a uma concentração de 2-25%, de preferência 5-20%;

g) emulsionante não-iônico do tipo alquilbenzeno sulfonato, de preferência dodecilbenzeno sulfonato de cálcio ou sódio ou etanolamina a uma concentração de 2-15%, de preferência 3-8%;

h) modificadores da viscosidade do tipo bentonita a uma concentração de 0,1-20%, mais preferivelmente 0,1-5%;

i) opcionalmente biureto a uma concentração de 0,1-5%;

j) opcionalmente, outros coformulantes para controlar o pH, proteger da luz, agentes antimicrobianos, penetradores, redutores da fitotoxicidade, marcadores, corantes e outras funções recomendadas para a referida formulação específica.

13. Formulação agroquímica de acordo com as reivindicações 1 ou 12, CARACTERIZADA pelo fato de conter uma mistura de óleos de base formada por pelo menos:

i) 10% de óleo mineral parafínico;

ii) 0-60% de óleo mineral aromático, de preferência do tipo nafta;

iii) 0-60% de óleo vegetal, de preferência óleo de linhaça, de milho, de coco, de colza, de girassol ou qualquer outro óleo vegetal industrial;

onde a quantidade total dos óleos de base constitui de 30-75%, de preferência 40-60%.

14. Formulação agroquímica de acordo com as reivindicações 1 ou 12, CARACTERIZADA pelo fato de conter ainda pelo menos um ingrediente ativo agroquímico microencapsulado (seja ele sulfonilureia ou não).

15. Processo de preparação de uma formulação de acordo com as reivindicações 1 ou 12, CARACTERIZADO pelo fato de compreender as etapas de:

i) misturar o óleo de base de acordo com a reivindicação 12 b) (ou uma combinação de óleos de base de acordo com a reivindicação 13) em conjunto com o ingrediente ativos de acordo com a reivindicação 12 a) e com os agentes dispersantes mencionados na reivindicação 12 d) e e) assim como com o silano

organomodificado da reivindicação 12 c);

ii) moer até obter um tamanho de partículas $< 5 \mu\text{m}$, de preferência $< 2 \mu\text{m}$;

iii) adicionar com agitação, os tipos restantes dos compostos mencionados na reivindicação 12, se necessário.

16. Uso de formulação conforme definida na reivindicação 1 ou 12, CARACTERIZADO por controlar pragas e/ou doenças e/ou para aumentar o rendimento das culturas em atividades agrícolas.

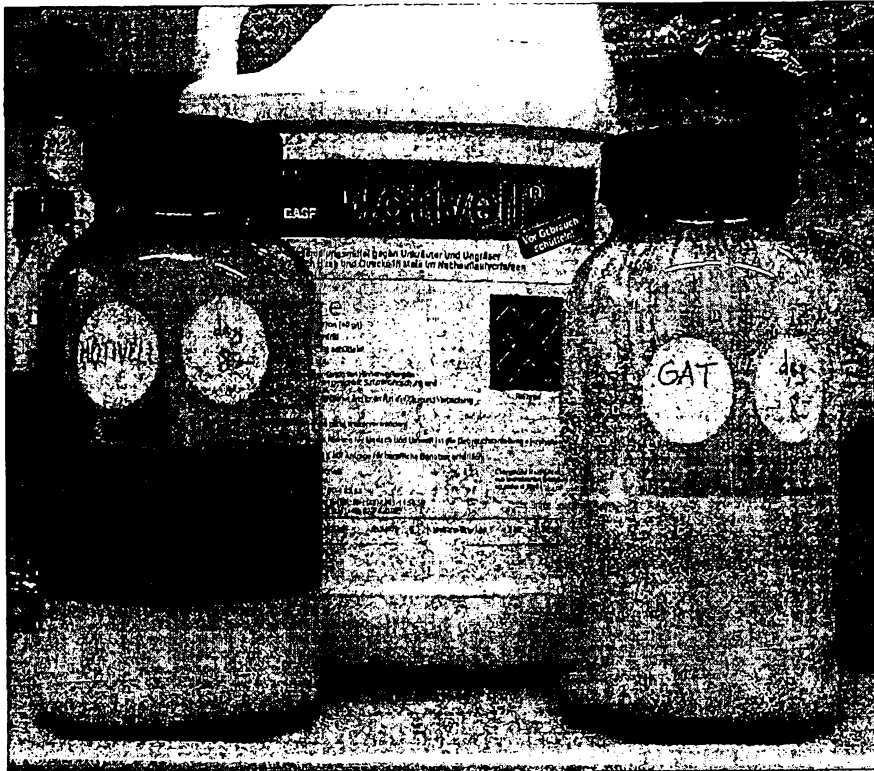


FIGURA 1