



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

(21) PI 0716875-6 A2



(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 30/08/2007

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

(51) Int.Cl.:

A01N 25/00

A01N 25/02

A01N 25/04

(54) Título: FORMULAÇÕES DE EMULSÃO DE PICKERING

(30) Prioridade Unionista: 06/09/2006 US 60/824,641

(73) Titular(es): Syngenta Participations AG

(72) Inventor(es): Jeffrey Fowler

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007077168 de 30/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/030749de 13/03/2008

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções sequenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções sequenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção sequencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções sequenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**FORMULAÇÕES DE EMULSÃO DE PICKERING**".

A presente invenção refere-se a emulsões aquosas de pesticida e a métodos de utilização das ditas emulsões para o combate de pragas ou como reguladores do crescimento vegetal. Em particular, a presente invenção relaciona-se a emulsões óleo em água, estabilizadas por sólidos compreendendo uma fase aquosa contínua, um sólido coloidal, e uma fase dispersa em óleo compreendendo pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald e pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo, em que pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo possa ser um sólido coloidal.

Antecedentes da Invenção

Agentes de proteção à cultura muitas vezes são administrados na forma de sistemas aquosos. Formulações à base de água são obtidas através da dissolução, emulsificação e/ou suspensão de substâncias técnicas pesticidas em água. O uso eficiente de sistemas aquosos com certos agentes de proteção à cultura, no entanto, pode ser restrito devido à sua baixa solubilidade em água. Sistemas aquosos contendo líquido, essencialmente substâncias técnicas pesticidas insolúveis em água, podem ser formulados como emulsões ou formulações de suspoemulsões compreendendo tensoativos poliméricos de baixo peso molecular, isolados ou em mistura. No entanto, estes tipos de formulação podem sofrer de uma gama de problemas incluindo a coalescência de gotícula seguida pela separação de fase sob influência de variações de temperatura ou devido à presença de altas concentrações eletrolíticas na formulação ou no meio usado para diluir a formulação antes da aplicação por pulverização. A presença de uma fase óleo emulsificada aumenta o risco de fracasso da formulação devido à instabilidade intrínseca de emulsões óleo-em-água. Devido à relativamente complexa cadeia de abastecimento de agentes de proteção à cultura, as formulações podem ser armazenadas durante períodos longos e podem ser submetidas durante o armazenamento e transporte a variações de temperatura extremas, alta pressão e padrões de vibração repetitivos que podem aumentar a chance de falha.

Muitas vezes pode ser desejável combinar agroquímicos diferentes para prover uma formulação única tirando partido das propriedades adicionais de cada um dos agroquímicos em separado e opcionalmente um adjuvante ou combinação de adjuvantes que forneça desempenho biológico
5 ótimo. Na prática comercial muitas vezes é desejado minimizar os custos de armazenamento e transporte usando uma formulação na qual a concentração do agroquímico ativo(s) na formulação seja tão alta quanto for praticável, e na qual quaisquer adjuvantes desejados sejam "incorporados" à formulação ao invés de ser separadamente misturados no tanque. Quanto maior a
10 concentração do agroquímico ativo(s), no entanto, maior é a probabilidade de que a estabilidade da formulação possa ser perturbada e um ou vários componentes filtrados.

Em geral, a separação de um componente de uma formulação agroquímica é altamente indesejável, particularmente quando a formulação é
15 vendida em recipientes a granel. Nestas circunstâncias é difícil rehomogeneizar a formulação e alcançar a distribuição dos componentes na diluição e pulverização. Além disso, a formulação deve ser estável no que refere-se ao armazenamento durante períodos prolongados tanto em climas quentes como em frios. Esses fatores apresentam terríveis problemas para o
20 formulador. Os problemas podem ser ainda mais exacerbados se a formulação contiver um eletrólito agroquímico solúvel em água e um segundo sistema agroquímico que seja essencialmente insolúvel em água.

A fim de realizar a dispersão estável de um líquido em outro, as emulsões, no sentido tradicional, requerem a adição de uma substância de
25 interface ativa (emulsificador). Emulsificadores têm uma estrutura molecular anfifílica, composta de uma porção molecular polar (hidrofílica) e uma não-polar (lipofílica), que são espacialmente separadas uma da outra. Em emulsões simples, gotículas de uma fase extremamente bem dispersas, rodeadas de uma cobertura de emulsificador (gotículas de água em emulsões A/O
30 ou vesículas de lipídio em emulsões O/A) estão presentes na segunda fase. Os emulsificadores reduzem a tensão interfacial entre as fases posicionando-se na interface entre os dois líquidos. No limite de fase, eles formam fil-

mes interfaciais óleo/água, que previnem a coalescência irreversível das gotículas. As emulsões são frequentemente estabilizadas através do uso de misturas emulsificadoras.

5 No início dos anos 1900, Pickering preparou emulsões de parafina/água que foram estabilizadas simplesmente pela adição de vários sólidos coloidais, tais como sulfato básico de cobre, sulfato básico de ferro ou outros sulfatos metálicos. Esse tipo de emulsão, portanto, também é referido como uma emulsão de Pickering. Para este tipo de emulsão, Pickering postulou as seguintes condições:

10 (1) As partículas sólidas somente são adequadas para a estabilização se forem significativamente menores do que as gotículas da fase interior e não tiverem uma tendência de formar aglomerados.

(2) Uma propriedade importante de um sólido coloidal para estabilização de emulsão é também a sua molhabilidade. A fim de estabilizar
15 uma emulsão O/A, o sólido coloidal, por exemplo, tem de ser mais facilmente molhável pela água do que pelo óleo.

As formas originais de emulsões de Pickering surgiram inicialmente como efeitos secundários indesejados em uma faixa de processos industriais, tais como, por exemplo, na recuperação secundária de óleo, extração de betume a partir de areia betuminosa e outros processos de separação envolvendo dois líquidos imiscíveis e partículas sólidas perfeitamente dispersas. Essas são geralmente emulsões A/O que são estabilizadas por sólidos minerais. Consequentemente, a investigação de sistemas correspondentes, tais como, por exemplo, os sistemas óleo/água/fuligem ou óleo/água/pó de ardósia foi inicialmente o foco da atividade de pesquisa.
25

Os experimentos básicos mostraram que uma característica de uma emulsão de Pickering é que as partículas sólidas são arranjadas na interface entre duas fases líquidas onde formam, por assim dizer, uma barreira mecânica contra a coalescência das gotículas líquidas.

30 Emulsões de Pickering são encontradas em vários processos naturais e industriais, tais como recuperação de óleo cru, separação de óleo, preparação cosmética, e tratamento de águas residuais.

As vantagens de formular composições pesticidas como uma emulsão de Pickering incluem:

5 1. Estabilidade da emulsão à coalescência ao longo de uma larga faixa de temperaturas de armazenamento, por exemplo, a partir do ponto de congelamento (e, muitas vezes, até mesmo estável através de ciclos de congelamento-descongelamento) até pelo menos 50°C e 80°C normalmente ou maior.

10 2. Simplicidade na medida em que uma mistura de 2 ou mais emulsificadores selecionados a partir de 1000 ou mais tensoativos comercialmente disponíveis, as emulsões de Pickering são formadas normalmente somente de 1, mas ocasionalmente de 2 sólidos coloidais selecionados a partir do número limitado de opções comercialmente factíveis.

15 3. A estabilidade da emulsão à coalescência ao longo de uma larga faixa de pH e condições eletrolíticas, incluindo onde a alta concentração eletrolítica pode ser devida a um dos ingredientes ativos, por exemplo, emulsões de Pickering tipicamente não coalescem ou exibem qualquer separação de óleo quando diluídas em fertilizantes nitrogenados simples ou complexos (por exemplo, mistura de enxofre).

20 4. As emulsões de Pickering podem formar sedimento lentamente mediante diluição, tais como muitas outras formulações, mas ressuspendem com extrema facilidade e são, por isso, mais adequadas quando deixadas, por exemplo, em um tanque de pulverização durante a noite sem agitação.

25 Uma desvantagem de emulsões de Pickering é que podem ser suscetíveis à maturação de Ostwald, pela qual a difusão através da fase contínua e entre as gotículas da fase dispersa pode levar a um aumento na mediana do diâmetro da gotícula ao longo do tempo. Este aumento no diâmetro da gotícula aumenta a taxa de separação da fase dispersa orientada pelas diferenças de densidade - sedimentação ou formação de nata devido à
30 flutuabilidade. Em última análise, essa maturação pode tornar o produto impróprio para o uso, por exemplo, porque ela exige re-homogeneização, ou porque as gotículas são grossas demais para permanecer dispersas no tan-

que de pulverização antes da aplicação no alvo, ou porque as gotículas são demasiado grandes para ainda fornecer a distribuição do ingrediente ativo quando aplicadas no alvo. Um objetivo da presente invenção é superar as limitações das emulsões de Pickering, enquanto compreendendo seus benefícios para ingredientes pesticidamente ativos.

Sumário da Invenção

Há agora entendimento de composições pesticidas e/ou reguladoras do crescimento vegetal compreendendo emulsões aquosas pesticidas e de métodos de utilização das ditas emulsões para combater pragas ou como reguladores do crescimento vegetal. Em particular, a presente invenção relaciona-se a emulsões óleo-em-água, estabilizadas por sólido coloidal compreendendo um sólido coloidal e uma fase de emulsão dispersa compreendendo um inibidor de maturação de Ostwald e pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo que é por si próprio um líquido oleoso, compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido, entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa.

Um método para o uso das composições da invenção é fornecido para produção do efeito pesticida, tal como um efeito herbicida, em um vegetal, através da diluição das emulsões, se necessário, em um volume adequado de água e aplicação de uma quantidade pesticidamente eficaz da composição, por exemplo, através da pulverização, em um local, tal como solo ou folhagem, ou por materiais de incorporação ou de revestimento, tais como materiais de construção ou para o tratamento de peles, por exemplo, em processo de curtimento do couro.

Estes e outros benefícios serão evidenciados na descrição detalhada a seguir.

Descrição Detalhada da Invenção

As composições de emulsões pesticidas líquidas da presente invenção compreendem

(a) uma fase contínua aquosa;

(b) pelo menos um sólido coloidal; e

(c) uma fase de emulsão óleo dispersa compreendendo

(i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido, entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

(ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio sirva como fase óleo.

No caso em que mais de um ingrediente pesticidamente ativo insolúvel em água esteja presente nas composições da presente invenção, entende-se que cada ingrediente pesticidamente ativo insolúvel em água, independentemente, é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido, entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa.

O composto pesticidamente ativo pode ser qualquer conhecido na técnica. O termo "pesticidamente ativo" refere-se a produtos químicos e composições biológicas, tais como aqueles descritos neste pedido, que são eficazes em exterminar, prevenir, ou controlar o crescimento de pragas indesejáveis, tais como, plantas, insetos, camundongos, micro-organismos, algas, fungos, bactérias, e similares. O termo também pode aplicar-se a compostos que controlam o crescimento vegetal de uma maneira desejada (por exemplo, regulador de crescimento), a um composto que mimetiza a resposta de resistência sistêmica natural ativada encontrada em espécies vegetais (por exemplo, ativador vegetal) ou a um composto que reduza a resposta fitotóxica a um herbicida (por exemplo, protetor). Os ingredientes pesticidamente ativos estão presentes independentemente em uma quantidade que é biologicamente eficaz quando a composição é diluída, se necessário, em um volume adequado de veículo líquido, por exemplo, água, e aplicado no alvo

desejado, por exemplo, a folhagem de uma planta ou em um local das mesmas ou materiais incorporados ou para cobertura, tais como materiais de construção ou usados para o tratamento de peles, por exemplo, em processo de curtimento do couro.

5 Uma emulsão orgânica contendo um pesticida essencialmente insolúvel em água ou regulador de crescimento vegetal é dispersa na fase aquosa, às vezes mencionada neste pedido concisamente como um ingrediente ativo "insolúvel em água" mesmo se ele tiver solubilidade em água mensurável. Esse ingrediente ativo preferencialmente tem uma solubilidade
10 em água a 20°C não maior do que aproximadamente 5000 mg/l como medido no pH da fase aquosa da composição pesticida. Será evidente para um versado na técnica que a solubilidade em água de alguns ingredientes ativos depende do pH se tiver uma funcionalidade ácida ou básica titulável; ácidos, especificamente, são mais solúveis acima do seu pKa e as bases são mais
15 solúveis abaixo do seu pKb. Dessa forma, os ácidos podem ser tornados insolúveis em água para os objetivos da presente discussão se a fase aquosa for mantida em um pH próximo ou abaixo do seu pKa, mesmo se puderem ser mais solúveis do que aproximadamente 5000 mg/l em um pH mais alto. Os ingredientes ativos insolúveis em água especialmente preferenciais
20 úteis na presente invenção têm uma solubilidade na fase aquosa a 20 °C não maior do que aproximadamente 2000 mg/l. Em certas circunstâncias, como descrito abaixo, o ingrediente ativo insolúvel em água pode, por si próprio, servir como o sólido coloidal, caso em que a solubilidade do ingrediente ativo deve estar abaixo de aproximadamente 100 mg/l em ambas as
25 fases, aquosa e dispersa. Dependendo da natureza do inibidor de maturação de Ostwald e/ou do solvente orgânico, se presente, na formulação, as emulsões de Pickering estáveis podem ainda ser formadas de ingredientes pesticidamente ativos que têm uma solubilidade maior do que 5000 mg/L.

 O ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em
30 água ou uma mistura de ingredientes pesticidamente ativos é/são líquidos à temperatura ambiente ou podem ser liquefeitos pelo calor, ou podem ser dissolvidos em um solvente adequado, ou podem ser dispersos como sólidos.

dos em um líquido adequado imiscível em água, ou podem ser adsorvidos à interface líquido-líquido como um sólido coloidal, e é/são essencialmente insolúveis em água.

Em uma modalidade da invenção, a fase óleo compreende um
5 líquido com hidrofobicidade intermediária essencialmente para que não se dissolva ou fique miscível com água e não seja tão hidrofóbico que os sólidos coloidais sejam incapazes de contatar eficientemente tanto com as fases óleo como água, e assim permanecer na interface. Preferencialmente, a fase
10 óleo tem um coeficiente de partição octanol-água (ou log P) acima de 1 e abaixo de 7, preferencialmente abaixo de 5.

Em uma modalidade, as gotículas de óleo têm um diâmetro mediano ponderado pelo volume como medido por dispersão luminosa dinâmica de 100 microns ou menos.

No caso em que o ingrediente ativo pesticidamente ativo essen-
15 cialmente insolúvel em água seja um líquido de alta viscosidade ou um sólido, solventes podem ser usados para dissolver o ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água e formar um líquido de baixa viscosidade.

O solvente deve ser essencialmente imiscível com água e a afi-
20 nidade do solvente pelo ingrediente pesticidamente ativo presente na fase óleo dispersa deve ser tal que essencialmente todo o ingrediente pesticidamente ativo esteja particionado na fase óleo e essencialmente nenhum esteja particionado na fase aquosa. Um versado na técnica será facilmente capaz de determinar se um determinado solvente orgânico satisfaz esse se-
25 gundo critério para o ingrediente pesticidamente ativo em questão seguindo qualquer procedimento padrão de ensaio para determinar a partição de um composto (neste caso, o ingrediente pesticidamente ativo solúvel em óleo ou miscível ou disperso em óleo) entre água e o solvente orgânico.

Por exemplo, tal procedimento de ensaio compreende as seguin-
30 tes etapas.

1. Uma solução do ingrediente pesticidamente ativo solúvel ou miscível em óleo é preparada no solvente orgânico a uma concentração tão

alta quanto possível;

2. Uma alíquota de 10 g dessa solução é adicionada a 90 g de água em uma garrafa de vidro, que é agitada em um agitador mecânico durante 4 horas à temperatura ambiente;

5 3. Os conteúdos da garrafa de vidro são submetidos à separação de fase por 4 dias;

 4. As subamostras resultantes das fases óleo e água são tomadas e analisadas por HPLC para determinar as concentrações C_O e C_A nas fases óleo e água, respectivamente. A sub-amostra da fase água é preferencialmente centrifugada antes da análise para remoção de traços de solvente orgânico; e

10

 5. Um coeficiente de partição, análogo ao coeficiente de partição octanol-água P, é calculado como C_O/C_A . O coeficiente de partição é convenientemente expresso como um logaritmo.

15 Em alguns casos a concentração de ingrediente pesticidamente ativo na fase água estará abaixo do limite de detecção do método HPLC. Em outros casos, os traços de solvente orgânico são encontrados na fase água, mesmo após a centrifugação, para que a concentração aparente de ingrediente pesticidamente ativo disperso em óleo ou miscível ou solúvel em óleo observado na fase água seja incorretamente alta. Em tais casos, um valor

20

publicado para a solubilidade em água do ingrediente pesticidamente ativo disperso em óleo ou miscível ou solúvel em óleo em questão pode ser usado no lugar de C_A para o cálculo do coeficiente de partição.

 O solvente orgânico é selecionado tal que o ingrediente pesticidamente ativo possua um coeficiente de partição tal que o $\log (C_O/C_A)$ seja

25

aproximadamente 2 ou maior, preferencialmente e aproximadamente 3 ou maior. Preferencialmente, o ingrediente pesticidamente ativo é solúvel no solvente orgânico pelo menos aproximadamente 5% em peso, mais preferencialmente pelo menos aproximadamente 10% em peso e o mais preferencialmente pelo menos aproximadamente 15% em peso. Geralmente, sol-

30

ventes orgânicos que têm uma solubilidade mais alta do ingrediente pesticidamente ativo nele são mais convenientes, contanto que o solvente orgânico

seja essencialmente imiscível com a água, isto é, o(s) solvente(s) orgânico(s) permanece(m) como uma fase líquida separada da fase aquosa a 20°C quando misturados em proporções entre aproximadamente 1:100 até aproximadamente 100:1.

5 Solventes orgânicos úteis em composições da presente invenção preferencialmente têm um ponto de combustão acima de aproximadamente 35°C, mais preferencialmente acima de aproximadamente 90°C, e preferencialmente não são antagônicos à eficácia biológica de algum dos ingredientes pesticidamente ativos da composição. Exemplos de solventes
10 adequados ao uso na presente invenção incluem solventes derivados de petróleo, tais como óleos minerais, solventes aromáticos e parafina. Solventes aromáticos naftalênicos, tais como Aromatic 100, Aromatic 150 ou Aromatic 200, comercialmente disponíveis na Exxon Mobil Chemical of Houston, Tex. ou Sure Sol 225, comercialmente disponível na Koch Specialty Chemical Co. of Houston, Tex.; e acetato de alquila com alta solvência, tal como
15 Exxate® 1000, também disponível na Exxon Mobil Chemical. Solventes aromáticos úteis incluem benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, naftaleno, bis-(α -metilbenzil)-xileno, fenilxileno e combinações dos mesmos. Outros solventes úteis incluem solventes aromáticos substituídos,
20 tais como clorobenzeno ou ortodichlorobenzeno. Solventes adequados adicionais para preparação da fase óleo incluem alquilcetonas, ésteres de metila dos ácidos graxos obtidos de gorduras e óleos, tais como oleato de metila, n-octanol, alquilfosfatos, tais como fosfato de tri-n-butila ou fosfato de tri-2-etil-hexila, alquilamidas de ácido graxo, tais como Agnique KE3658 disponível em Cognis of Cincinnati, Ohio ou Hallcomid M-8-10 disponível em Stepan
25 Chemical of Northfield IL.

Ingredientes pesticidamente ativos insolúveis em água podem, por si próprios, compreender a fase óleo, podem ser solubilizados em um solvente hidrofóbico para formar a fase óleo, podem formar o sólido coloidal
30 e/ou podem estar dispersos na fase óleo. Dependendo do solvente selecionado, um ingrediente ativo pode ser solubilizado ou disperso na fase óleo, ou adsorvido à interface entre as fases óleo e aquosa da presente invenção.

Ingredientes pesticidamente ativos essencialmente insolúveis em água e que tenham solubilidade na fase aquosa a 20°C preferencialmente não maior do que aproximadamente 5000 mg/L, mais preferencialmente não maior do que aproximadamente 2000 mg/L, e incluindo reguladores de crescimento vegetal, herbicidas, herbicidas protetores, inseticidas e fungicidas, adequados para o uso na presente invenção incluem:

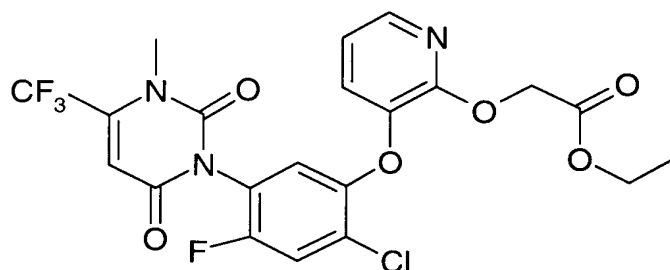
A. ingredientes pesticidamente ativos que abaixo de aproximadamente 20°C são líquidos ou permanecem estáveis durante pelo menos vários dias como líquidos e que por si próprios compreendem a fase óleo isolada, ou são usados em combinação com um solvente orgânico essencialmente imiscível com a fase aquosa. Exemplos de ingredientes pesticidamente ativos deste tipo incluem, mas não são limitados a eles, mefenoxam, metalaxil, metolaclo, S-metolaclo, permetrina e propiconazol;

B. ingredientes pesticidamente ativos que têm pontos de fusão entre aproximadamente 20°C e aproximadamente 80°C que podem ser liquefeitos e então formados em uma emulsão. Exemplos de ingredientes pesticidamente ativos deste tipo incluem, mas não são limitados a eles, ciprodinil, lambda cialotrina e miclobutanil;

C. ingredientes pesticidamente ativos sólidos que são solúveis a 20°C a uma concentração de pelo menos aproximadamente 50000 mg/L e mais preferencialmente pelo menos aproximadamente 150000 mg/L em um solvente orgânico essencialmente imiscível com a fase aquosa. Exemplos de ingredientes pesticidamente ativos deste tipo incluem, mas não são limitados a eles, abamectina, clodinafop e lambda cialotrina;

D. ingredientes pesticidamente ativos sólidos que podem ser dispersos e conservados na fase óleo incluem qualquer ingrediente pesticidamente ativo que tenha um ponto de fusão acima de aproximadamente 50°C e que tenha solubilidade a 20°C abaixo de aproximadamente 5000 mg/L, mais preferencialmente abaixo de aproximadamente 2000 mg/L, na fase óleo. Ingredientes pesticidamente ativos sólidos representativos incluem clorotalonil, isoxaflutol, mesotriona, incluindo sais e quelatos dos mesmos, inibidores de PPO, tais como butafenacil, prodiamina, triazinas, tais como

atrazina, simazina e terbutilazina, herbicidas sulfoniluréias, tais como primi-sulfurona, prosulfurona, azoxistrobina, fludioxonil, tiabendazol e um composto da fórmula (I), descrito em US Patent No. 6.537.948:



(I).

Para os objetivos desta modalidade, os ingredientes pesticida-
 5 mente ativos sólidos incluem aqueles ingredientes ativos que essencialmen-
 te permanecem na forma sólida dispersa na fase óleo. Os ingredientes pes-
 ticidamente ativos sólidos podem possuir solubilidade limitada em um pre-
 sente solvente na fase óleo, mas não níveis comercialmente úteis de solubi-
 lidade em solventes comercialmente úteis ou que podem ser prontamente
 10 solúveis em certos solventes, mas que os solventes não estão presentes na
 fase óleo ou não estão presentes em uma quantidade suficiente para solubi-
 lizar uma porção substancial do ingrediente ativo;

E. os ingredientes pesticidamente ativos sólidos que podem ser
 adsorvidos à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase
 15 óleo dispersada, e servir como sólidos coloidais para formar a emulsão de
 Pickering. Tais ingredientes ativos sólidos têm solubilidade a 20°C abaixo de
 aproximadamente 100 mg/L nas fases óleo e aquosa presentes na formula-
 ção.

Ingredientes pesticidamente ativos insolúveis em água e ade-
 20 quados para o uso na presente invenção podem ser prontamente determi-
 nados por um versado na técnica. As propriedades físicas do ingrediente
 pesticidamente ativo, tais como solubilidade em água e ponto de fusão, ne-
 cessárias para determinar a conveniência de um ingrediente ativo na presen-
 te invenção são bem conhecidas e podem ser encontradas em publicações
 25 disponíveis, tais como The Pesticide Manual – 14th Edition disponível no Bri-
 tish Crop Protection Council ou facilmente determinado por alguém com uma
 habilidade ordinária.

Ingredientes pesticidamente ativos essencialmente insolúveis em água adequados para o uso na presente invenção incluem, mas não são limitados a eles, fungicidas, tais como azoistrobina, clorotalonil, ciprodinil, difenoconazol, fludioxonil, mandipropamida, picoxistrobina, propiconazol, 5 piraclostrobina, tebuconazol, tiabendazol e trifloxistrobina; herbicidas, tais como acetocloro, alacloro, ametrina, amidossulfurona, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfurona, benfluralina, benfuresato, bensulfuron-metila, bensulida, benzfendizona, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrol, carbetamida, 10 clorobromurona, cloroidazona, cloroimuron-etila, clorotolurona, cloroprofam, clorotal-dimetila, clorotiamida, cinidon-etila, cinmetilina, cinossulfurona, clodinafop-propargil, clomazona, clomeprop, cloransulam-metila, cianazina, cicloato, ciclossulfamurona, daimurona, desmedifam, desmetrina, diclobenila, diflufenicana, dimefurona, dimepiperato, dimetacloro, dimetame- 15 trina, dimetenamida, dimetenamida-P, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diurona, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurona-metila, etofumesato, etobenzanida, fenoxaprop-etila, fenoxaprop-P-etila, fentrazamida, fenurona, flamprop-metila, flamprop-M-isopropila, flzasulfurona, fluazolato, flucloroalina, flufenacet, flumiclorac-pentila, flumioxazina, fluometurona, fluo- 20 rocloroidona, flupoxam, flurenol, fluridona, flurtamona, flutiacet-metila, halo-sulfuron-metila, imazosulfurona, indanofana, isoproturona, isourona, isoxabena, isoxaflutol, lenacil, linurona, mefenacet, mesotriona, metamitrona, metazacloro, metabenzthiazurona, metildimron, metobenzurona, metobromurona, metolacloro, metosulam, metoxurona, metribuzina, metsulfuron-metila, moli- 25 nato, monolinurona, naproanilida, napropamida, neburona, norflurazona, orbencarb, orizalina, oxadiargil, oxadiazona, oxasulfurona, oxifluorfenol, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, petoxamid, pentoxazona, fenmedifam, pinoxadena, piperofos, pretilacloro, primisulfurona, prodiamina, profluazol, prometona, prometrina, propacloro, propanil, propazina, profam, propisoclo- 30 ro, propizamida, prosulfocarb, prosulfurona, piraflufeno-etila, pirazogil, pirazolinato, pirazosulfurona-etila, pirazoxifeno, piributicarb, piridato, piriminobac-metila, quinclorac, sidurona, simazina, simetrina, S-metolacloro sulcotriona,

sulfentrazona, sulfometurona-metila, sulfosulfurona, tebutam, tebutiurona, terbacil, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, tenilcloro, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurona-metila, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfurona, tribenurona-metila, trietazina, trifluralina, triflusulfurona-metila e vernolato; herbicidas
 5 protetores, tais como benoxacor, cloquintocet, cloquintocet-mexil, dicloromida, fencloroazol-etila, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etila, mefenpir; metal alcalino, metal alcalino terroso, cátions sulfônio ou amônio de mefenpir; mefenpir-dietil e oxabetrinila; inseticidas, tais como abamectina, clotianidina, emamectina benzoato, gama cialotrina, imidacloprida,
 10 lambda cialotrina, permetrina, resmetrina e tiametoxam.

Ingredientes pesticidamente ativos preferenciais essencialmente insolúveis em água incluem herbicidas de acetamida e protetores. Herbicidas de acetamida representativos incluem difenamida, napropamida, naproanilida, acetocloro, alacloro, butacloro, dimetacloro, dimetenamida, dimetenamida-P, fentrazamida, metazacloro, metolacloro, petoxamida, pretilacloro,
 15 propacloro, propisocloro, S-metolacloro, tenilcloro, flufenacet e mefenacet. Onde o herbicida de acetamida é líquido a temperaturas ambientes, isto é, tem um ponto de fusão abaixo de aproximadamente 0°C, a fase óleo pode consistir basicamente ou essencialmente do próprio herbicida de acetamida.
 20 Em outras palavras, nenhum solvente orgânico é necessário, embora cada um possa ser opcionalmente incluído. Exemplos de herbicidas de acetamida que são líquidos a temperaturas ambientes e podem ser formulados em composições da invenção sem a necessidade de um solvente orgânico incluem acetocloro, butacloro, dimetenamida, dimetenamida-P, metolacloro, S-metolacloro e pretilacloro. Onde um solvente orgânico é desejado ou neces-
 25 sário, qualquer solvente orgânico adequado conhecido na técnica de formulação química agrícola na qual o herbicida de acetamida seja apropriadamente solúvel pode ser usado. Preferencialmente, o solvente orgânico é aquele no qual o herbicida de acetamida seja altamente solúvel, de modo que
 30 tão alta quanto possível, uma concentração do herbicida de acetamida possa ser acomodada na fase óleo e na composição como um todo.

Como usado neste pedido, o termo acetamida inclui misturas de

duas ou mais acetamidas bem como misturas de isômeros óticos de acetamidas. Por exemplo, as misturas de isômeros (R) e (S) de metolaclo em que a proporção de (S)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida e (*R*)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida esteja na faixa de 50 a 100% a 50 a 0%, preferencialmente 70 a 100% a 30 a 0% e mais preferencialmente 80 a 100% a 20 a 0% estão incluídas.

Acetamidas preferenciais incluem misturas de isômeros (R) e (S) de metolaclo em que a proporção de (S)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida (*R*)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida esteja na faixa de 50 a 100% a 50 a 0%, preferencialmente 70 a 100% a 30 a 0% e mais preferencialmente 80 a 100% a 20 a 0%.

Protetores adequados para o uso na presente invenção incluem benoxacor; cloquintocet; cloquintocet-mexil; dicloromida; fencloroazol-etila; fenclorim; flurazol; fluxofenim; furilazol; isoxadifena-etila; mefenpir; um metal alcalino, metal alcalino-terroso, cátions sulfônio ou amônio de mefenpir; mefenpir-dietil e oxabetrinila. Protetores preferenciais incluem benoxacor e dicloromida. Quando uma acetamida líquida é usada, o protetor será geralmente dissolvido na fase acetamida. No entanto, um solvente orgânico pode ser opcionalmente usado. Onde um solvente orgânico é desejado ou necessário, qualquer solvente orgânico adequado conhecido na técnica de formulação química agrícola na qual o herbicida de acetamida e protetor são apropriadamente solúveis, pode ser usado. Preferencialmente o solvente orgânico é aquele no qual o herbicida de acetamida e o protetor são altamente solúveis, de modo que tão alta quanto possível uma concentração dos componentes ativos possa ser acomodada na fase óleo e na composição como um todo.

Sólidos, tais como sílicas e argilas, na literatura, foram ensinados para uso como modificadores de viscosidade em formulações agroquímicas para inibição da sedimentação orientada pela gravidade ou a separação de nata através da formação de uma rede ou gel em todas as partes da fase contínua, por meio disso aumentando a viscosidade em baixa pressão, e reduzindo a velocidade do movimento de pequenas partículas, micelas

tensoativas ou gotículas de emulsão. Os sólidos coloidais da presente invenção, em vez disso, estabilizam as gotículas de emulsão da fase óleo da emulsão dispersas adsorvendo-se à interface líquido-líquido, assim formando uma barreira em volta das gotículas de modo que gotículas contatantes ou próximas não sejam capazes de coalescer, mesmo que as gotículas de emulsão tenham ou não se reunido em um sedimento ou uma camada de nata. É possível distinguir duas funções diferentes – modificação reológica ou estabilização de emulsão, por um teste funcional tal como descrito abaixo. A eficácia do sólido coloidal na estabilização das emulsões depende do tamanho da partícula, forma da partícula, concentração da partícula, molhabilidade da partícula e as interações entre partículas. Os sólidos coloidais devem ser bastante pequenos para que possam cobrir as superfícies das gotículas de óleo, suficientemente pequenas para a boa estabilidade de dispersão contra a sedimentação quando diluído para o uso e pequena o suficiente para prover até uma distribuição de produto no sítio alvo. O sólido coloidal deve ter afinidade suficiente para ambos os líquidos que formam as fases dispersa e contínua para que eles sejam capazes de adsorver à interface líquido-líquido e por meio disso estabilizar a emulsão. Esta característica molhante, a forma da partícula e a adequação da estabilização da emulsão de Pickering podem ser prontamente avaliadas em formulações de viscosidade suficientemente baixa (abaixo de aproximadamente 2000 centipoise) para ser úteis na maior parte de produtos líquidos, combinando duas fases líquidas imiscíveis e o sólido coloidal, e fornecendo agitação mecânica suficiente para formar uma emulsão. Se a emulsão resultante não exibir nenhuma coalescência substancial de gotícula durante o período de 2 horas ou mais, como determinado pelo crescimento de uma camada líquida contendo somente o líquido que estava antes presente na fase dispersa, então o sólido coloidal tem a afinidade suficiente pela interface líquido-líquido para estabilizar a emulsão de Pickering contra a coalescência. Em alguns casos a afinidade do sólido coloidal pela interface líquido-líquido pode ser aumentada, e a estabilidade da emulsão melhorada, pela adição de um ou mais eletrólitos ou não-eletrólitos solúveis em água à fase aquosa contínua. Um ver-

sado na técnica pode determinar facilmente os eletrólitos ou não-eletrólitos adequados para alcançar este resultado, e otimizar uma concentração de uso adequado, por métodos experimentais convencionais. Tais composições são também parte da presente invenção. Similarmente, é também possível
5 melhorar a afinidade do sólido coloidal pela interface líquido-líquido através da adição de um cossolvente a fim de que as partições, preferencialmente na fase dispersa, que é o cossolvente que têm um log P maior do que aproximadamente 1, e métodos experimentais semelhantes possam determinar facilmente um co-solvente adequado e a concentração de uso. Tais composições são também parte da presente invenção.
10

Em uma modalidade, os sólidos coloidais têm um diâmetro de partícula de tamanho mediano ponderado por número como medido pela microscopia eletrônica de varredura de 0,5 micron ou menos, preferencialmente 0,1 micron ou menos, mais preferencialmente 0,05 micron ou menos.

15 Uma vasta gama de materiais sólidos pode ser usada como estabilizadores coloidais das emulsões de Pickering da presente invenção incluindo negro-de-fumo, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, polímeros que são insolúveis em qualquer um dos componentes presentes nas formulações, sílica e argilas. Se o agente
20 pesticidamente ativo tiver a solubilidade apropriadamente baixa em ambas as fases líquidas, contínua e dispersa, que está abaixo de aproximadamente 100 ppm à temperatura ambiente, e pode ser preparado em um tamanho de partícula adequado, e tem propriedades molhantes adequadas da interface líquido-líquido como descrito acima, então é também possível que este ingrediente ativo possa servir de estabilizador coloidal. Exemplos específicos
25 de sólidos coloidais incluem óxido de zinco, óxido de ferro, óxido de cobre, dióxido de titânio, óxido de alumínio, carbonato de cálcio, sílica precipitada e sílica vaporizada, bem como misturas dos mesmos. A superfície sólida pode ser modificada, por exemplo, sílica precipitada e sílica vaporizada, modificadas pela presença de dimetildiclorossilano, hexadecilsilano, óxido de alumínio ou pela decoração de alcano. O polímero adequado para o uso como
30 estabilizador coloidal na presente invenção inclui polímeros, inclui fibras po-

liméricas, que foram modificadas para transmitir propriedades ativas de superfície para as ditas fibras, tais como os ensinados no WO 2007/068344.

Inibidores de maturação de Ostwald, para o uso na presente invenção, são solúveis ou miscíveis na fase óleo dispersa, ou servem por si próprios de fase óleo dispersa contendo pelo menos um ingrediente pesticida-
5 tamente ativo essencialmente insolúvel em água e/ou tem o ingrediente ativo adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa como um sólido coloidal. Inibidores de maturação de Ostwald devem ter mais afinidade pela fase óleo dispersa do que pela fase aquosa
10 contínua e preferencialmente ter um log P de 3 ou maior. Inibidores de maturação de Ostwald adequados incluem solventes de inibidores de maturação de Ostwald, tais como óleos vegetais, óleos vegetais metilados, óleos minerais, solventes de hidrocarbonetos líquidos contendo de 8 a 20 átomos de carbono, hidrocarbonetos de petróleo em que 30 a 100% em peso das estruturas de carbono dos hidrocarbonetos têm uma distribuição de número de
15 carbonos na faixa de C₂₂ a C₅₀ e estabilizadores poliméricos como descritos abaixo. Inibidores de maturação de Ostwald devem ter solubilidade muito baixa, preferencialmente abaixo de 100 ppm a 50°C na fase aquosa, para permanecer na fase óleo dispersa e não se dissolver na fase aquosa contínua.
20

Solventes líquidos de hidrocarbonetos adequados para o uso como inibidores de maturação de Ostwald da presente invenção incluem parafinas, naftenos e aromáticos como misturas ou como componentes individuais.

25 Solventes de hidrocarbonetos preferenciais contêm mais do que 50% em peso de parafina. Preferencialmente, pelo menos 95% em peso, mais preferencialmente pelo menos 98% em peso, das estruturas de carbono dos solventes de hidrocarboneto têm uma distribuição de número de carbonos de C₁₀ a C₂₀. Solventes de hidrocarboneto preferenciais têm um ponto
30 de ebulição inicial de pelo menos 200°C, preferencialmente pelo menos 250°C e um ponto de ebulição final de 325°C ou menos.

Solventes de hidrocarboneto especialmente preferenciais para

uso como inibidores de maturação de Ostwald da presente invenção são tetradecano, hexadecano, fluidos isoparafínicos, tais como Isopar[®] V, fluidos de hidrocarbonetos que têm um alto teor de parafina normal, tais como Norpar[®] 15 e fluidos com altos teores aromáticos, tais como Aromatic 200, todos disponíveis na ExxonMobil Chemical Company.

Inibidores de maturação de Ostwald adequados para o uso na presente invenção incluem ainda fluidos de hidrocarbonetos de petróleo em que 30 a 100% em peso das estruturas de carbono dos fluidos de hidrocarbonetos têm uma distribuição de número de carbonos na faixa de C₂₂ a C₅₀. Fluidos de hidrocarbonetos de petróleo preferenciais são óleos de parafina obtidos da fração refinada de óleo de petróleo com uma faixa de destilação a 10 mmHg de aproximadamente 190°C a 280°C (de acordo com ASTM D1160) e mais preferencialmente aproximadamente 200°C a 270°C, em que pelo menos 95% em peso das estruturas de carbono dos fluidos de hidrocarboneto têm uma distribuição de número de carbonos de aproximadamente C₁₃ a aproximadamente C₅₅, preferencialmente de C₁₅ a aproximadamente C₅₀. Em uma modalidade preferencial, 30 a 100% em peso das estruturas de carbono dos óleos de parafina têm uma distribuição de número de carbonos na faixa de C₂₂ a C₅₀.

Estabilizadores poliméricos adequados para o uso como inibidores de maturação de Ostwald na prática da invenção incluem aqueles polímeros apresentados em US Patent N^{os} 5.674.514 e 6.074.986, os conteúdos dos quais são incorporados neste pedido por referência, que são solúveis na fase óleo e têm muito baixa ou nenhuma solubilidade na fase aquosa. Não há limitação determinada de peso molecular mínimo ou máximo aos polímeros inibidores de maturação de Ostwald da presente invenção, enquanto o polímero satisfaz os critérios de solubilidade descritos neste pedido. Os estabilizadores poliméricos incluem aqueles polímeros que são essencialmente insolúveis em água, essencialmente estáveis à hidrólise, e se dissolvem no pesticida ou na mistura de pesticidas ou em uma solução de pelo menos um pesticida em um solvente hidrofóbico.

Exemplos de materiais estabilizantes poliméricos como inibido-

res de maturação de Ostwald da invenção são polímeros ou oligômeros que têm um peso molecular de pelo menos 200, preferencialmente um peso molecular de pelo menos 400. A composição química do material pode ser selecionada com base na sua capacidade de ser solubilizada na fase dispersa.

5 Materiais adequados podem ser homopolímeros ou co-polímeros, por exemplo, os descritos no "Polymer Handbook" 3rd Edition editada por J. Brandrup e E. H. Immergut. Exemplos de homopolímeros adequados incluem poliolefinas, tal como polialeno, polibutadieno, poli-isopreno, e poli(butadienossustituídos), tais como, poli(2-t-butil-1,3-butadieno), poli(2-clorobutadieno), poli(butadieno 2-clorometila), polifenilacetileno, polietileno, 10 polietileno clorado, polipropileno, polibuteno, poliidobuteno, óxido de polibutileno, ou co-polímeros de óxido de polibutileno com óxido de etileno ou óxido de propileno, policiclopentiletileno, policiclo-hexiletileno, poliacrilatos, incluindo polialquilacrilatos e poliarilacrilatos, polimetacrilatos incluindo polialquilmetacrilatos e poliarilmetacrilatos, ésteres polidissustituídos, tais como, poli(di-n-butilitaconato) e poli(amilfumarato), polivinil éteres, tais como poli(butoxietileno) e poli(benziloxietileno), poli(metil isopropenilcetona), cloreto de polivinila, acetato de polivinila, ésteres de carboxilato de polivinila, tais como, propionato de polivinila, butirato de polivinila, caprilato de polivinila, 20 laurato de polivinila, estearato de polivinila, benzoato de polivinila, poliestireno, poli-t-butil-estireno, poli(estirenosustituído), poli(bifeniletileno), poli(1,3-ciclohexadieno), policiclopentadieno, polioxipropileno, polioxitetrametileno, policarbonatos, tais como, poli(oxicarbonilóxi-hexametileno), polisiloxanos, especialmente, ciclossiloxanos de polidimetila e polidimetilsiloxanos organo- 25 solúveis sustituídos tais como alquila, alcóxi, ou polidimetilsiloxanos éster sustituídos, polissulfito líquido, borracha natural e borracha hidroclorada, etil-, butil- e benzilceluloses, ésteres de celulose, tais como tributirato de celulose, tricaprilato de celulose e triestearato de celulose e resinas naturais, tais como colofônia, copal e goma-laca.

30 Exemplos de co-polímeros adequados são co-polímeros de estireno, estirenos de alquila, isopreno, butenos, butadieno, acrilonitrila, acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, és-

terres de vinila de ácidos carboxílicos menores e ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados e ésteres dos mesmos, incluindo o co-polímero que contém três ou mais espécies de monômeros diferentes neles.

Estabilizadores preferenciais são poliestireno, polibutenos, por exemplo, poliisobutenos, polibutadienos, polipropilenoglicol, polialquil(met)acrilato, por exemplo, poliisobutilacrilato ou polioctadecilmetacrilato, polivinilésteres, por exemplo, polivinilestearato, co-polímero hexilacrilato de poliestireno/etila, e polivinilcloreto, polidimetil ciclosiloxanos, polidimetil siloxanos organo-solúveis substituídos tais como alquila, alcóxi ou polidimetilsiloxanos éster substituídos, e óxido de polibutileno ou co-polímeros de óxido de polibutileno com propileno e/ou óxido de etileno.

Preferencialmente, o estabilizador polimérico compreende pelo menos um polímero selecionado do grupo composto de polipropileno, poliisobutileno, poliisopreno, co-polímeros de mono-olefinas e diolefinas, poliacrilato, poliestireno, acetato de polivinila, poliuretano e poliamida. Estabilizadores poliméricos preferenciais incluem o poliestireno, tal como Styron® 6,6,6-D disponível na Dow Chemical Company.

O estabilizador é geralmente usado como um polímero pré-preparado ou oligômero. Em uma modalidade alternativa, no entanto, o estabilizador pode ser preparado in situ pela polimerização de um ou vários monômeros apropriados na fase não-aquosa, depois da preparação da dispersão.

Os solventes de inibidores de maturação de Ostwald e estabilizadores poliméricos podem ser empregados em uma quantidade de 0,1 a 20%, preferencialmente de 0,2 a 6% em peso da fase dispersa. Misturas de estabilizadores podem ser empregadas.

O tipo e a quantidade de sólido coloidal e os inibidores de maturação de Ostwald são selecionados para fornecer a estabilidade física aceitável da composição. Isto pode ser facilmente determinado por um versado na técnica através da avaliação de rotina de uma gama de composições tendo quantidades diferentes destes componentes. Tipicamente, a estabilidade física da composição é aceitável se nenhuma coalescência significativa

for evidente após o armazenamento durante pelo menos 7 dias dentro da faixa de temperaturas de 0°C a aproximadamente 50°C. As composições estáveis dentro do escopo da presente invenção também incluem aquelas composições que podem ser facilmente ressuspensas ou redispersas com
5 somente uma breve agitação.

Em uma modalidade, a fase contínua das composições da emulsão de pesticida líquida compreende pelo menos um agroquímico solúvel em água. Preferencialmente, o agroquímico solúvel em água é um eletrólito agroquímico.

10 Em geral, a separação de um componente de uma formulação agroquímica é altamente indesejável, em particular quando a formulação é vendida em recipientes a granel. Nestas circunstâncias pode ser difícil rehomogeneizar a formulação e até realizar a distribuição dos componentes na diluição e pulverização. Além disso, a formulação deve ser estável no que
15 diz respeito ao armazenamento durante períodos prolongados tanto em climas quentes como em frios. Estes fatores apresentam problemas terríveis ao formulador. Os problemas podem ser ainda mais exacerbados se a formulação contiver um eletrólito agroquímico solúvel em água e um segundo sistema agroquímico que seja um líquido essencialmente insolúvel em água,
20 ou sólido. As formulações da presente invenção provêm emulsões óleo-em-água estáveis mesmo quando a fase aquosa contém um eletrólito agroquímico.

O eletrólito agroquímico solúvel em água pode ser um agroquímico ativo ou um agroquímico potencializador, tal como sulfato de amônio ou
25 qualquer outra espécie iônica adicionada a uma formulação química. O termo "agroquímico" inclui compostos que possuem atividade biológica, por exemplo herbicidas, reguladores de crescimento vegetal, algicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas ou molusco-
cidas. Agroquímicos ativos adequados que são solúveis em água incluem
30 acifluorfenol, acroleína, aminopirralida, amitrol, asulam, benazolina, bentazona, bialafos, bromacil, bromoxinil-potássico, cloroamben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4D, 2,4-DB, dalapona, dicamba, dicloroprop difenzoquate, di-

quate, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofeno, flupropanato, fomesafeno, fosamina, glufosinato, glifosato, imidazolinonas, tais como, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina e imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquate, picloram, quinclorac, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, triclopir e sais dos mesmos solúveis em água. Agroquímicos preferenciais incluem glifosato (N-fosfonometilglicina), que é comumente usado na forma de seus sais solúveis em água, tais como potássico, trimetilssulfônico, isopropilamina, sódico, ou sais de amônio, sais de diquate, por exemplo, dibrometo de diquate, fomesafeno que é comumente usado na forma do seu sal de sódio solúvel em água, glufosinato que é comumente usado na forma de seu sal de amônio solúvel em água, dicloreto de paraquate, dicamba que é comumente usado na forma de seus sais de sódio ou potássio ou dimetilamônio, e bentazona que é comumente usada na forma de seu sal de sódio solúvel em água. Agroquímicos representativos potencializadores incluem nitrato de amônio, sulfato de amônio, cloreto de sódio e acetato de sódio. Enquanto estes componentes, sozinhos, podem não ser pesticidamente ativos, podem estar presentes para potencializar a eficácia biológica do pesticida, reduzir o potencial de corrosão, reduzir o ponto de congelamento e/ou para potencializar a estabilidade física das composições. Dessa forma, por exemplo, os sais de glifosato podem ser formulados ou misturados em um tanque com sulfato de amônio como uma atividade potencializadora, por outro lado, o sulfato de magnésio pode ser adicionado a paraquate como um purificador. Misturas de eletrólitos agroquímicos solúveis em água também podem ser usadas. Misturas preferenciais incluem misturas de sais de glifosato com pelo menos um membro selecionado do grupo composto de dicamba, diquate, glufosinato e paraquate.

O termo "solúvel em água" em relação a um pesticida ou regulador de crescimento vegetal ou um sal dos mesmos, como usado neste pedido, quer dizer que possui uma solubilidade em água deionizada a 20°C suficiente para permitir ao eletrólito agroquímico solúvel em água ser completamente dissolvido na fase aquosa de uma composição da invenção na con-

centração desejada. Os ingredientes ativos úteis preferenciais solúveis em água na presente invenção têm uma solubilidade em água deionizada a 20°C não menos de aproximadamente 50000 mg/l, mais preferencialmente não menos de aproximadamente 100000 mg/l. Onde um composto do ingrediente ativo é referido neste pedido como sendo solúvel em água, mas conhece-se que o próprio composto não é solúvel em água como definido imediatamente acima, será entendido que a referência se aplica a derivados solúveis em água, mais especialmente sais do composto, solúveis em água.

O eletrólito agroquímico solúvel em água, por exemplo, um herbicida, quando presente está em uma concentração na composição como um todo suficiente, sobre a diluição da composição em um volume adequado de água, se necessário, e aplicado por pulverização no local alvo, para ser pesticidamente, por exemplo, herbicidamente, eficaz. Em uma composição concentrada é desejável prover como uma alta concentração, ou "carga", do ingrediente ativo solúvel em água como for possível e adequado. Dependendo do ingrediente ativo em questão e o uso desejado da composição, uma carga de aproximadamente 50000 a aproximadamente 560000 mg/l ou maior é preferencial.

Preferencialmente, o eletrólito agroquímico solúvel em água compreende pelo menos um membro selecionado do grupo composto de sulfato de amônio, sulfato de magnésio, dicamba, diquate, glufosinato, glifosato, paraquate e sais dos mesmos agricolamente aceitáveis. Em uma modalidade particular, o eletrólito agroquímico solúvel em água compreende um sal do herbicida glifosato agricolamente aceitável.

Embora o glifosato tenha três sítios ácidos, e por isso possa formar sais tribásicos, as composições preferenciais têm uma fase aquosa cujo pH não é maior do que aproximadamente 8, valor de pH no qual a fração do glifosato existente como um sal tribásico é insignificativamente pequena. Somente dois sítios ácidos que são significativamente desprotonados em pH 8, são então considerados neste pedido. Um destes está na porção fosfonato, e o outro está na porção carboxilato, da molécula glifosato. Sais dibásicos de glifosato, em particular o sal diamônio, são úteis em composi-

ções da invenção, mas os sais monobásicos também são preferenciais. Exemplos preferenciais em particular incluem sais monossódico, monopotássico, mono(dimetilamônio), mono(etanolamônio), mono(isopropilamônio) e mono(trimetilsulfônico). Cargas a.e. de glifosato de aproximadamente 110 a 560000 mg a.e./l (aproximadamente 110000 a aproximadamente 560000 mg a.e./l) são alcançáveis; considera-se que cargas em uma faixa de aproximadamente 180 a aproximadamente 500 g a.e./l (aproximadamente 180000 a aproximadamente 500000 mg a.e./l) são encontradas por ser especialmente úteis.

Um objetivo da invenção é um processo para preparar emulsões aquosas como descrito neste pedido, em que um inibidor de maturação de Ostwald é solubilizado no pesticida líquido essencialmente insolúvel em água, opcionalmente por aquecimento, e esta solução é emulsionada em uma solução aquosa compreendendo água, sólidos coloidais e opcionalmente um sal solúvel.

Aspectos adicionais da invenção incluem um método de prevenção ou combate à infestação de espécies vegetais ou animais por pragas, e regulação de crescimento vegetal através da diluição de uma quantidade da composição da emulsão com veículo líquido adequado, tal como água ou fertilizante líquido, e aplicação à planta, árvore, animal ou local como desejado.

A emulsão pode ser guardada convenientemente em um recipiente no qual é vertida, ou bombeada, ou no qual o veículo líquido é acrescentado antes da aplicação.

As vantagens das emulsões da presente invenção incluem: estabilidade do armazenamento por períodos extensos, por exemplo, 6 meses ou mais à temperatura ambiente; manejo simples é possível aos usuários porque a diluição é feita com água, ou outro veículo líquido, para a preparação das misturas de aplicação; modificação insignificante no tamanho da gotícula de emulsão durante o armazenamento ou na diluição; as composições podem ser facilmente ressuspensas ou redispersas com somente uma breve agitação e/ou as emulsões não são suscetíveis à coalescência quando

a diluição é feita com soluções de fertilizante da preparação das misturas de aplicação.

A presente invenção fornece excelente flexibilidade na incorporação do ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água e será geralmente possível incluir uma larga faixa de proporções dependendo do efeito agroquímico combinado desejado. Dessa forma, as proporções podem ser tipicamente de 150 partes em peso do eletrólito agroquímico a 1 parte em peso do ingrediente(s) pesticidamente ativo(s) essencialmente insolúvel em água a 1 parte em peso do eletrólito agroquímico a 4 partes em peso do ingrediente(s) pesticidamente ativo(s) essencialmente insolúvel em água. O limite superior do conteúdo de ingrediente(s) pesticidamente ativo(s) essencialmente insolúvel em água é determinado somente pela proporção que pode ser eficazmente dispersa.

Dessa forma, de acordo com um aspecto adicional da presente invenção em que o eletrólito agroquímico é um herbicida, há o fornecimento de um processo para danificar severamente ou exterminar plantas indesejadas compreendendo a aplicação de uma quantidade herbicidamente eficaz de uma composição da presente invenção no vegetal.

A proporção de aplicação da composição da invenção dependerá de inúmeros fatores incluindo, por exemplo, os ingredientes ativos escolhidos para o uso, a identidade dos vegetais cujo crescimento deve ser inibido e as formulações selecionadas para o uso, e se o composto deve ser aplicado para absorção na raiz ou folhagem. Como um guia geral, no entanto, uma proporção da aplicação de 0,001 a 20 quilogramas por hectare é adequada enquanto de 0,025 a 10 quilogramas por hectare pode ser preferencial.

Em uma modalidade da presente invenção, as composições compreendem ainda um ingrediente pesticidamente ativo insolúvel em água na forma de uma fase sólida dispersa e esta fase sólida é dispersa em um solvente imiscível em água e que é disperso em uma fase aquosa, assim formando uma emulsão sólido-em-óleo, a dita emulsão óleo é estabilizada por sólidos coloidais como descrito acima.

Se um material sólido pesticidamente ativo insolúvel em água está presente, o ingrediente ativo sólido pode ser triturado ao tamanho de partícula desejado. Trituração de uma pasta fluida do material ativo com água, antiespumante e tensoativos solúveis em água, se necessário, pode ser usada para alcançar o tamanho de partícula desejado. O tamanho de partícula pode ser um tamanho de partícula médio de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 microns, preferencialmente aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 microns, mais preferencialmente aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 microns.

O ingrediente ativo sólido, insolúvel em água, terá tipicamente um ponto de fusão não menor que aproximadamente 50°C, preferencialmente não menor que aproximadamente 75°C. Especialmente preferencial, os ingredientes ativos insolúveis em água e úteis na presente invenção têm um ponto de fusão não menor que aproximadamente 100°C, ainda mais preferencialmente não menor que aproximadamente 150°C.

Como usado neste pedido, o termo "quantidade pesticidamente eficaz" quer dizer a quantidade do composto de pesticida que controla adversamente ou modifica a praga. Por exemplo, em caso de herbicidas, uma "quantidade herbicidamente eficaz" é a quantidade de herbicida suficiente para controlar ou modificar o crescimento vegetal. Efeitos controladores ou modificadores incluem todo o desvio de desenvolvimento natural, por exemplo, extermínio, retardamento, queimadura de folha, albinismo, miniaturização e similares. O termo vegetais refere-se a todas as partes físicas de uma planta, incluindo sementes, mudas, brotos, raízes, tubérculos, troncos, talos, folhagem e frutos. Em caso de fungicidas, o termo "fungicida" deve significar um material que mata ou inibe materialmente o crescimento, proliferação, divisão, reprodução, ou desenvolvimento de fungos. Como usado neste pedido, o termo "quantidade fungicidamente eficaz" ou "quantidade eficaz para controlar ou reduzir fungos" em relação ao composto fungicida é a quantidade que exterminará ou inibirá materialmente o crescimento, proliferação, divisão, reprodução ou desenvolvimento de um número significativo de fungos. Como usado neste pedido, os termos "inseticida", "nematicida" ou "acarici-

da" devem querer dizer um material que mata ou materialmente inibe o crescimento, proliferação, reprodução ou desenvolvimento de insetos, nematóides ou ácaros, respectivamente. Uma "quantidade eficaz" de inseticida, nematicida ou acaricida é a quantidade que exterminará ou inibirá materialmente o crescimento, proliferação, reprodução ou desenvolvimento de um número significativo de insetos, nematóides ou ácaros.

A seleção das proporções aplicadas relaciona-se ao fornecimento de um nível desejado de atividade pesticida de uma composição da invenção, é rotina para o versado na técnica. Proporções aplicadas dependem de fatores, tais como condições vegetais, tempo e condições de crescimento, bem como a atividade de ingredientes pesticidamente ativos e qualquer restrição de proporção marcada aplicável.

Nas composições da presente invenção, tipicamente não há necessidade da presença de emulsificadores convencionais na forma de baixo peso molecular ou tensoativos poliméricos. Se usados, os emulsificadores estão presentes em uma quantidade na maioria das vezes de 0,5% em peso. De acordo com a invenção, é especialmente vantajoso se as preparações compreenderem significativamente menos de 0,5% em peso de um ou vários emulsificadores ou se forem até inteiramente livres de emulsificadores. No entanto, os tensoativos podem estar presentes a níveis mais altos se forem necessários como adjuvantes para maximizar a eficácia biológica do(s) pesticida(s). Neste caso, o desempenho dos sólidos coloidais para estabilizar a emulsão pode ser verificado simplesmente executando um dos dois testes como descrito abaixo.

Uma amostra teste pode ser preparada com o sólido coloidal, mas sem o adjuvante, e pode ser confirmado que a emulsão é estável e não exibe a coalescência. Alternativamente uma amostra teste pode ser preparada com o adjuvante, mas sem o sólido coloidal, e pode ser confirmado que a emulsão é instável e que a fase óleo coalesce em aproximadamente menos de uma hora. A coalescência é evidente pela formação de grandes gotículas de óleo visíveis a olho nu, e enfim pela formação de uma camada de óleo na formulação. Um teste quantitativo de coalescência com base na me-

dida de condutividade foi descrito por Kato *et al* [J.Food Sci., **50** (1), 56 (1985)]. A estabilidade física da composição é aceitável se nenhuma coalescência for evidente após armazenamento por pelo menos 7 dias dentro da faixa de temperaturas de 0°C a aproximadamente 50°C. As composições estáveis dentro dos limites da presente invenção também incluem aquelas composições que podem ser facilmente ressuspensas ou redispersas com somente uma breve agitação - em tais casos a formulação exibe nata ou sedimentação, como descrito por T.F.Tadros [Surfactants in Agrochemicals, Marcel Dekker, New York (1995)].

Em uma elevada fração de volume da fase óleo as pequenas quantidades de dispersantes poliméricos podem eliminar uma tendência do material de mostrar o aumento de viscosidade e limite de elasticidade dentro de algum tempo. Em uma modalidade da invenção, o ácido poliacrílico ou derivados de ácido poliacrílico em uma quantidade de 0,01 a 0,5%, preferencialmente a 0,05 a 0,2%, peso/peso está presente nas emulsões. Também são adequados os polímeros ou copolímeros de vinil pirrolidona, ou o polímero de pirrolidona alquilada.

A presente invenção se refere também ao pesticida líquido compreendendo composições da emulsão

(a) uma fase contínua aquosa;
(b) pelo menos um sólido coloidal que estabiliza a fase de emulsão óleo dispersa como descrito neste pedido; e

(c) uma fase de emulsão óleo dispersa compreendendo
(i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

(ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio serve de fase óleo.

A presente invenção refere-se também a composições pestici-

das obtidas por diluição de uma composição de emulsão pesticida líquida compreendendo

(a) uma fase contínua aquosa;

(b) pelo menos um sólido coloidal; e

5 (c) uma emulsão de fase óleo dispersa compreendendo

(i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

(ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio serve de fase óleo, em um veículo adequado, tal como água ou fertilizante líquido, em um quantidade suficiente para obter a concentração final desejada de cada um dos ingredientes ativos, por exemplo, em um quantidade tal que a concentração final do(s) pesticida(s) esteja entre aproximadamente 0,01% e aproximadamente 10% do ingrediente ativo (i.a.).

A presente invenção refere-se também a um método para combater ou prevenir pragas em culturas de vegetais úteis, o dito método compreendendo a formação de uma composição de emulsão pesticida líquida compreendendo

(a) uma fase contínua aquosa;

(b) pelo menos um sólido coloidal; e

25 (c) uma emulsão de fase óleo dispersa compreendendo

(i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

(ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou

miscível na fase óleo ou que por si próprio serve de fase óleo, diluindo a composição de emulsão, se necessário, em um veículo adequado, tal como água ou fertilizante líquido, em uma quantidade suficiente para obter a concentração final desejada de cada um dos ingredientes ativos (i.a.) e tratar a área desejada, tal como vegetais, as partes do vegetal ou o local das mesmas, com a dita composição.

O termo vegetais refere-se a todas as partes físicas de uma planta, incluindo sementes, mudas, brotos, raízes, tubérculos, troncos, talos, folhagem e frutos.

A composição de acordo com a invenção é adequada para todos os métodos de aplicação convencionalmente usados em agricultura, por exemplo, aplicação de pré-emergência, aplicação de pós-emergência e tratamento de semente. As composições de acordo com a invenção são preferencialmente usadas para aplicações pré ou pós-emergência para áreas de cultura.

As composições de acordo com a invenção são especialmente adequadas para combater e/ou prevenir pragas em culturas vegetais úteis. As culturas vegetais úteis preferenciais incluem canola, cereais, tais como cevada, aveia, centeio e trigo, algodão, milho, soja, beterrabas, frutas, bagas, nozes, verduras, flores, árvores, arbustos e gramado. Os componentes usados na composição da invenção podem ser aplicados de vários modos conhecidos por aqueles versados na técnica, em várias concentrações. A faixa na qual as composições são aplicadas dependerá do tipo particular de praga a ser controlada, do grau de controle requerido, e da periodicidade e o método de aplicação.

Culturas devem ser entendidas como também incluindo aquelas culturas que se tornaram tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas (por exemplo, inibidores de ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase e HPPD) por métodos convencionais de cultivo ou por engenharia genética. Um exemplo de uma cultura que se tornou tolerante a imidazolinonas, por exemplo, imazamox, por métodos convencionais de cultivo é a colza Clearfield® (canola). Os exemplos de culturas que se tornaram tolerantes a herbicidas

por métodos de engenharia genética incluem, por exemplo, variedades de milho resistentes a glifosato e glifosinato, comercialmente disponíveis sob os nomes comerciais RoundupReady® e LibertyLink®.

Culturas também devem ser entendidas como sendo aquelas
 5 que se tornaram resistentes a insetos nocivos por métodos de engenharia genética, por exemplo, milho Bt (resistente à broca de milho da Europa), algodão Bt (resistente ao bicudo do algodoeiro) e também batatas Bt (resistentes ao besouro do Colorado). Exemplos de milho Bt são os híbridos de milho Bt 176 de NK® (Sementes de Syngenta). A toxina Bt é uma proteína que é
 10 produzida naturalmente pelas bactérias do solo *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas, ou vegetais transgênicos capazes de sintetizar tais toxinas, estão descritos em EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 e EP-A-427 529. Exemplos de vegetais transgênicos compreendendo um ou mais genes que codificam para uma resistência
 15 à inseticida e expressão de uma ou mais toxinas são KnockOut® (milho), Yield Gard® (milho), NuCOTIN33B® (algodão), Bollgard® (algodão), NewLeaf® (batatas), NatureGard® e Protexcta®. Culturas vegetais ou sementes das mesmas podem ser resistentes a herbicidas e, ao mesmo tempo, resistentes à alimentação de insetos (eventos transgênicos "empilhados").
 20 Por exemplo, a semente pode ter a capacidade de expressar uma proteína inseticida Cry3 ao mesmo tempo sendo tolerante a glifosato.

Também se deve entender que culturas incluem aquelas que são obtidas por métodos convencionais de cultivo ou engenharia genética e contêm chamadas características de produção (por exemplo, estabilidade de
 25 armazenamento melhorada, maior valor nutritivo e sabor melhorado).

Outros vegetais úteis incluem a turfa, por exemplo, em campos de golfe, gramados, parques e margens de estrada, ou cultivado comercialmente para gramado, e plantas ornamentais, tais como flores ou arbustos.

Áreas de cultura são as áreas de terra nas quais os vegetais cul-
 30 tivados já estão crescendo ou nas quais as sementes daqueles vegetais cultivados foram semeadas, e também as áreas de terra as quais são destinadas ao crescimento daqueles vegetais cultivados.

Outros ingredientes ativos, tais como herbicidas, reguladores de crescimento vegetal, algicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas ou moluscocidas podem estar presentes nas formulações da emulsão da presente invenção ou podem ser acrescentados em associação com as formulações da invenção no tanque de mistura.

As composições da invenção podem ainda compreender outros aditivos inertes. Tais aditivos incluem espessantes, potencializadores de fluxo, agentes molhantes, agentes antiespumantes, biocidas, tampões, lubrificantes, massas de enchimento, agentes de controle de movimento, potencializadores de sedimentação, adjuvantes, retardadores de evaporação, agentes de proteção contra congelamento, agentes de odor para atração de insetos, sais metálicos ou hidróxidos estabilizantes, agentes protetores contra UV, fragrâncias, e similares. O espessante pode ser um composto que é solúvel ou capaz de inchar em água, tal como, por exemplo, polissacarídeo de xantanas (por exemplo, heteropolissacarídeos aniônicos), alginatos, gomas-guar ou celulosas, tais como RHODOPOL® 23 (Goma Xantana) (Rhodia, Cranbury, NJ); macromoléculas sintéticas, tais como polietilenoglicóis, polivinil pirrolidonas, polivinil alcoóis, policarboxilatos, bentonitas, montmorillonitas, hectonitas ou atapulgitas. O agente de proteção contra congelamento pode ser, por exemplo, etilenoglicol, propilenoglicol, glicerol, dietilenoglicol, sacarose, sais solúveis em água, tais como cloreto de sódio, sorbitol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, uréia, ou misturas dos mesmos. Agentes antiespuma representativos são sílica, polidialquilsiloxanos, em particular polidimetilsiloxanos, ésteres fluoroalifáticos ou ácidos perfluoroalquilsiloxano/perfluoroalquilsiloxano ou sais dos mesmos e misturas dos mesmos. Preferenciais são polidimetilsiloxanos, tais como Antifoam A ou Antifoam B Dow Corning®. Biocidas representativos incluem 1,2-benzisotiazolin-3-ona, disponível como PROXEL® GXL (Arch Chemicals).

Exemplos de sais metálicos e hidróxidos estabilizantes adequados e que podem ser usados incluem sais e hidróxidos de cálcio, berílio, bário, titânio, magnésio, manganês, zinco, ferro, cobalto, níquel; os mais adequados são sais e hidróxidos de magnésio, manganês, zinco, ferro, cobalto,

níquel, cobre; especialmente preferencial é hidróxido de cobre ou um sal de cobre, por exemplo, acetato de cobre.

As composições da invenção podem ser misturadas com fertilizantes e ainda manter sua estabilidade. Por exemplo, quando as composições da invenção são misturadas com fertilizantes, não exibem floculação irreversível após aproximadamente uma hora e não mostram tendência à coalescência. Os fertilizantes podem compreender, por exemplo, enxofre, nitrogênio, fósforo, e/ou potássio. Em uma modalidade, o fertilizante pode ser o fertilizante 10-34-0.

As composições da invenção podem ser usadas em métodos agrícolas convencionais. Por exemplo, as composições da invenção podem ser misturadas com água e/ou fertilizantes e podem ser aplicadas pré-emergência e/ou pós-emergência em um local desejado por qualquer meio, tal como tanques para pulverização através de avião, tanques de pulverização de mochila, tonéis de imersão de gado, equipamento de fazenda usado na pulverização da terra (por exemplo, pulverizadores de haste, pulverizadores de mão) e similares. O lugar desejado pode ser solo, vegetais, e similares.

Uma modalidade da presente invenção é direcionada a um método para tratar materiais de construção ou peles, por exemplo, no processo de curtimento do couro, o dito método compreendendo revestimento ou impregnando um material de construção ou tratamento das ditas peles com composições de emulsões pesticidas líquidas, compreendendo

- (a) uma fase aquosa contínua;
- (b) pelo menos um sólido coloidal; e
- (c) uma emulsão de fase óleo dispersa compreendendo
 - (i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido, mas está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre

a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

(ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio serve como a fase óleo.

As composições de emulsão da invenção podem ser diluídas, se
5 necessário, em um veículo adequado antes de revestimento ou impregnação dos ditos materiais de construção ou tratamento das ditas peles.

"Material de construção" como usado neste pedido quer dizer aqueles materiais usados em construção e similares. Em particular, material de construção inclui chapas para revestimento de parede, madeira estrutu-
10 ral, portas, armários, unidades de armazenamento, carpetes, particularmente carpetes de fibra natural, tais como lã e juta, estofados, papéis de parede ou teto, e outras superfícies, tais como paredes pintadas, pisos ou tetos, tintas, plásticos, madeira (incluindo madeira projetada) e composto termoplástico com madeira. Além disto, material de construção inclui adesivos, selantes,
15 materiais de junção e uniões e material isolante. Em uma modalidade particular, materiais de construção quer dizer madeira estrutural. Em uma modalidade adicional materiais de construção quer dizer madeira projetada. Em uma modalidade adicional materiais de construção quer dizer plástico. Plásticos incluem polímeros plásticos e co-polímeros, incluindo: acrilonitrila buta-
20 dieno estireno, borracha de butila, epóxis, fluoropolímeros, isopreno, nylons, polietileno, poliuretano, polipropileno, cloreto de polivinila, poliestireno, policarbonato, fluoreto de polivinilideno, poliacrilato, metacrilato de polimetila, poliuretano, polibutileno, tereftalato de polibutileno, poliéter sulfona, polifenileno-
25 lenóxido, polifenileno éter, polifenileno sulfeto, poliftatamida, polissulfena, poliéster, silício, borracha de estireno butadieno e combinações de polímeros. Em uma modalidade adicional, material de construção quer dizer cloreto de polivinila (cloreto de polivinila). Em uma modalidade adicional, material de construção quer dizer poliuretano (PU). Em uma modalidade adicional mate-
30 riais de construção quer dizer tinta. Em uma modalidade adicional material de construção quer dizer composto de termoplástico com madeira (WPC). O composto termoplástico com madeira é um material que é bem conhecido na técnica. Uma revisão de WPCs pode ser encontrada na seguinte publicação

- Craig Clemons – Forrest Products Journal. June 2002 Vol 52. No. 6 pp 10-18.

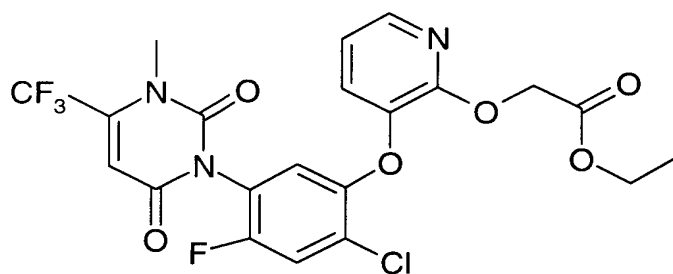
"Madeira" deve ser entendida como significando madeira e produtos de madeira, por exemplo: produtos derivados de madeira, tábuas, compensado, papelão, laminados, chapa de madeira de baixa densidade, painel de madeira reconstituída, chapas de madeira de alta densidade, e aglomerado; embalagem de papel para alimentos, madeira tropical, madeira estrutural, vigas de madeira, dormentes ferroviários, componentes de pontes, cais, veículos feitos de madeira, caixas, péletes, recipientes, postes telegráficos, cercas de madeira, revestimento de madeira, janelas e portas feitas de madeira, compensado de madeira, papelão, marcenaria, ou produtos de madeira que são bastante usados geralmente para construir casas ou conveses, na marcenaria de construção ou produtos de madeira que estão geralmente usados na construção de casas incluindo madeira projetada, construção e carpintaria.

Em uma modalidade, o ingrediente pesticidamente ativo presente na fase óleo descontínua é selecionado do grupo composto de algicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, inseticida, acaricidas, nematocidas ou moluscocidas e as composições de emulsão são usadas, opcionalmente de forma diluída, para cobrir ou impregnar materiais de construção.

Os exemplos seguintes ilustram alguns aspectos adicionais da invenção, mas não são destinados a limitar o seu escopo. Onde não especificado de outra forma em todas as partes deste pedido e reivindicações, as porcentagens são em peso.

25 Exemplos

Várias formulações são apresentadas na Tabela 1 abaixo. O(s) ingrediente(s) pesticidamente ativo(s) testado foram S-metolacoloro, glifosato na forma de sais de potássio e de diamônio, benoxacor, propiconazol, prodi- amina, mefenoxam e um herbicida da fórmula (I)



(I).

Como inibidores de maturação de Ostwald, estabilizadores poliméricos e solventes de inibidor de Ostwald foram usados. Os inibidores de maturação de Ostwald testados foram poliestireno Styron® 666D disponível na Dow Chemical Company, solvente isoparafínico Isopar® V disponível na Exxon Mobil Chemical Company, poliisobutileno, uma parafina normal C₁₃₋₁₆ e oleato de metila.

Os sólidos coloidais foram testados a partir da linha de produtos de sílica vaporizada ou de óxidos mistos Aerosil® comercialmente disponíveis na Degussa Corporation.

Outros componentes presentes nas mesmas formulações foram: agente dispersante ácido poliacrílico Sokalan® PA-30 disponível na BASF, agente molhante Rhodasurf® BC-610 que é um álcool tridecil etoxilato disponível na Rhodia, xantana modificadora de viscosidade Rhodopol 23 disponível na Rhodia, Poliglicosídeo de Alquila Agnique PG8107-U C8-10 tendo um grau médio de polimerização de 1,7, disponível na Cognis, Proxel® GXL biostat disponível na Avecia, silicone agente de controle de espuma Antifoam A ou Antifoam C Dow Corning®, e o equilíbrio que é água.

Tabela 1

	A*	B	C*	D	E	F
S-metolacoloro	31,7%	30,8%	41,1%	39,0%	29,1%	
K, glifosato (ae)					21,6%	
(NH ₄) ₂ , glifosato(ae)						2,5%
benoxacor	1,6%	1,5%				
Propiconazol						
Prodiamina						0,12%
Mefenoxam						

	A*	B	C*	D	E	F
Diquate						0,09%
Herbicida (I)						
Styron 666D				2,1%		
Poliisobutileno						
Isopar V		1,0%			0,91%	0,51%
N-parafina C1316						
Oleato de metila						
Aerosil OX-50					1,1%	
Aerosil 200	1,3%	1,3%				
Aerosil R974			2,9%	3,0%		
Aerosil 300			1,2%	1,2%		
Aerosil R816						0,08%
Aerosil COK84						
Sokalan PA-30					0,1%	
Rhodasurf BC-610						0,003%
Rhodopol 23					0,12%	0,15%
Agnique PG8107-U						1,19%
Proxel GXL					0,12%	0,15%
Antifoam A						0,01%
Antifoam C						
Sulfato de amônio						
Água	até 100%	até 100%	até 100%	até 100%	até 100%	até 100%

*Formulações fora do escopo da presente invenção

Tabela 1 (Continuação)

	G	H	I	J
S-metolacoloro				
K, glifosato (ae)	30,1%			
(NH ₄) ₂ , glifosato (ae)				2,5%
benoxacor				

Propiconazol			19%	
Prodiamina				0,12%
Mefenoxam		19%		
Diquate				0,09%
Herbicida (I)	2,8%			
Styron 666D				
Poli-isobutileno	0,2%			
Isopar V	12,6%			0,73%
C1316 N-parafina			1,0%	
Oleato de metila		1,0%		
Aerosil OX-50				0,44%
Aerosil 200				
Aerosil R974				
Aerosil 300				
Aerosil R816	0,5%			
Aerosil COK84		2,0%	2,0%	
Sokalan PA-30				
Rhodasurf BC-610				0,003%
Rhodopol 23	0,08%	0,1%	0,1%	0,15%
Agnique PG8107-U				
Proxel GXL	0,08%	0,1%	0,1%	0,15%
Antifoam A				
Antifoam C				0,005%
Sulfato de amônio				4,9%
água	até 100%	até 100%	até 100%	até 100%

Exemplo 1

Composições da emulsão de Pickering A e B como mostradas na Tabela 1 acima foram preparadas, sendo estas idênticas exceto que a fase óleo na composição B contém Isopar® V a um nível de 3 % em peso como uma percentagem da fase óleo. As amostras foram preparadas como se segue: benoxacor foi dissolvido em S-metolacoloro sob agitação a aproximadamente 60°C, sílica vaporizada hidrofílica Aerosil® 200 foi dispersa em

água de torneira sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax®, a fase óleo então foi adicionada à fase aquosa e misturada a alta pressão novamente até que o tamanho alvo de gotícula fosse obtido. Inicialmente, a composição A tinha um diâmetro de gotícula mediano (D(V, 0,5)) de 6,5 microns e a composição B tinha um diâmetro médio de 4,6 microns. Após 4 semanas de armazenamento a 38°C, a composição A tinha um diâmetro mediano de 8,5 microns ao passo que a composição B tinha um diâmetro mediano de 5,0 microns - o aumento de 0,4 micron é insignificante dentro do método experimental. Estes resultados mostram que a adição de Isopar® V no nível mostrado inibe a maturação de Ostwald.

Exemplo 2

Composições da emulsão de Pickering C e D como mostradas na Tabela 1 acima foram preparadas, sendo estas essencialmente idênticas exceto que a fase óleo na composição D contém poliestireno Styron® 666D a um nível de 5% em peso como uma porcentagem da fase óleo. As amostras foram preparadas como se segue: onde necessário Styron® 666D foi dissolvido em S-metolacoloro sob agitação a aproximadamente 60°C, sílica vaporizada hidrofílica Aerosil® 300 foi dispersa em água de torneira sob agitação suave, a fase óleo foi então adicionada à fase aquosa, esta composição foi então misturada sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax® por 1 a 2 minutos, período durante o qual a sílica vaporizada hidrofóbica Aerosil® R974 foi adicionada e a pressão foi continuada até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido. Inicialmente a composição C tinha um percentil 95 de diâmetro de gotícula (D(V,0,95)) de 43,2 microns e a composição D tinha um percentil 95 de diâmetro de 45,0 microns. Após 3 semanas armazenamento a 50°C, a composição C tinha um percentil 95 de diâmetro de 97,2 microns ao passo que a composição D tinha um percentil 95 de diâmetro de 46,1 microns. Estes resultados mostram que a adição de Styron® 666D no nível mostrado inibe a maturação de Ostwald.

Exemplo 3

A composição da emulsão de Pickering E como mostrada na

Tabela 1 acima foi preparada como se segue: Isopar[®] V foi misturado com S-metolacoloro sob agitação suave, sílica vaporizada hidrofílica Aerosil[®] OX-50 foi dispersa na solução do glifosato de potássio e metade da água sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax[®], a fase óleo então foi acrescentada à fase aquosa e misturada novamente sob alta pressão até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido, os componentes restantes da formulação foram então adicionados e misturados até a homogeneidade. Após 2 semanas de armazenamento sob temperatura diária variando entre -10°C e 50°C, e também após 3 meses de armazenamento a 38°C, a formulação mostra somente um traço de formação de soro claro (<1%), uma aparência homogênea inalterada, e permanece um líquido de escoamento livre. Estes resultados mostram que estas emulsões de Pickering são estáveis na presença de alta concentração eletrolítica, isto é, a solução de glifosato presente na fase aquosa, e tem propriedades adequadas para o uso comercial.

Exemplo 4

A composição da emulsão de Pickering F como mostrada na Tabela 1 acima foi preparada como se segue: cristais de prodiamina foram adicionados à água em 40% em peso junto com o Rhodasurf BC-610 e triturado através do uso de um equipamento convencional que usa um tamanho de partícula mediano de 0,6 microns, essa dispersão foi então agitada vigorosamente com o Isopar[®] V de modo que toda a prodiamina fosse capturada na fase óleo (confirmado pela microscopia ótica em subamostras diluídas em água), a sílica vaporizada de superfície modificada Aerosil[®] R816 foi dispersa em uma solução contendo metade de glifosato de diamônio sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax[®], a dispersão de prodiamina-Isopar[®] V foi então adicionada à fase aquosa e misturada novamente sob alta pressão até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido, os componentes restantes da formulação foram então adicionados e misturados até a homogeneidade. O diâmetro de gotícula mediano inicial (D (V,0,5)) foi 4,6 microns. Depois de 6 semanas de armazenamento a 38°C, o diâmetro mediano foi 5,8 microns - o aumento de 1,2 microns não é

significante dentro do método experimental. Este resultado mostra que as emulsões de Pickering podem ser preparadas com um ingrediente ativo sólido disperso em um solvente que serve como um inibidor de maturação de Ostwald, mesmo quando a fase aquosa externa é de uma alta concentração eletrolítica. Tais formulações foram estáveis à coalescência quando armazenado sob alta temperatura.

Exemplo 5

A composição da emulsão de Pickering G como mostrada na tabela 1 acima foi preparada como se segue: poliisobutileno de peso molecular de 850 kDa foi dissolvido aproximadamente a 50°C em 5% de Isopar® V, o herbicida da fórmula (I) foi disperso no resto do Isopar® V e triturado através do uso de métodos convencionais, as duas porções de Isopar® V foram então combinadas sob agitação suave, a sílica vaporizada de superfície modificada Aerosil® R816 superfície foi dispersa na água e a solução de glifosato de potássio sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax®, a fase óleo foi adicionada à fase aquosa e então foi misturada sob alta pressão até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido, Rhodopol 23 e Proxel GXL foram adicionados e misturados até a homogeneidade. Quando diluído em água de torneira em um cilindro graduado uma emulsão extremamente bem dispersa foi obtida. Após sedimentação durante a noite, uma nata de emulsão foi coletada no topo do cilindro, mas com somente com 1 ou 2 inversões a nata foi totalmente ressuspensa. Após 4 meses de armazenamento à temperatura ambiente uma pequena quantidade de soro claro foi formada no fundo do produto formulado, mas não houve sedimento de partículas de ingrediente ativo. Estes resultados mostram que as emulsões de Pickering podem ser preparadas com um ingrediente ativo sólido disperso na fase óleo e que embora nenhum tensoativo ou dispersante estivessem presentes, tais formulações têm características de redispersão excelentes em um meio usado para diluí-las antes da aplicação, e que não há tendência do ingrediente ativo migrar na fase aquosa contínua.

Exemplo 6

A composição da emulsão de Pickering H e I como mostrada na

Tabela 1 acima, foi preparada como se segue: o líquido inibidor de maturação de Ostwald (oleato de metila ou parafina normal C₁₃₋₁₆ como apropriado) foi misturado com o ingrediente ativo sob agitação suave a aproximadamente 50°C, o óxido misto hidrofílico vaporizado Aerosil® COK84 foi disperso em
5 água de torneira sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax®, a fase óleo foi adicionada à fase aquosa, esta mistura foi aquecida a aproximadamente 50°C para reduzir a viscosidade da fase óleo e foi então misturada sob alta pressão até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido, Rhodopol 23 e Proxel GXL foram adicionados e mistu-
10 rados até a homogeneidade. Quando diluído em fertilizante nitrogenado 30-0-0 padrão uma dispersão de emulsão perfeita foi obtida, e após o armazenamento durante a noite nenhuma coalescência da emulsão foi observável. Estes resultados mostram que as emulsões de Pickering têm excelente es-
15 tabilidade à coalescência quando diluídas em altas concentrações eletrolíticas, e isso as faz altamente adequadas para o uso na agricultura, onde as soluções de fertilizante muitas vezes formam o meio de diluição da aplicação de pulverização. Após armazenamento por 26 dias a 50°C a formulação da composição I tinha um volume médio de diâmetro de 15,3 microns, insignifi-
20 cammente diferente do seu valor inicial de 15,8 microns. Estes resultados mostram que um líquido de parafina normal pode servir de um inibidor de maturação de Ostwald.

Exemplo 7

A composição da emulsão de Pickering J como mostrada na Tabela 1 acima foi preparada como se segue: cristais de prodiamina foram adi-
25 cionados à água em 40% em peso junto com o Rhodasurf BC-610 e triturados através do uso de equipamento convencional a um tamanho de partícula mediano de 0,6 microns, esta dispersão então foi agitada vigorosamente com Isopar® V de modo que toda a prodiamina fosse capturada na fase óleo (confirmado pela microscopia ótica em subamostras diluídas em água), a
30 sílica vaporizada de superfície modificada Aerosil® R816 foi dispersa em uma solução contendo metade de glifosato de diamônio sob alta pressão através da utilização de um misturador rotor/estator Turrax®, a dispersão de

prodiamina-Isopar[®] V foi então acrescentada à fase aquosa e misturada novamente sob alta pressão até que o tamanho objetivo de gotícula fosse obtido, os componentes restantes da formulação foram então adicionados e misturados até a homogeneidade. O diâmetro de gotícula mediano inicial (D_(V,0,5)) foi 10 microns. Depois de 1 mês de armazenamento a 50°C o diâmetro mediano foi 12 microns - o aumento de 2 microns não é significativo dentro do método experimental. Este resultado mostra que as emulsões de Pickering podem ser preparadas com um ingrediente ativo sólido disperso em um solvente que serve como um inibidor de maturação de Ostwald, mesmo quando a fase aquosa externa é de uma alta concentração eletrolítica. Tais formulações foram estáveis à coalescência quando armazenado sob alta temperatura.

Embora somente algumas modalidades exemplares desta invenção tenham sido descritas detalhadamente acima, os versados na técnica avaliarão sem dificuldade que muitas modificações são possíveis em modalidades exemplares sem partir materialmente dos novos ensinamentos e vantagens desta invenção. Consequentemente, todas as tais modificações são destinadas para estar incluídas dentro do escopo desta invenção como definido nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de emulsão pesticida líquida compreendendo
 - (a) uma fase aquosa contínua;
 - (b) pelo menos um sólido coloidal; e
 - 5 (c) uma emulsão de fase óleo dispersa compreendendo
 - (i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está pre-
10 sente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e
 - (ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio serve como a fase óleo.
2. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 1, em
15 que o ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água compreende um ingrediente pesticidamente ativo líquido essencialmente insolúvel em água.
3. Composição pesticida líquida de acordo com a reivindicação 2, em que o ingrediente pesticidamente ativo líquido essencialmente insolú-
20 vel em água é dissolvido em um solvente para formar um líquido de baixa viscosidade.
4. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, em que o ingrediente pesticidamente ativo insolúvel em água é preparado através da dissolução de um ingrediente pesticidamente ativo sólido essen-
25 cialmente insolúvel em água dissolvido em um solvente para formar um líquido de baixa viscosidade.
5. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, em que o ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em
30 água compreendendo um ingrediente pesticidamente ativo sólido essencialmente insolúvel em água disperso na fase óleo.
6. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, em que o ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em

água compreende um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa.

5 7. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, em que a fase aquosa contém pelo menos um agroquímico solúvel em água.

8. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 7, em que o agroquímico solúvel em água compreende pelo menos um eletrólito agroquímico solúvel em água.

10 9. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 8, em que pelo menos um eletrólito agroquímico solúvel em água compreende pelo menos um membro selecionado do grupo composto de sulfato de amônio, sulfato de magnésio, dicamba, diquate, glifosato, glufosinato, paraquate ou misturas dos mesmos e sais agricolamente aceitáveis dos mesmos.
15

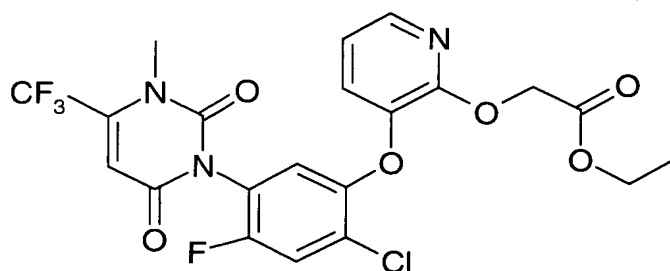
10. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 9, em que o eletrólito agroquímico solúvel em água compreende pelo menos um sal de glifosato selecionado do grupo composto de sais monossódico, monopotássico, diamônio, mono(dimetilamônio), mono(etanolamônio), mono(isopropilamônio) e mono(trimetilssulfônico).
20

11. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água compreende um herbicida de acetamida.

12. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 11, em que o herbicida de acetamida compreende pelo menos um membro selecionado do grupo composto de acetocloro, butacloro, metolacolor, S-metolacolor e pretilacolor, dimetenamida ou dimetenamida-P.
25

13. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 12, em que o acetamida compreende misturas de isômeros (R) e (S) de metolacolor em que a proporção de (S)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida e (*R*)-2-cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metóxi-1-metiletil) acetamida esteja na faixa de 50 a 100% a 50 a 0%.
30

14. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 5, em que a fase sólida dispersa compreende pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo sólido essencialmente insolúvel em água selecionado do grupo composto de clorotalonil, isoxaflutol, mesotriona, incluindo sais e quelatos dos mesmos, butafenacil, prodiamina, triazinas, herbicidas sulfonilurétricos, azoxistrobina, fludioxonil, tebuconazol e um composto da fórmula (I):



(I).

15. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 14, em que a fase sólida dispersa compreende pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo sólido essencialmente insolúvel em água selecionado do grupo composto de mesotriona, atrazina, simazina, terbutilazina, prodiamina, isoxaflutol, primisulfurona e prosulfurona.

16. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende menos 0,5% em peso de um emulsificador formado de um baixo peso molecular ou tensoativo polimérico.

17. Composição pesticida aquosa de acordo com a reivindicação 16 em que a composição é inteiramente livre de um emulsificador formado de um baixo peso molecular ou tensoativo polimérico.

18. Composição pesticida obtida através da diluição da composição pesticida como definida na reivindicação 1, em veículo adequado em uma quantidade suficiente para obter a concentração final desejada de cada um dos ingredientes ativos.

19. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 18, em que veículo é selecionado entre água, fertilizante líquido ou misturas dos mesmos.

20. Método para combater ou prevenir pragas em culturas vegetais úteis, compreendendo o dito método para formação de uma composição pesticida líquida compreendendo

- (a) uma fase contínua aquosa;
- (b) pelo menos um sólido coloidal; e
- (c) uma emulsão de fase óleo dispersa compreendendo
 - (i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencial-
 5 mente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreen-
 dendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso
 presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está pre-
 sente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a
 fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e
 - 10 (ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou
 miscível na fase óleo ou que por si próprio serve de fase óleo,
 diluindo a composição de emulsão, se necessário, em um veículo adequado,
 em uma quantidade suficiente para obter a concentração final desejada de
 cada um dos ingredientes ativos e tratar a área desejada com a dita compo-
 15 sição.

21. Método para combate ou prevenção de pragas em culturas
 vegetais úteis de acordo com a reivindicação 20, em que as culturas torna-
 ram-se tolerantes a pelo menos um dos ingredientes pesticidamente ativos
 em consequência de métodos convencionais de cultivo ou engenharia gené-
 20 tica.

22. Método de acordo com a reivindicação 21, em que as cultu-
 ras são tolerantes a inibidores de ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase e/ou
 HPPD e em que as culturas são tratadas pós-emergência com as ditas com-
 posições pesticidas.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, em que as cultu-
 ras são tolerantes a glifosato e são selecionadas do grupo composto de ca-
 nola, cereais, algodão, milho, arroz, soja e beterrabas.

24. Método para tratar materiais de construção ou peles, o dito
 método compreendendo revestimento ou impregnando um material de cons-
 30 trução ou o tratamento das ditas peles, com composições de emulsões pes-
 ticidas líquidas, compreendendo

- (a) uma fase contínua aquosa;

(b) pelo menos um sólido coloidal; e

(c) uma fase de emulsão óleo dispersa compreendendo

5 (i) pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa; e

10 (ii) pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald solúvel ou miscível na fase óleo ou que por si próprio sirva como a fase óleo.

25. Método de acordo com a reivindicação 24, em que a composição é diluída em um veículo líquido adequado antes do revestimento ou impregnação dos ditos materiais de construção ou peles.

RESUMO

Patente de Invenção: "**FORMULAÇÕES DE EMULSÃO DE PICKERING**".

5 A presente invenção provê concentrados aquosos de pesticida compreendendo pelo menos um sólido coloidal, uma emulsão fase de dispersa compreendendo pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo essencialmente insolúvel em água, que é por si próprio um líquido oleoso compreendendo a fase óleo, é um sólido, mas está dissolvido em um líquido oleoso presente na fase óleo, é um sólido e está disperso na fase óleo ou está presente como um sólido coloidal adsorvido à interface líquido-líquido entre
10 a fase aquosa contínua e a fase óleo dispersa e pelo menos um inibidor de maturação de Ostwald.