



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

(11) PI 0209423-1 B1

(22) Data do Depósito: 02/05/2002

(45) Data de Concessão: 01/11/2016



(54) Título: COMPOSIÇÃO INSETICIDA, E, PROCESSO PARA O CONTROLE DE INSETOS

(51) Int.Cl.: A01N 25/22; A01N 57/12

(30) Prioridade Unionista: 07/05/2001 DK PA 2001 00708

(73) Titular(es): CHEMINOVA A/S

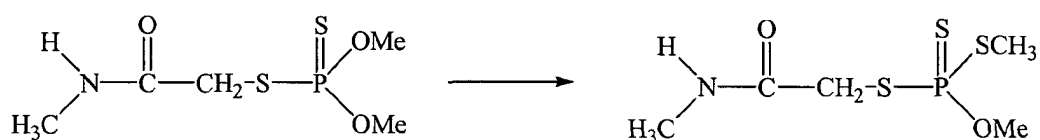
(72) Inventor(es): ANITA WENGEL, Técnica de Laboratório, VITA NIELSEN

“COMPOSIÇÃO INSETICIDA, E, PROCESSO PARA O CONTROLE DE INSETOS”

A presente invenção refere-se a uma composição inseticida tendo estabilidade melhorada no armazenamento e contendo dimetoato como um composto ativo, bem como a um processo para o controle de insetos. A composição inseticida de acordo com a invenção é particularmente útil para o controle de pragas de insetos, como os insetos sugadores e mastigadores, em áreas cultivadas com safras agrícolas e safras de plantação.

Dimetoato, denominado quimicamente como S-metil carbamoil metil fósforo ditioato de O,O-dimetila, é um composto bem conhecido para o controle de insetos indesejáveis. Ele é usado primeiramente para controlar insetos mastigadores e sugadores que atacam as safras agrícolas e de plantação, e trabalha tanto sistemicamente como por contacto. Quando se usa dimetoato, uma maior desvantagem é que o composto é termicamente instável e, em temperaturas acima de aproximadamente 50°C, pode decompor-se incontrolavelmente e, na pior das hipóteses, resultar em explosões. Mesmo em temperaturas mais baixas, dimetoato irá se decompor e levar à queda de atividade. Conseqüentemente, é essencial ser capaz de estabilizar formulações de dimetoato de modo a suportar até armazenamento a longo prazo sem perda de atividade, particularmente em ambientes climáticos quentes.

Na permanência, dimetoato irá se degradar no isômero S-metila correspondente de acordo com o seguinte mecanismo:



Isômero de S-metila demonstrou ser tóxico em mamíferos e, assim, é indesejável no produto final.

Várias formulações em que dimetoato tem sido estabilizado com vários estabilizadores são descritas na técnica anterior. Assim, a patente

US 3.090.719 descreve formulações de dimetoato estabilizantes com hidrocarbonetos aromáticos, cetonas alifáticas, cetonas cíclicas (também conhecidas como cetonas cicloparafínicas), acetatos de álcoois primários, acetatos de éter glicol e ésteres fosfóricos tri-alquílicos.

5 A patente US 5.234.919 descreve formulações estabilizadas contendo dimetoato, em que um sistema de solvente compreendendo um álcool alquílico inferior e um éster de acetato de alquila inferior é usado.

Na patente US 4.892.866, ácidos graxos de ciclopropeno são usados como estabilizadores para dimetoato e, na patente GB 2050170-A
10 descreve-se o uso de vários ácidos orgânicos em formulações de dimetoato, enquanto a patente GB 1043006 refere-se ao uso de vários anidridos, anidridos acéticos, anidridos propiônicos e anidridos butíricos, em particular, para a estabilização de formulações compreendendo dimetoato.

A patente US 3.278.369 descreve concentrados em emulsão de
15 diclorvos, um inseticida organofosfato, estabilizado com, por exemplo, anidrido acético ou anidrido maleico. Como se nota no exemplo 2 de referida publicação, anidrido acético resulta em um melhor efeito estabilizante do que anidrido maleico.

O objeto da presente invenção é prover composições
20 inseticidas tendo estabilidade melhorada em armazenamento mesmo em temperaturas acima da temperatura ambiente normal. Estabilidade suficiente em armazenamento é essencial em conjunto com os pesticidas comerciais, e a reduzida degradação dos produtos em sua permanência antes do uso final é financeiramente muito vantajosa.

25 Estabeleceu-se, agora, que era possível estabilizar dimetoato contra degradação térmica por meio de anidrido maleico. Assim, a presente invenção refere-se a uma composição inseticida em que dimetoato é estabilizado com anidrido maleico.

A invenção refere-se também a um processo para o controle de

insetos, referido processo sendo caracterizado pelo fato de que uma composição inseticida de acordo com a invenção, possivelmente após uma diluição, é distribuída proporcionalmente na área em que as safras são cultivadas, em uma quantidade adequada para pelo menos impedir o crescimento de insetos.

Como mostrado nos seguintes exemplos, anidrido maleico tem um efeito estabilizante consideravelmente melhor do que o anidrido acético. Em vista dos ensinamentos da técnica oriunda de US 3.278.369 em conexão com um composto relacionado, deve ser considerado surpreendente que anidrido maleico tem um efeito estabilizante significativamente melhor em dimetoato em comparação com uma quantidade correspondente de anidrido acético. Comparado a anidrido acético, anidrido maleico pode, assim, ser usado em quantidades menores para estabilizar formulações de dimetoato sem por em risco a estabilidade em conjunto com a permanência a longo prazo, mesmo em altas temperaturas. Além do efeito estabilizante melhorado de anidrido maleico, também o grau de cheiro detestável é mais baixo tanto durante o processo de fabricação como quando em uso do que ocorre com anidrido acético.

A composição inseticida de acordo com a invenção contém, preferivelmente, 0,1 a 20 partes em peso de anidrido maleico, calculado na base de 100 partes em peso de dimetoato. O uso de anidrido maleico em uma quantidade abaixo de 0,1 parte em peso, pode ser apropriado em certas formulações, desde que nenhum limite inferior para o efeito estabilizante de anidrido maleico tenha sido estabelecido. No entanto, geralmente uma concentração acima de 0,1 parte em peso de anidrido maleico é preferida para assegurar uma durabilidade suficientemente estabilizada. Em certos casos, pode ser apropriado usar uma quantidade de anidrido maleico em uma formulação acima de 20 partes em peso, desde que nenhum limite superior para o efeito estabilizante tenha sido estabelecido. Geralmente, no entanto,

um teor de anidrido maleico de até 20 partes em peso, para cada 100 partes em peso de dimetoato deve ser suficiente para assegurar um alto grau de estabilidade em armazenamento. Mais preferivelmente, a composição inseticida contém 1 a 15 partes em peso de anidrido maleico e, mais preferivelmente, a composição inseticida contém 2 a 10 partes em peso de anidrido maleico, calculado na base de 100 partes em peso de dimetoato.

A composição inseticida, de acordo com a invenção, pode ser formulada de modos muito diferentes para obter o efeito de estabilidade em armazenamento. Por exemplo, a composição inseticida pode ser formulada como uma preparação sólida contendo apenas dimetoato particulado e anidrido maleico.

No entanto, geralmente é preferido formular dimetoato e anidrido maleico juntos com pelo menos um outro componente. Referido pelo menos um componente pode ser outro composto biologicamente ativo ou um composto que é inerte em relação a dimetoato. Componentes inertes podem ser sólidos ou líquidos e tanto orgânicos como inorgânicos. Sempre que o componente é inerte em relação a dimetoato, pelo menos o outro componente é particularmente apropriado para dissolver, dispersar ou emulsificar dimetoato.

As composições inseticidas de acordo com a invenção podem ser preparadas, por exemplo, na forma de soluções à base d'água ou de óleo, pós, materiais pulverulentos, pastas, suspensões à base d'água ou de óleo, concentrados emulsificáveis, microemulsões, microcápsulas, grânulos e grânulos dispersáveis em água. A escolha do tipo de formulação depende altamente da aplicação futura da mesma. Em uma forma de realização da presente invenção, a composição inseticida é formulada como um concentrado a ser diluído por um diluente apropriado antes do uso. Particularmente, é preferido formular a composição inseticida como um concentrado emulsificável.

Uma lista de componentes típicos para uma formulação líquida

pode incluir, inter alia, óleos, compostos de hidreto de carbono alifáticos, cíclicos e aromáticos, por exemplo, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados ou compostos derivados dos mesmos, benzenos alquilados bem como compostos dos mesmos, álcoois alifáticos, cíclicos e aromáticos, ciclo-hexanona ou solventes altamente polares.

Para certos tipos de formulações, é desejável adicionar um ou mais compostos tensoativos previstos para assegurar a estabilização física das formulações e para certificar que as formulações estão sendo rapidamente absorvidas pelas safras/ plantas em que elas devem ser usadas. Os compostos tensoativos podem ser tanto iônicos como não iônicos. Uma lista de compostos tensoativos apropriados pode incluir sais de metal alcalino, metal alcalino terroso e sais de amônio de ácidos sulfúricos aromáticos, por exemplo, ácido ligno, ácido fenol, ácido naftaleno, ou ácido naftaleno dibutil sulfônico bem como ácidos graxos; ácidos alquílicos, ácidos alquil aril sulfônicos; sais de sulfatos de álcool graxo; condensados de naftalenos sulfonados e compostos derivados compreendendo formaldeído; condensados de ácidos naftaleno ou naftaleno sulfônico com fenol e formaldeído, bem como condensados de álcool graxo/ óxido de etileno e ésteres de sorbitol.

Pós e materiais de polvilhamento podem ser obtidos misturando ou triturando dimetoato e anidrido maleico, possivelmente juntos com um ou mais excipientes sólidos, ou saturando excipientes sólidos com soluções de anidrido maleico e dimetoato em solventes voláteis, evaporando os solventes e, possivelmente, triturando o produto em pós. Os grânulos podem ser obtidos granulando os pós preparados como descrito acima ou tornando dimetoato e anidrido maleico absorvidos em excipientes sólidos. Exemplos de excipientes sólidos apropriados são aluminossilicato, talco, óxido de magnésio calcinado, tipos de diatomita e de argila, como caulim e bentonita.

Se desejado, as composições inseticidas de acordo com a

invenção também podem conter agentes anti-espuma, colóides protetores, espessantes, absorventes de UV, corantes, inibidores de corrosão e outros compostos ativos pesticidas.

5 As composições inseticidas de acordo com a invenção compreendem formulações sólidas e líquidas para uso imediato para serem espalhadas em uma área, para a qual o controle de insetos é desejado, e formulações líquidas altamente concentradas que são geralmente diluídas antes do uso.

10 Os concentrados podem conter até 95%, em peso, de dimetoato com base no peso da formulação, preferivelmente, entre 10 e 70%, em peso, e, mais preferivelmente, entre 20 e 60%, em peso. Após uma diluição com uma composição apropriada, geralmente água, que será freqüentemente escolhida, antes do uso, o teor de dimetoato variará dependendo do fim relevante, tipicamente, no entanto, a dosagem
15 corresponderá a uma distribuição proporcional, de até 1 kg de dimetoato por um hectare, preferivelmente até 0,5 kg por um hectare.

As formulações de acordo com a invenção são aplicáveis para o controle de um número elevado de insetos, primeiramente insetos sugadores e mastigadores, em áreas de cultivo com safras agrícolas e de plantação em
20 particular, mas podem, vantajosamente, ser usadas em outros lugares infectados com insetos indesejados, por exemplo, áreas onde os insetos vivem ou onde seus ovos eclodem.

Os seguintes exemplos ilustram métodos para a realização da invenção, mas de modo algum representam delimitações dos mesmos:

25 Exemplo 1

Três concentrados emulsificáveis (Ia, Ib e Ic) contendo dimetoato foram preparados misturando-se os componentes listados abaixo nas quantidades especificadas. Referidas quantidades são expressas em partes em peso.

Componentes	Ia	Ib	Ic
Dimetoato	38,8	38,7	38,7
Ciclo-hexanona	43,2	43,1	43,1
Xileno	13,2	12,5	12,5
Berol 992 (álcool alcoxilado – emulsificador)	4,8	4,75	4,75
Anidrido maleico	0	0	0,95
Anidrido acético	0	0,95	0

5 A formulação Ia não contém qualquer composto para a estabilização de dimetoato, enquanto, na formulação Ib, anidrido acético é usado como um estabilizador. As formulações Ia e Ib não estão de acordo com a invenção, mas servem como exemplos de comparação na formulação Ic (de acordo com a invenção).

10 As formulações foram armazenadas em temperaturas diferentes durante vários períodos de tempo, em que a porção pro rata de degradação de dimetoato foi determinada. Os resultados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1

% de degradação de dimetoato							
14 dias a 54°C			3 meses a 40°C			1 ano a 30°C	
Ia	Ib	Ic	Ia	Ib	Ic	Ia	Ic
8,0	2,4	1,2	7,8	7,2	1,3	9,1	5,8

15 Os resultados da tabela 1 mostram que após ser armazenado durante 14 dias a 54°C, dimetoato foi estabilizado duas vezes tanto efetivamente com anidrido maleico como com anidrido acético. Quando armazenado durante 3 meses a 40°C, a estabilidade em armazenagem obtida foi acima de 5 vezes melhor com anidrido maleico do que com anidrido acético. Após ser armazenado durante 1 ano a 30°C, o produto ainda mostra uma baixa degradação em comparação com o produto sem qualquer estabilizador.

20 Exemplo 2

Várias formulações foram preparadas pelo mesmo processo como no exemplo 1, mas tendo vários teores de anidrido, a saber 0,5%, em

peso, 1%, em peso, 2%, em peso, e 3%, em peso, com base no peso da formulação. Referidas concentrações de anidrido maleico correspondem a um teor de 1,2 partes em peso, 2,5 partes em peso, 4,9 partes em peso, e 7,4 partes em peso de anidrido maleico, respectivamente, para 100 partes em peso de dimetoato. Por razões de comparação de estabilidade, formulações correspondentes foram preparadas, em que o anidrido maleico foi substituído por anidrido acético. Os resultados aparecem na tabela 2.

Tabela 2

Teor de estabilizador na formulação	% de degradação de dimetoato			
	Anidrido acético		Anidrido maleico	
	14 dias a 54°C	3 meses a 40°C	14 dias a 54°C	3 meses a 40°C
0,5 %, em peso	4,2	13,5	4,1	3,4
1%, em peso	2,4	7,2	1,2	1,3
2%, em peso	2,1	4,3	-	1,1
3%, em peso	1,6	4,1	0	1,1

Os resultados da tabela 2 mostram que o efeito estabilizante já é demonstrável em um teor de anidrido maleico de 0,5%, em peso. Em comparação com anidrido acético, o efeito estabilizante de anidrido maleico na baixa concentração de 0,5%, em peso, quando armazenado durante 3 meses a 40°C, é particularmente evidente. O efeito estabilizante de anidrido maleico melhora quando uma concentração aumentada nas formulações até uma inibição de degradação aparentemente completa ser obtida após uma armazenamento relativamente a curto prazo, durante 14 dias a 54°C. Quando em armazenamento durante 3 meses a 40°C, a máxima estabilização possível parece obtível com uma concentração de anidrido maleico de 2%, em peso, desde que a adição de uma quantidade aumentada de anidrido maleico não resulte em outra diminuição da quantidade de dimetoato degradado.

Exemplo 3

Um concentrado sem qualquer emulsificador foi preparado dissolvendo-se, inicialmente, 547 g de dimetoato em 444 g de ciclo-hexanona. Subseqüentemente, como um estabilizador, 1%, em peso, de anidrido maleico foi misturado, correspondendo a 1,6 partes em peso de anidrido maleico com

base em 100 partes em peso de dimetoato. Compostos comparáveis contendo 3%, em peso, e 5%, em peso, de anidrido maleico foram preparados, correspondendo a 4,9 partes em peso, e 8,2 partes em peso de anidrido maleico, respectivamente, com base em 100 partes em peso de dimetoato. Por razões de comparação de estabilidade, também um composto sem qualquer estabilizador foi preparado.

Os compostos preparados foram armazenados durante 14 dias a 54°C, em que a porção pro rata de degradação foi determinada. Os resultados são mostrados na tabela 3.

10 **Tabela 3**

Teor de estabilizador na formulação	Degradação pro rata de dimetoato após 14 dias a 54°C
0	9,0
1%, em peso	1,7
3%, em peso	1,2
5%, em peso	0,7

Como se nota na tabela 3, se o teor de estabilizador for aumentado, uma composição líquida contendo dimetoato, um solvente (ciclohexanona) e um estabilizador (anidrido maleico) mostra uma degradação mais baixa e, assim, durabilidade prolongada. Nenhum limite superior para a máxima estabilização obténível foi estabelecido.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição inseticida tendo melhorada estabilidade no armazenamento e contendo dimetoato **caracterizada pelo** fato de que o dimetoato é estabilizado por anidrido maleico, em que a referida composição contém 0,1 a 20 partes em peso de anidrido maleico, calculado na base de 100 partes em peso de dimetoato.

2. Composição inseticida, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição contém 1 a 15 partes em peso de anidrido maleico, calculado na base de 100 partes em peso de dimetoato.

3. Composição inseticida, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição contém 2 a 10 partes em peso de anidrido maleico, calculado na base de 100 partes em peso de dimetoato.

4. Composição inseticida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada pelo** fato de que a composição é preparada como um concentrado a ser diluído com um diluente apropriado antes do uso.

5. Composição inseticida, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada pelo** fato de que o

concentrado contém um emulsificador e um solvente, de modo a obter um concentrado emulsificável.

6. Composição inseticida, de acordo com a reivindicação 4 ou 5, **caracterizada pelo** fato de que o teor de dimetoato é de até 95%, em peso, com base no peso da formulação.

7. Composição inseticida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, **caracterizada pelo** fato de que o teor de dimetoato está entre 10 e 70%, em peso, com base no peso da formulação.

8. Composição inseticida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 7, **caracterizada pelo** fato de que o teor de dimetoato está entre 20 e 60%, em peso, com base no peso da formulação.

9. Processo para o controle de insetos **caracterizado pelo** fato de que uma composição inseticida como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, possivelmente após uma diluição, é distribuída proporcionalmente na área em que safras são cultivadas em uma quantidade adequada para pelo menos impedir o crescimento de insetos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que a composição é distribuída proporcionalmente na área em que safras são cultivadas em uma quantidade de até 1 kg de dimetoato por hectare.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, **caracterizado pelo** fato de que a composição é distribuída proporcionalmente na área em que safras são cultivadas em uma quantidade de até 0,5 kg de dimetoato por hectare.