



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

(11) PI 0923218-4 B1

(22) Data do Depósito: 10/12/2009

(45) Data de Concessão: 22/05/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE RESINA CONTENDO ACETAMIPRID, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA CONTENDO ACETAMIPRID

(51) Int.Cl.: A01N 25/10; A01N 43/40; A01N 47/40; A01N 51/00; A01P 7/04

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2008 JP 2008-317194

(73) Titular(es): NIPPON SODA CO., LTD.

(72) Inventor(es): SATORU YAMAMURA; YUICHI MAEKAWA; MASAYUKI SUKEKAWA

“COMPOSIÇÃO DE RESINA CONTENDO ACETAMIPRID, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA CONTENDO ACETAMIPRID”

CAMPO TÉCNICO

[1] A presente invenção se refere a um método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola da qual a liberação do ingrediente ativo químico agrícola é controlado.

[2] A prioridade é reivindicada do pedido de patente japonês nº 2008-317194, depositado em 12 de dezembro de 2008, o conteúdo do qual é aqui incorporado por referência.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[3] Formulações químicas agrícolas em um estado sólido que contém ingredientes ativos químicos agrícolas são usadas como um spray em água tal como nos campos de arrozal. Se um ingrediente químico agrícola exibe alta solubilidade em água, o ingrediente ativo químico agrícola pode ser liberado muito rapidamente da formulação química agrícola. Se a velocidade de liberação do ingrediente ativo químico agrícola é muito alta, problemas podem surgir em que a fitotoxicidade pode ocorrer, e um efeito residual suficiente pode se tornar não obtível.

[4] De modo a resolver estes problemas, assim, formulações químicas agrícolas da qual a liberação do ingrediente ativo químico agrícola é controlado, foram propostas e desenvolvidas. Por exemplo, o documento 1 de patente propõe uma composição de resina contendo produto químico agrícola obtida misturando: (a) pelo menos um tipo de matéria prima química agrícola rapidamente solúvel em água; (b) uma substância insolúvel em água ou uma substância pouco solúvel em água tendo um ponto de fusão ou um ponto de amolecimento de 50°C ou maior alta mas mais baixa que 130°C; e (c) carbono branco, sob aquecimento no ponto de fusão ou no ponto de amolecimento da

substância (b) ou uma temperatura maior mas abaixo de 130°C.

[5] Além disso, documento 2 de patente propõe uma formulação química agrícola de liberação controlada para aplicação na superfície da água tendo uma excelente propriedade de flutuar e dispersar, que compreende uma composição de resina contendo produto químico agrícola que compreende um ingrediente ativo químico agrícola, polietileno, e sílica hidrofóbica; um método de produção do mesmo; e uma composição química agrícola de liberação controlada.

[6] Entretanto, mesmo com tal uma composição química agrícola ou uma formulação química agrícola como descrito nos documentos 1 e 2 de patente, o controle da liberação do ingrediente ativo químico agrícola nem sempre é suficiente. Assim, existe uma demanda para o desenvolvimento das composições químicas agrícolas da qual a liberação do ingrediente ativo químico agrícola é suficientemente controlado.

[7] Além disso, o documento 3 de patente propõe uma formulação química agrícola em que uma composição que compreende um ingrediente ativo químico agrícola, um copolímero de estireno-anidrido maleico, e um agente de controle de liberação (polímero solúvel em água, óxido de silício, ou um tensoativo), está em um estado compatível ou forma uma matriz. Ainda, o documento 4 de patente propõe uma formulação química agrícola em que uma composição que compreende um ingrediente ativo químico agrícola, um copolímero de estireno-anidrido maleico, e um sal de metal de um ácido graxo como um agente de liberação controlada, estão em um estado compatível ou forma uma matriz. Nos documentos 3 e 4, uma composição usando 50% em massa de carbono branco hidrofílico descrito como um exemplo comparativo. A composição exhibe uma alta explosão inicial (a taxa de liberação após 15 minutos da adição à água), e após 72 horas cai para um estado, sendo assim chamado de estoque morto, na qual a taxa de liberação pára de aumentar.

Documentos de Patente

[8] Documento 1 de patente: Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. H8-92007

[9] Documento 2 de patente: Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. H11-315004

[10] Documento 3 de patente: WO 2006/013972

[11] Documento 4 de patente: WO 2007/091494

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[12] Incidentalmente, mesmo com tal uma composição que compreende um ingrediente ativo químico agrícola, um copolímero de estireno-anidrido maleico, e um agente de liberação controlada, como descrito no documento 3 de patente acima, é necessário realizar ensaios em várias razões de composição do ingrediente ativo químico agrícola, o copolímero de estireno-anidrido maleico, e o agente de liberação controlada, de modo a ajustar a razão da composição para ser ótima, de modo que um nível adequado de explosão inicial seja exibido, e também de modo que a razão de liberação pode ser mantida aumentando mesmo após 72 horas. Por esta razão, um tempo longo foi requerido para projetar uma composição de resina contendo produto químico agrícola tendo um histórico da taxa de liberação desejada.

[13] Assim, é um objeto da presente invenção prover um método que pode rapidamente projetar uma composição de resina contendo produto químico agrícola tendo um histórico de razão de liberação desejada e pode produzir tal uma composição de resina contendo produto químico agrícola.

[14] Portanto, os inventores da presente invenção conduziram estudos intensivos com consideração de tais situações da técnica anterior. Como um resultado, eles verificaram que uma composição de resina contendo produto químico agrícola tendo um histórico da taxa de liberação desejada pode ser rapidamente produzida por: preparando uma pluralidade de

composições em diferentes razões de composição diferentes; obter respectivamente históricos da taxa de liberação das mesmas; analisar os dados das taxas de liberação e as razões da composição por um método de quadrados mínimos lineares; derivar uma equação para estimar a taxa de liberação de uma taxa de liberação; e designar a razão de composição de acordo com esta equação de estimação.

[15] Além disso, eles verificaram que, é possível, selecionar a razão de composição de acordo com o método da presente invenção, para rapidamente projetar e produzir uma composição tal que um nível adequado de explosão inicial pode ser exibido, e também tal que a taxa de liberação pode manter aumentado mesmo depois de 72 horas, mesmo se a composição usa um carbono branco hidrofílico que tinha sido considerado por ter um histórico de liberação não apropriada como descrito nos exemplos comparativos nos documentos 3 e 4 de patente, documentos semelhantes. A presente invenção foi completada com base nestes achados.

[16] Em outras palavras, a presente invenção inclui os seguintes aspectos.

[17] [1] Um método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola que inclui:

misturar um ingrediente ativo de produto químico agrícola A tendo uma solubilidade em água de 100 ppm ou mais a 25°C, um copolímero de estireno-anidrido maleico ou uma resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e um carbono branco, às razões de composição arbitrárias, de modo a preparar uma pluralidade de tipos de composição,

granular respectivamente estas composições para ter um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm , adicionar estas composições granuladas a 25°C de água destilada, e medir a taxa de liberação $Y(t)$ (% em massa) de um ingrediente ativo de produto agrícola A após t horas da adição,

analisar o teor de Ac (% em massa) do ingrediente ativo de

produto agrícola A e o teor de Ca (% em massa) do carbono branco com relação à massa total do ingrediente ativo de produto agrícola A, o copolímero estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero estireno-anidrido maleico, e o carbono branco, e a assim taxa de liberação medida $Y(t)$, por um método de quadrados mínimos lineares, de modo a obter

$$\text{Equação (I): } Y_{ey}(t) = a(t) \times Ac_s + b(t) \times Ca_s + c(t)$$

(desde que, na equação (I): o símbolo $Y_{ey}(t)$ representa a taxa de liberação estimada (% em peso) do ingrediente ativo de produto agrícola A após 1 hora da adição; os símbolos $a(t)$, $b(t)$, e $c(t)$ representam coeficientes após t horas obtidos do método de quadrados mínimos lineares; o parâmetro t representa o tempo decorrido (h) após a adição; os símbolos Ac_s e Ca_s representam respectivamente o teor (% em massa) do ingrediente ativo de produto agrícola A, a resina da mistura de copolímero estireno-maleico ou um copolímero estireno-anidrido maleico, e o carbono branco);

selecionar um teor de Ac_s do ingrediente ativo de produto agrícola A de uma variação não menos que 5% em massa e não maior que 35% em massa, e um teor de Ca_s do carbono branco de uma variação não menos que 0,1% em massa, de modo que a taxa de liberação estimada $Y_{ey}(0,25)$ do ingrediente ativo de produto agrícola A após 15 minutos da adição à 25°C de água destilada não ser maior que 40% em massa na dita Equação (I); e

misturar o ingrediente ativo de produto agrícola A, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina da mistura de copolímero de estireno-anidrido maleico, e o carbono branco, de modo que os assim teores selecionados de Ac_s e Ca_s possam ser alcançados.

[18] [2] O método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola de acordo com [1], onde o ingrediente ativo químico agrícola A é um composto à base de neonicotinóide.

[19] [3] O método para produzir uma composição de resina

contendo produto químico agrícola de acordo com [1], onde o ingrediente ativo químico agrícola A é pelo menos um tipo de composto selecionado do grupo que consiste de nitenpiram, imidacloprid, acetamiprid, tiametoxam, clotianidin, tiacloprid, e dinotefuran.

[20] [4] Um método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola que inclui:

selecionar respectivamente um teor de acetamiprid Ac_{SA} e um teor de carbono branco Ca_{SA} com relação à massa total de acetamiprid, um copolímero de estireno-anidrido maleico ou uma resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e carbono branco hidrofílico, de uma variação que satisfaz as inequações de: $0,524 \times Ac_{SA} + 1,422 \times Ca_{SA} - 6,009 \leq 40\%$ em massa, 5% em massa $\leq Ac_{SA} \leq 35\%$ em massa, e $Ca_{SA} \geq 0.1\%$ em massa; e

misturar acetamiprid, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e o carbono branco hidrofílico, de modo que o assim teor selecionado de Ac_{SA} e Ca_{SA} possam ser alcançados.

[21] [5] O método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola de acordo com um de [1] a [5], onde a hidrofobicidade do carbono branco é 20% ou menor.

[22] [6] O método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola de acordo com um de [1] a [5], onde a resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico é uma mistura de um copolímero de estireno-anidrido maleico com colofônia ou um derivado da mesma, ou de modo alternativo, um polímero tendo uma unidade de repetição derivada de ácido salicílico ou um derivado do mesmo.

[23] [7] Uma composição de resina contendo produto químico agrícola produzida pelo método de produção de acordo com qualquer um de [1] a [6].

[24] [8] Composição de resina contendo produto químico agrícola que compreende acetamiprid, um copolímero de estireno-anidrido maleico ou uma resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e carbono branco hidrofílico, onde o teor de acetamiprid Ac_{SA} e o teor de carbono branco Ca_{SA} com relação à massa total da acetamiprid, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e o carbono branco hidrofílico satisfaz as inequações de $0,524 \times Ac_{SA} + 1,422 \times Ca_{SA} - 6,009 \leq 40\%$ em massa, $5\% \text{ em massa} \leq Ac_{SA} \leq 35\%$ em massa, e $Ca_{SA} \geq 0.1\%$ em massa.

[25] [9] Pó a granel que compreende a composição de resina contendo produto químico agrícola de acordo com [7] ou [8].

[26] [10] Formulação química agrícola que inclui o pó a granel de acordo [9].

[27] [11] Formulação química agrícola de acordo com [10], onde o diâmetro médio de partícula do pó a granel é $200\mu\text{m}$ ou menor.

[28] [12] Método para produzir uma formulação química agrícola, que inclui granular a composição de resina contendo produto químico agrícola de acordo com [7] ou [8].

[29] [13] Método para produzir uma formulação química agrícola de acordo com [12], onde a granulação é realizada por pelo menos um tipo de método selecionado do grupo que consiste de um processo de granulação por tombamento, um processo de granulação por agitação, um processo de granulação por extrusão, um processo de granulação por rolamento, um processo de granulação por esmagamento, e um processo de granulação fluidizado.

EFEITO DA INVENÇÃO

[30] O método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção é capaz de rapidamente projetar e produzir uma composição de resina contendo produto químico

agrícola e uma formulação química agrícola com a qual o fenômeno, conhecido como explosão inicial, na qual o ingrediente ativo químico agrícola é abundantemente liberado dentro de um período curto de tempo, é suprimido a um nível adequado, e o fenômeno, conhecido como estoque morto, em que o ingrediente químico agrícola que deveria ser fundamentalmente liberado mas mesmo assim permanece ao não ser completamente liberado, é suprimido. Além disso, com a composição de resina contendo produto químico agrícola e a formulação química agrícola da presente invenção, fitotoxicidade devido ao aumento da quantidade de resíduo da colheita do ingrediente ativo químico agrícola não deve ocorrer quando manter o efeito residual, e ainda mais, a permanência no ambiente pode ser evitada. Além disso, em adição aos efeitos acima mencionados, a composição de resina contendo produto químico agrícola e a formulação química agrícola da presente invenção tem um efeito para melhorar o efeito residual do ingrediente ativo químico agrícola, um efeito para reduzir a lavagem dentro do meio ambiente, um efeito para reduzir a quantidade total esterilizada total, um efeito para reduzir o número de vezes de pulverização, e um efeito para aliviar a toxicidade para o aplicador da pulverização, por causa da estabilidade à luz melhorada, o controle de volatilidade, e a resistência à chuva melhorada, e assim são particularmente úteis como um agente de tratamento de semente e um agente de tratamento do solo.

MELHOR MODO DE REALIZAR A INVENÇÃO

Composição de resina contendo produto químico agrícola

[31] O método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção inclui:

misturar um ingrediente ativo de produto químico agrícola A tendo uma solubilidade em água de 100 ppm ou mais a 25°C, um copolímero de estireno-anidrido maleico ou uma resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e um carbono branco, às razões de composição

arbitrárias, de modo a preparar uma pluralidade de tipos de composição,

granular respectivamente estas composições para ter um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm , adicionar estas composições granuladas a 25°C de água destilada, e medir a taxa de liberação $Y(t)$ (% em massa) de um ingrediente ativo de produto agrícola A após t horas da adição,

analisar o teor de A_c (% em massa) do ingrediente ativo de produto agrícola A e o teor de C_a (% em massa) do carbono branco com relação à massa total do ingrediente ativo de produto agrícola A, o copolímero estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero estireno-anidrido maleico, e o carbono branco, e a assim taxa de liberação medida $Y(t)$, por um método de quadrados mínimos lineares, de modo a obter

$$\text{Equação (I): } Y_{ey}(t) = a(t) \times A_{c_s} + b(t) \times C_{a_s} + c(t)$$

(desde que, na equação (I): o símbolo $Y_{ey}(t)$ representa a taxa de liberação estimada (% em peso) do ingrediente ativo de produto agrícola A após 1 hora da adição; os símbolos $a(t)$, $b(t)$, e $c(t)$ representam coeficientes após t horas obtidos do método de quadrados mínimos lineares; o parâmetro t representa o tempo decorrido (h) após a adição; os símbolos A_{c_s} e C_{a_s} representam respectivamente o teor (% em massa) do ingrediente ativo de produto agrícola A, a resina da mistura de copolímero estireno-maleico ou um copolímero estireno-anidrido maleico, e o carbono branco);

selecionar um teor de A_{c_s} do ingrediente ativo de produto agrícola A de uma variação não menos que 5% em massa e não maior que 35% em massa, e um teor de C_{a_s} do carbono branco de uma variação não menos que 0,1% em massa, de modo que a taxa de liberação estimada $Y_{ey}(0,25)$ do ingrediente ativo de produto agrícola A após 15 minutos da adição à 25°C de água destilada não ser maior que 40% em massa na dita Equação (I); e

misturar o ingrediente ativo de produto agrícola A, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero

de estireno-anidrido maleico, e o carbono branco, de modo que os assim teores selecionados de Ac_se Ca_s possam ser alcançados.

(Ingrediente ativo químico agrícola A)

[32] O ingrediente ativo químico agrícola A, para uso na presente invenção tem uma solubilidade em água de 100 ppm ou mais, e de preferência 500 ppm ou mais, a 25°C. Com relação ao ingrediente ativo químico agrícola A, é possível usar compostos que são geralmente usados como produtos químicos agrícolas, tais como bactericida, um inseticida, um acaricida, um regulador de crescimento de planta, um herbicida, um rodenticida, um agente antibacteriano, um antifúngico, e um agente antialgas. Estes compostos podem ser usados sozinhos ou como uma mistura de dois ou mais tipos.

[33] O ingrediente ativo químico agrícola A pode ser exemplificado por compostos à base de neonicotinóides tais como netenpiram (solubilidade em água: 590000 ppm (20°C)), acetamiprid (solubilidade em água: 4250 ppm (25°C)), imidacloprid (solubilidade em água: 510 ppm (20°C)), tiametoxam (solubilidade em água: 4100 ppm (20°C)), clotianidin (solubilidade em água: 327 ppm (20°C)), tiacloprid (solubilidade em água: 185 ppm (20°C)), e dinotefuran (solubilidade em água: 54300 ppm (20°C)); compostos à base de fósforo tais como acefato (solubilidade em água: 790000 ppm (20°C)), N'-(4-cloro-o-touil)-N,N-dimetilformamida (solubilidade em água: 250 ppm (20°C)), e DDVP (solubilidade em água: 18000 ppm (25°C)); compostos à base de carbamato tais como bendiocarp (solubilidade em água: 280 ppm (20°C)), cartap (solubilidade em água: 200000 ppm (20°C)), e etiofencarb (solubilidade em água: 1800 ppm (20°C)); e outros compostos inseticidas tais como oxamil (solubilidade em água: 280000 ppm (20°C)), e D-D (solubilidade em água: 2000 ppm (20°C)). Entre estes, são preferidos compostos à base neonicotinóide, mas preferido são netenpiram, acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, clotianidin, tiacloprid e dinotefuran, e

particularmente preferido é acetamiprid.

(Copolímero de estireno-anidrido maleico ou resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico)

[34] O termo “copolímero de estireno-anidrido maleico” usado na presente invenção inclui resinas fabricadas por reações de copolimerização entre estireno e anidrido maleico, seus derivados. Estes derivados podem ser exemplificados por resinas fabricadas pelas reações de copolimerização entre estireno e anidrido maleico e depois esterificado por um álcool, sulfonado por um agente de sulfonação, ou imidizado por uma amina, e produtos neutralizados das resinas esterificadas acima. Com relação a estes derivados, preferidos são resinas esterificadas por um álcool. A forma da polimerização do copolímero de estireno-anidrido maleico não particularmente limitada. As unidades de monômero podem ser randomicamente repetidas ou podem ser repetidas em um formato de bloco. Também, a forma da cadeia molecular pode ser ou linear ou ramificada. Tal uma cadeia molecular ramificada pode ser feita por, por exemplo, polimerização reticulada.

[35] O termo “resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico” se refere a uma mistura de um copolímero de estireno-anidrido maleico como mencionado acima e um tipo diferente de resina. O tipo diferente de resina para fornecer à mistura pode ser exemplificada por uma resina à base de poliolefina, uma resina de poli(met)acrilato, uma resina à base de poliestireno, uma resina à base de poliéster, uma resina à base de cloreto de polivinila, uma resina de cloreto de polivinilideno, uma resina de poliamida, uma resina de poliacetal, uma resina de policarbonato, e uma resina de poliuretana.

[36] Exemplos da resina à base de poliolefina incluem: resinas de polietileno tais como polietileno de baixa densidade, polietileno de média densidade, polietileno de alta densidade, cera de polietileno, e elastômeros de etileno- α -oleína; copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de

etileno/ácido (met)acrílico, polipropileno, copolímeros de propileno/etileno, copolímeros de etileno/propileno, polibuteno, copolímeros de etileno/propileno/butadieno; e semelhantes.

[37] Exemplos das resinas à base de poli(met)acrilato incluem: homopolímeros de metacrilato de metila; copolímeros à Base de (met)acrilato feitos pela copolimerização ou de um éster alquila de ácido acrílico ou um éster de alquila de ácido metacrílico com um tipo diferente de monômero tal como etileno, estireno, α -metilestireno, e acrilonitrila, resinas (met)acrílicas resistentes ao impacto feitas pela copolimerização de um éster de alquila de ácido (met)acrílico, butadieno, estireno, e acrilonitrila; e semelhantes.

[38] Exemplo das resinas à base de poliestireno inclui: homopolímeros de estireno; poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímero de metacrilato de metila/butadieno/estireno, copolímeros de estireno/ácido (met)acrílico, e copolímeros de estireno/acrilonitrila, e semelhantes.

[39] Exemplos de resinas à base de poliéster incluem: poliésteres aromáticos tais como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibuteno, naftalato de polietileno; poliésteres feitos pela condensação de dióis e ácido dicarboxílico, que são usados para resinas para revestimento e tais aplicações; e semelhante. Dentre estes, preferido é um poliéster feito por polimerização por condensação de um diol alifático e um ácido dicarboxílico.

[40] Além disso, exemplos das resinas à base de poliéster também incluem copolímeros de polihidroxialcanoato tipificados por copolímeros de 3-hidroxi-*n*-butirato/3-hidroxi-*n*-valerato, homopolímeros compostos somente de hidroxialcanoato tipificado por ácido polilático, policaprolactona, e copolímeros de ácido polilático e poliéster, e tais resinas biodegradáveis.

[41] Exemplos de resinas à base de cloreto de polivinila incluem: homopolímeros de cloreto de polivinila; copolímeros de cloreto de vinila com um tipo diferente de monômero tal como etileno, propileno, acrilonitrila, cloreto de vinilideno, acetato de vinila, e semelhantes.

[42] Dentre estas resinas, preferido é colofônia ou derivado da mesma, ou de modo alternativo, um polímero tendo uma unidade repetitiva derivada de ácido salicílico ou um derivado do mesmo, em termos da compatibilidade com o ingrediente ativo químico agrícola e a propriedade para controlar a liberação do ingrediente ativo químico agrícola.

[43] Colofônia é uma resina natural proveniente das plantas do pinheiro. Os principais componentes são ácido abiético, isômeros do mesmo, e semelhante. É conhecido que grupos carboxila de ácido abiético são altamente reativos, e assim são capazes de produzir vários derivados de colofônia por reação com compostos tendo grupos funcionais tais como um grupo epóxi, um grupo silanol, um grupo alcoxisilano, um grupo hidroxila, um grupo amino, um grupo imino, um grupo isocianato, um grupo isocianato bloqueado, um grupo cilocarbonato, um grupo éter vinílico, um grupo tio éter vinílico, um grupo aminometilol, um grupo aminometilol alquilado, um grupo acetal, e um grupo cetal. Exemplos específicos de tais derivados de colofônia incluem óleo de colofônia, fenol modificado por colofônia, e ácido maleico modificado por colofônia.

[44] Exemplos do polímero tendo uma unidade repetitiva derivada de ácido salicílico ou um derivado do mesmo incluem: polímeros feitos por condensação de ácido salicílico ou um derivado do mesmo; polímeros feitos por condensação de ácido salicílico ou um derivado do mesmo com um tipo diferente de ácido hidroxicarboxílico; e semelhante. Polímeros comercialmente disponíveis tendo uma unidade repetitiva derivada de ácido salicílico ou um derivado do mesmo podem ser exemplificados por polissalicilato linear fabricado por PROVIRON e semelhante.

[45] A resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico não está especificamente limitada em termos da razão da mistura de um copolímero de estireno-anidrido maleico a um tipo diferente de resina. Por exemplo, se colofônia ou um derivado da mesma, ou de modo alternativo,

um polímero tendo uma unidade repetitiva derivada de ácido salicílico ou um derivado do mesmo, é usado como o tipo deferente de resina, a razão da mistura do copolímero de estireno-anidrido maleico é de preferência de 30 a 99% em massa, e mais preferivelmente de 50 a 99% em massa, com relação ao peso da resina misturada.

(Carbono branco)

[46] O termo “carbono branco” usado na presente invenção se refere a aqueles chamados de sílica amorfa sintética, sílica hidratada, sílica úmida, ou silicato sintético. O diâmetro médio de partículas primárias do carbono branco é de preferência de 0,5 a 100 nm. Além disso, embora carbono branco usualmente tem uma estrutura de rede de Si-O, na presente invenção é preferível usar um tipo de carbono branco que não tem estrutura de cristal fixada (isto é, pó de dióxido de silício amorfo). É preferível quem o carbono branco seja hidrofílico. Especificamente falando, a hidrofobicidade do carbono branco é de preferência 20% ou menos, mais preferivelmente 5% ou menos, e particularmente de preferência 0%.

[47] A hidrofobicidade foi medida pelo seguinte procedimento. Primeiro, 0,2g de carbono branco foi pesado e colocado em um béquer de 200 ml. Depois, 50 ml de água destilada foi adicionada ao mesmo, e a mistura foi agitada com um agitador magnético. Enquanto agita a solução, metanol foi gradualmente adicionado à mesma gota a gota usando uma pipeta. No ponto na qual o pó que flutua na superfície da solução não pode ser observado, foi considerada como o ponto final. Depois, a hidrofobicidade foi calculada da seguinte equação.

$$\text{Hidrofobicidade (\%)} = x/(50 + x) \times 100$$

[48] Note que, o símbolo x representa a quantidade de metanol adicionado na mesma (ml).

[49] Carbono branco comercialmente disponível pode ser exemplificado por: “Carplex #80”, “Carplex #67”, “Carplex #1120”, e

“Carplex XR”, que são nomes de produtos fabricados por DSL. Japan Co., Ltd; “Nipsil NS-T”, “Nipsil NS-K”, e “Nipsil NA”, que são nomes de produtos fabricados por Tosoh Silica Corp.; “AEROSIL 200”, que é um nome de produto fabricado por Nippon Aerosil Co. Ltd.; e “Finesil” e “Tokusil”, que são nomes de produtos fabricados por Tokuyama Corp.

[50] No método para produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção, primeiramente, i ingrediente ativo químico agrícola A, o copolímero de estireno-anidrido maleico o a resina misturada ao copolímerode estireno-anidrido maleico (abaixo, pode ser referida como uma “resina pouco solúvel em água”), e o carbono branco, como mencionado acima, são misturados a razões de arbitrárias de composição de modo a preparar uma pluralidade de tipos de composição.

[51] Embora o método para preparar estas composições não é especificamente limitado enquanto o método é capaz de modo homogêneo misturar o ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco, na presente invenção preferido são um método de fusão, um método de solvente, e um método de precipitação de pH. Em qualquer método de preparação, é preferível dissolver ou dispersar o ingrediente ativo químico agrícola A ou acetamiprid em uma matriz que compreende a resina pouco solúvel em água.

[52] O método de fusão é um método de preparação tendo as etapas de: fundir o ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco sob aquecimento; e amassar a mistura.

[53] Mais especificamente, o método de fusão pode ser exemplificado por: um método no qual a resina pouco solúvel em água é colocada em um amassador ou um tal dispositivo e fundida sob aquecimento, o ingrediente ativo químico agrícola A e o carbono branco são, respectivamente, adicionados à mesma, e em seguida, a mistura é fundida e amassada, e um método no qual o ingrediente ativo químico agrícola A, a

resina pouco solúvel em água, e o carbono branco são misturados, e essa mistura é fundida sob aquecimento e amassada em um amassador de aquecimento contínuo ou tal um dispositivo.

[54] A temperatura para fusão durante o método de fusão não é especificamente limitado, desde que o ingrediente ativo químico agrícola A não seja decomposto, mas pode ser suficientemente compatibilizado com ou homogeneamente misturado com a resina pouco solúvel em água a esta temperatura. No método de fusão, é conveniente realizar o processo de fusão e de amassamento em uma temperatura tão baixa quanto possível de modo a evitar a decomposição do ingrediente ativo químico agrícola A por aquecimento, bem como fazê-lo dentro de um curto período de tempo. No entanto, quando a temperatura de fusão é fixada muito baixa, pode ser às vezes difícil atingir o estado suficientemente compatível ou o estado homogeneamente misturado porque a viscosidade do produto fundido aumenta. Portanto, é preferível fundir a mistura por adição de um tensoativo. Ao adicionar um tensoativo, pode tornar-se possível obter uma composição homogênea mesmo em um estado altamente viscoso.

[55] O método de solvente é um método de preparação tendo as etapas de: dissolver ou dispersar o ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água e o carbono branco, em um solvente orgânico para fazer a mistura homogênea; e depois remover o solvente orgânico por destilação.

[56] Mais especificamente, o método do solvente pode ser exemplificado por um método em que um solvente é carregado em um recipiente, em seguida, a resina pouco solúvel em água e o ingrediente ativo químico agrícola A são, respectivamente, adicionados ao mesmo, a mistura é agitada sob aquecimento para completamente dissolver a resina pouco solúvel em água e o ingrediente ativo químico agrícola A no solvente, o carbono branco é adicionado e dispersado na mesma e, posteriormente, o solvente é

completamente removido por destilação.

[57] O solvente usado no método de solvente não é particularmente limitado, enquanto que a resina pouco solúvel em água e o ingrediente ativo químico agrícola A a ser usados podem ser dissolvidos e estavelmente presentes com o solvente. Exemplos dos mesmos incluem: hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, tais como xileno, tolueno, alquil naftaleno, fenilxililietano, querosene, gasóleo, hexano e ciclohexano; hidrocarbonetos halogenados, tais como o clorobenzeno, diclorometano, dicloroetano e tricloroetano; alcoóis tais como metanol, etanol, isopropílico álcool, butanol, hexanol, e etileno glicol; éteres tais como éter dietílico, éter dimetílico de etileno glicol, tetrahydrofurano, e dioxano; ésteres tais como acetato de etila e acetato de butila; cetonas tais como acetona, metiletilcetona, metil isobutil cetona e cicloexanona; nitrilas tais como acetonitrila e isobutironitrila; amidas de ácido tais como dimetilsulfóxido, N, N-dimetilformamida, e N, N-dimetilacetamida; e óleos vegetais tais como óleo de soja e óleo de caroço de algodão. Destes, particularmente preferidos são diclorometano, acetona, e metanol.

[58] A quantidade de solvente usado no método de solvente não é particularmente limitada, desde que o ingrediente ativo químico agrícola A e uma resina pouco solúvel em água podem ser dissolvidos com o solvente nesta quantidade. A quantidade é de preferência dentro de uma variação de 10 a 20% em massa em relação a quantidade total do ingrediente ativo químico agrícola A e a resina pouco solúvel em água.

[59] É desejável realizar a produção dissolvendo os ingredientes com a pouca quantidade pequena de solvente quanto possível porque os custos não serão desperdiçados na remoção do solvente por destilação. No entanto, quando a quantidade de solvente é pequena, pode ser difícil às vezes por meio de agitação obter uma resina em um estado compatível ou um estado homogeneamente misturado por causa dos aumentos de viscosidade. Portanto, é preferível dissolver os ingredientes com um solvente por adição de um

tensoativo. Ao adicionar um tensoativo, pode tornar-se possível obter uma composição homogênea, mesmo em um estado altamente viscoso.

[60] A temperatura de dissolução do ingrediente ativo químico agrícola A e a resina pouco solúvel em água com um solvente, é de preferência de 20 a 40°C, de modo a manter o ingrediente ativo químico agrícola A estável.

[61] Um método usual pode ser empregado como um método para remover o solvente por destilação. Exemplos específicos do mesmo pode incluir um método de destilação a pressão reduzida, um método de destilação por calor, e um método de destilação por calor a pressão reduzida. Além disso, um método que utiliza um granulador de secagem por pulverização também pode ser usado. Além disso, também é possível exemplificar um método no qual um solvente pobre é adicionado ao ingrediente ativo químico agrícola A e a resina pouco solúvel em água, de modo a precipitar o ingrediente ativo químico agrícola A e a resina pouco solúvel em água, e em seguida, o precipitado é filtrado.

[62] No método de fusão e no método de solvente, a ordem de seqüência para fundir ou dissolver o ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco não é especificamente limitada. É possível fundir ou dissolvê-los ou ao mesmo tempo ou em tempos diferentes. Além disso, também é possível fundir ou dissolver quantidades pré-determinadas do ingrediente ativo químico agrícola A, da resina pouco solúvel em água, do carbono branco, em diversos tempos separados. Além disso, dependendo da razão da composição, tanto o método de solvente e o método de fusão podem ser aplicados em conjunto.

[63] O método de precipitação por pH é um método de preparação tendo as etapas de: preparar uma solução alcalina que contém a resina pouco solúvel em água, o ingrediente ativo químico agrícola A, e o carbono branco; e depois acidificar o pH desta solução.

[64] Mais especificamente, o método de precipitação por pH pode ser exemplificado por um método no qual a resina pouco solúvel em água e o ingrediente ativo químico agrícola são adicionados e completamente dissolvidos em uma solução de amônia, o carbono branco é adicionado e disperso na mesma, então o ácido clorídrico é adicionado para acidificar o pH desta solução de modo a precipitar os ingredientes, e este precipitado é filtrado e seco.

[65] Assim a composição preparada pelo método acima referido é granulada para ter um diâmetro médio de partícula (de 10 a 25 μm) que é adequado para medir a taxa de liberação. A granulação pode ser realizada por pelo menos um tipo de método selecionado do grupo que consiste de um processo de granulação por tombamento, um processo de granulação por agitação, um processo de granulação por extrusão, um processo de granulação por rolamento, um processo de granulação por esmagamento, e um processo de granulação fluidizado. Durante a granulação da composição, um agente auxiliar de granulação tal como um tensoativo pode ser adicionado.

[66] Na presente invenção, granulação por meio de um processo de granulação por esmagamento é preferencialmente empregada de modo a ajustar o diâmetro médio de partícula. No processo de granulação por esmagamento, é possível utilizar um pulverizador para uso na produção de grânulos de extrusão-moldados, ou um moinho de pinos, um moinho de jato, ou tal um moinho para uso na produção de pós umectáveis. Além disso, nos casos em que a composição da resina contendo produtos químicos agrícolas é produzida pelo método de solvente, é possível, usar um granulador de secagem por pulverização, em simultâneo, realizar a remoção do solvente por destilação e a granulação.

[67] A taxa de liberação foi medida da seguinte maneira. As composições granuladas foram, respectivamente, pesadas precisamente para que cada amostra possa conter 10 mg do ingrediente ativo químico agrícola A, e colocadas em um recipiente de frasco de 100 ml. Em seguida, 80 ml a

25°C de água destilada e 20 ml de uma solução de 4-hidroxibenzoato de metila (500 mg/litro de água destilada) como um padrão interno foram adicionadas nas mesmas. O recipiente foi selado, invertidos cinco vezes, e deixado ainda em uma câmara termostática a 25°C até o momento da amostragem. Após um período de tempo predeterminado, o recipiente foi invertido cinco vezes. Em seguida, cerca de 0,7 ml da solução foi amostrada (filtrada com um filtro de 0,45 µm). A concentração do ingrediente ativo químico agrícola A na solução da amostra foi medida por HPLC. A taxa de liberação foi determinada pela porcentagem com relação à concentração do ingrediente ativo químico agrícola A assumindo que o ingrediente ativo químico agrícola A na composição foi todo dissolvido em água.

[68] Esta medida dá uma pluralidade de dados que mostram a relação entre o conteúdo A_c (% em massa) e o ingrediente ativo químico agrícola A e o conteúdo C_a (% em massa) do carbono branco na composição, em relação à massa total do ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água e o carbono branco, e a taxa de liberação medida de $Y(t)$, após t horas da adição.

[69] Esses dados foram analisados pelo método dos mínimos quadrados lineares, e

$$\text{Equação (I): } Y_{ev}(t) = a(t) \times A_{CS} + b(t) \times C_{aS} + c(t)$$

(desde que, na Equação (I): o símbolo $Y_{ev}(t)$ representa a taxa de liberação estimada (% em massa) do ingrediente ativo químico agrícola A após t horas a partir da adição; os símbolos $a(t)$, $b(t)$ e $c(t)$ representam coeficientes após t horas obtidos pelo método dos mínimos quadrados lineares; o parâmetro t representa o tempo decorrido (horas) após a adição; os símbolos A_{CS} e C_{aS} representam, respectivamente, o teor (% em massa) do ingrediente ativo químico agrícola A e o teor (% em massa) do carbono branco em relação à massa total do ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco) é obtido.

[70] Através do método de cálculo acima mencionado, a Equação (Ia) para obter a estimativa de taxa de liberação de $Y_{ev}(0,25)$ do ingrediente ativo químico agrícola A após 15 minutos da adição a 25°C de água destilada, e a Equação (IIa) para obter a estimativa de taxa de liberação de $Y_{ev}(120)$ do ingrediente ativo químico agrícola A após 120 horas a partir da adição a 25°C de água destilada, pode ser dada.

$$\text{Equação (Ia): } Y_{ev}(0,25) = a(0,25) \times b + Ac(0,25) \times Ca + c(0,25)$$

$$\text{Equação (IIa): } Y_{ev}(120) = a(120) \times b + Ac(120) \times Ca + c(120)$$

[71] Por exemplo, quando acetamiprid é usado como o ingrediente ativo químico agrícola A e carbono branco hidrofílico é usado como o carbono branco, a Equação 1a e a Equação 2a podem ser dadas pelo método de cálculo acima mencionado.

$$\text{Equação 1a: } Y_{evA}(0,25) = 0,524 \times Ac_{SA} + 1,422 \times Ca_{SA} - 6,009$$

$$\text{Equação 2a: } Y_{evA}(120) = 1,545 \times Ac_{SA} + 2,945 \times Ca_{SA} - 7,562$$

[72] Na Equação 1a e na Equação 2a, o símbolo $Y_{evA}(0,25)$ representa a taxa de liberação estimada de acetamiprid após 15 minutos da adição a 25°C de água destilada; o símbolo $Y_{evA}(120)$ representa a taxa de liberação estimada de acetamiprid após 120 horas a partir da adição a 25°C de água destilada; o símbolo Ac_{SA} representa o teor de acetamiprid na composição em relação à massa total de acetamiprid, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco hidrofílico, e o símbolo Ca_{SA} representa o teor de carbono branco hidrofílico na composição em relação à massa total de acetamiprid, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco hidrofílico.

[73] Em seguida, o teor de Ac_S o do ingrediente ativo químico agrícola A na composição em relação à massa total do ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel em água, e o carbono branco, é selecionado de uma variação não inferior a 5% em massa e não superior a 35% em massa, e o teor de Cas do carbono branco na composição em relação à massa total do ingrediente ativo químico agrícola A, a resina pouco solúvel

em água, e o carbono branco, é selecionado uma variação não inferior a 0,1% em massa, de modo a satisfazer a inequação de: taxa de liberação estimada de $Y_{ev} (0,25) \leq 40\%$ em massa, e de preferência de 6% em massa \leq taxa de liberação estimada de $Y_{ev} (0,25) \leq 20\%$ em massa.

[74] Por exemplo, quando acetamiprid é usado como o ingrediente ativo químico agrícola A e carbono branco hidrofílico é usado como o carbono branco, Ac_{SA} e Ca_{SA} são respectivamente selecionados a partir de uma variação que satisfaz as inequações de: taxa de liberação estimada de $Y_{evA} (0,25) = 0,524 \times Ac_{SA} + 1,422 \times Ca_{SA} - 6,009 \leq 40\%$, em massa, 5% em massa $\leq Ac_{SA} \leq 35\%$ em massa e $Ca_{SA} \geq 0,1\%$ em massa.

[75] Por exemplo, quando 30% em massa é selecionado como o teor de acetamiprid, o teor de carbono branco hidrofílico não é inferior a 0,1% em massa e não superior a 21,30% em massa.

[76] Da mesma forma, quando 5% em massa é selecionado como o teor de acetamiprid, o teor de carbono branco hidrofílico não é inferior a 0,1% em massa e não superior a 30,51% em massa.

[77] Do mesmo modo, quando 35% em massa é selecionado como o teor de acetamiprid, o teor de carbono branco hidrofílico não é inferior a 0,1% em massa e não superior a 19,46% em massa.

[78] Por fim, o ingrediente ativo químico agrícola A, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e carbono branco são misturados de forma que o teor selecionado de Ac_S do ingrediente ativo químico agrícola e o teor de Ca_S do carbono branco pode ser alcançado. Ao fazê-lo, a composição de resina contendo produto químico agrícola alvo é preparada. O método de preparação pode ser exemplificado pelo método de fusão, o método de solvente, e o método de precipitação por pH como mencionado acima. A fim de aumentar a precisão para controlar a taxa de liberação, é preferível preparar a composição de resina contendo produto químico agrícola alvo pelo mesmo método como

o método de preparação que tem sido empregado para preparar as composições de modo a obter a taxa de liberação estimada.

[79] A composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção obtida pelo método de produção com base na taxa de liberação estimada $Y_{ev}(t)$, acima referida é de preferência de tal forma que o teor do ingrediente ativo químico agrícola A não é inferior a 5% em massa e não superior a 35% em massa e o teor de carbono branco não pode ser inferior a 0,1% em massa, em relação à massa total do ingrediente ativo químico agrícola A, o copolímero de estireno-anidrido maleico ou a resina misturada ao copolímero de estireno-anidrido maleico, e o carbono branco, e a taxa de liberação medida $Y(0,25)$ do ingrediente ativo químico agrícola A após 15 minutos da adição da composição que foi granulada para ter um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm a 25°C de água destilada não pode ser superior a 40% em massa.

[80] A composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção pode ser formada em tamanhos adequados de partículas, de modo a produzir um pó a granel para ser utilizado na formulação de produtos químicos agrícolas. O diâmetro médio da partícula do pó a granel da composição de resina contendo produto químico agrícola varia dependendo da finalidade de aplicação, sem qualquer limitação. No entanto, é preferível definir o diâmetro a ser de 200 μm ou menores, e, particularmente, de preferência 1 a 100 μm . Além disso, em relação ao pó a granel para uso na formulação de produtos químicos agrícolas, é possível fazer uma combinação de dois ou mais tipos de composições de resina contendo produtos químicos agrícolas da presente invenção que tem diferentes tamanhos de grãos e constituições. Ao fazer uma combinação desta forma, a velocidade de liberação do ingrediente ativo químico agrícola A pode ser ajustado. Além disso, o pó a granel para uso na formulação de produtos químicos agrícolas pode também ser preparado separadamente utilizando dois ou mais tipos de

ingredientes ativos químico agrícola A para produzir tipos de composição de resina contendo produto químico agrícola que são, respectivamente, apropriados para respectivos tipos de ingredientes, e em seguida, misturar adequadamente essas composições.

Formulação química agrícola

[81] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção compreende pelo menos um tipo de composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção.

[82] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção pode utilizar um material de formulação de base de acordo com a finalidade de aplicação. Exemplos de material de formulação de base incluem: agentes controladores de liberação, tais como um polímero solúvel em água e um tensoativo, sais inorgânicos tais como carbonato de cálcio, cloreto de potássio e sulfato de sódio; ácidos orgânicos tais como ácido cítrico, ácido málico, ácido fumárico e ácido esteárico; e sais de ácidos orgânicos; açúcares tais como lactose e sacarose; aditivos inorgânicos tais como pó de alumina, sílica gel, zeólita, hidroxiapatita, fosfato de zircônio, fosfato de titânio, óxido de silício, óxido de titânio, óxido de zinco, hidrotalcita, caulinita, montmorilonita, talco e argila; antioxidantes tais como o galato de n-propila e butilhidroxianisol; ajustadores de pH e agentes de tamponamento tais como tripolifosfato de sódio, dihidrogenofosfato de sódio e fosfato de amônio, corantes tais como Food Blue n ° 1, azul de metileno, e pigmento vermelho 48; e outros agentes, tais como antissépticos, lubrificantes, absorvedores de ultravioleta, e agentes antiestáticos.

[83] Exemplos de polímeros solúveis em água são: polímeros solúveis em água natural tais como amido e gelatina; derivados de celulose semissintéticos tais como carboximetilcelulose, metilcelulose, e hidroxipropil celulose; polímeros sintéticos solúveis em água tais como álcool polivinílico, polímeros à base de ácido poliacrílico, poliacrilamida, polietileno glicol.

[84] O tensoativo não é limitado desde que ele pode ser utilizado para formulações químicas agrícolas usuais. Alguns exemplos específicos de um tensoativo não iônico incluem: tensoativos do tipo de éster de açúcar tais como ésteres de ácidos graxos (C_{12-18}) de sorbitano (C_{12-18}), ésteres de ácidos graxos (C_{12-18}) de sorbitano POE, e ésteres de ácidos graxos de sacarose, tensoativos do tipo de ácidos graxos tais como ésteres de ácidos graxos (C_{12-18}) de POE, ésteres de ácido de resina POE, e diésteres de ácidos graxos (C_{12-18}) de POE, tensoativos tipo álcool tais como éteres de alquila de POE (C_{12-18}), tensoativos tipo alquil fenol tais como éteres de alquil fenila (C_{12-18}) de POE, éteres de dialquil fenila (C_{12-18}) de POE, e produtos de condensação de formalina de éter de alquil fenila (C_{12-18}) de POE; tensoativos tipo polímero em bloco de polioxietileno/polioxipropileno tais como polímeros em bloco de polioxietileno/polioxipropileno e éteres de polímero em bloco de polioxietileno/polioxipropileno de alquila (C_{12-18}); tensoativos tipo alquilamina tais como alquilaminas (C_{12-18}) de POE e amidas de ácidos graxos (C_{12-18}) de POE; tensoativos tipo bisfenol tais como éteres de bisfenol de ácidos graxos de POE; tensoativos poliaromáticos cíclicos tais como éteres de benzila fenila (ou fenila fenila) de POA e éteres de estirila fenila (ou fenila ou fenila) de POA; tensoativos à base de silício e à base de flúor tais como silício tipo éter de POE, silício tipo éster de POE e tensoativos POE à base de flúor e POE; e tensoativos tipo de óleo vegetal tais como óleo de mamona de POE e óleo de rícino endurecido de POE.

[85] Exemplos de um tensoativo aniônico incluem: tensoativos tipo sulfato tais como sulfatos de alquila (C_{12-18} , Na, NH_4 , e alcanolamina), sulfatos de alquil éter de POE (C_{12-18} , Na, NH_4 , e alcanolamina), sulfatos de alquil fenil éter de POE (C_{12-18} , NH_4 , alcanolamina e Ca), sulfato de éter de fenila (ou fenila fenila) benzila (ou estirila) de POE (Na, NH_4 , e alcanolamina), e sulfatos de polímero em bloco de polioxietileno/polioxipropileno (Na, NH_4 , e alcanolamina); tensoativos do

tipo sulfonato tais como sulfonatos de parafina (alcano) sulfonato (C_{12-22} , Na, Ca e alcanolamina), AOS (C_{14-16} , Na e alcanolamina), dialquil sulfosuccinatos (C_{8-12} , Na, Ca e Mg), sulfonatos de alquil benzeno (C_{12} , Na, Ca, Mg, NH_4 , alquilamina, alcanol, amina, e ciclohexilamina), sulfonatos de mono- ou dialquil (C_{3-6}) naftaleno (Na, NH_4 , alcanolamina, Ca e Mg), produtos de condensação de sulfonato de naftaleno/formol (Na e NH_4), dissulfonatos de alquil (C_{8-12}) difenil éter (Na e NH_4), sulfonatos de lignina (Na e Ca), sulfonatos de fenil alquil (C_{8-12}) éter de POE (Na), meio ésteres de ácido alquil (C_{8-12}) sulfosuccínico (Na); fosfatos de alquil (C_{8-12}) éter de POE (Na e alcanolamina) tais como sais de ácidos graxos do tipo de ácido carboxílico (C_{12-18} , Na, K, NH_4 e alcanolamina), sarcosinatos de ácido N-metil-graxo (C_{12-18} e Na), e sais de ácido de resina (Na e K) e tensoativos do tipo fosfato tais como fosfato de mono-ou dialquil (C_{8-12}) fenil éter de POE (Na e alcanolamina), fosfatos de fenila (fenila ou fenila) de éter benzilado (ou estirilado) de POE (Na e alcanolamina), fosfatidilcolina/fosfatidiletanolimina (lecitina), fosfatos de alquila (C_{8-12}).

[86] Exemplos de um tensoativo catiônico incluem: tensoativos do tipo de amônio tais como cloretos de alquiltrimetilamônio (C_{12-18}), cloretos de metil-polioxi-etileno-alquil (C_{12-18}) amônio, brometos de alquil-N-metil- (C_{12-18}) piridínio, cloretos de mono ou dialquil (C_{12-18}) amônio metilados e dicloretos de alquil (C_{12-18}) pentametil propileno diamino, tensoativos do tipo benzalcônio tais como cloretos de benzalcônio e cloretos de alquil dimetil benzalcônio (C_{12-18}); e cloretos de benzetônio (cloretos de octil fenóxi etóxi etil dimetil benzil amônio).

[87] Exemplos de um tensoativo anfotérico incluem: tensoativos do tipo betaína tais como dialquil (C_{8-12}) diamino etil betaínas e alquil (C_{12-18}) dimetil benzil betaínas; e tensoativos do tipo de glicina tais como dialquil (C_{8-12}) diamino etil glicinas e alquil (C_{12-18}) dimetil benzil glicinas.

[88] Estes tensoativos podem ser usados sozinhos ou como uma

mistura de dois ou mais tipos.

[89] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção pode conter um ingrediente ativo de produto químico agrícola B, além do ingrediente ativo químico agrícola A contido na composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção.

[90] O ingrediente ativo de produto químico agrícola B não deve ser limitado por se é líquido ou sólido, se é um composto orgânico ou um composto inorgânico, quer se trate de um único composto ou uma mistura de compostos, e assim por diante. O ingrediente ativo de produto químico agrícola B pode ser utilizado pela seleção de compostos geralmente usados como produtos químicos agrícolas, tais como um bactericida, um inseticida, um acaricida, um regulador de crescimento, um herbicida, um rodenticida, um agente antibacteriano, um agente antifúngico e um agente antialgas. Estes ingredientes ativos de produtos químicos agrícolas podem ser usados sozinhos ou como uma mistura de dois ou mais tipos.

[91] Exemplos de bactericida como o ingrediente ativo químico agrícola B incluem: agentes de cobre tais como cloreto de cobre básico e sulfato de cobre básico; agentes de enxofre tais como tiuram, zineb, maneb, mancozeb, ziram, propineb e policarbamato; agentes polihaloalquiltio tais como captan, folpet, e diclorofluanid; agentes de cloro orgânico tais como clorotalonil e ftalida; agentes de fósforo orgânicos, tais como IBP, EDDP, triclofosmetila, pirazofos e fosetil; agentes de benzimidazol tais como tiofanato-metila, benomila, carbendazim, e tiabendazol; agentes dicarboxilmida tais como iprodione, procymidone, vinclozolin, e fluoroimida; agentes de carboxiamida tais como oxicarboxin, mepronil, flutolanil, tecloftalam, triclâmida e pencicuron; agentes de acilalanina tais como metalaxila, oxadixila e furalaxila; agentes de metoxiacrilato tais como cresoxim-metila, azoxistrobin e metominostrobin; agentes de anilino-pirimidina como andoprim, mepanipirim, pirimetanil e diprozinil;

[92] Agentes SBI tais como triadimefon, triadimenol, bitertanol, myclobutanil hexaconazol, propiconazol, triflumizol, procloraz, pefurazoato, fenarimol, pirifenox, triforine, flusilazol, etaconazol, diclobutorazol, fluotrimazol, flutriafen, penconazol, diniconazol, imazalil, tridemorph, fenpropimorph, butiobato, epoxiconazol e metconazol; agentes antibióticos tais como polioxinas, blasticidin S, kasugamicin, validamycin e sulfato de diidroestreptomicina; cloridrato de propamocarb, quintozene, hydroxi-isoxazol, metasulfocarb, anilazine, isoprotilane, probenazol, chinometionat, ditianon, dinocap, diclomezine, ferimzone fluazinam, piroquilon, triciclazol, ácido oxolínico, ditianon, acetato de iminoctadina, cimoxanil, pirrolnitrin, metasulfocarb, diethofencarb, binapacryl, lecitina, bicarbonato de sódio, fenaminosulf, dodina, dimetomorph, óxido de fenazina, carpropamid, flusulfamida, fludioxonil e famoxadon.

[93] Exemplos de inseticida/acaricida como o ingrediente ativo químico agrícola B incluem: fósforo orgânico e inseticidas à base de carbamatos tais como fention, fenitrothion, diazinon clorpirifos, ESP, vamidotion, fentoato, dimetoato, formotiono, malation, triclorfon, tiometon, phosmet, diclorvos, acephato, EPBP, paration metílico, oxidemeton-metila, etion, salition, cyanophos, isoxation, piridafention, phosalone, metidation, sulprofos, clorfenvinphos, tetraclorvinphos, dimetylvinphos, propaphos, isofenphos, etiltiometon, profenofos, piraclufos, monocrotophos, azinphos-metila, aldicarb, metomil, tiodicarb, carbofuran, carbosulfan, benfuracarb, furatiocarb, propoxur, BPMC, MTMC, MIPC, carbaryl, pirimicarb, etiofencarb, e fenoxicarb;

inseticidas à base de piretróides tais como a permetrina, cipermetrina, deltametrina, fenvalerato, fempropatrina, piretrinas, aletrina, tetrametrina, resmetrina dimetrina, propatrina, fenotrina, protrina, fluvalinato, ciflutrina, cialotrina, flucitrinato, etofenprox, cicloprotrina, tralometrina, silafluofeno, brofenprox, e acrinatrina, inseticidas à base de benzoiluréia e

outros tais como diflubenzuron, clorfluazuron, hexaflumuron, triflumuron, flufenoxuron, flucicloخورon, buprofezin, piriproxifen, metoprene, benzoepin, diafentiuron, fipronil, cartap, tiocyclam, bensultap, sulfato de nicotina, rotenone, metaldeído, óleo de máquina, BT ou inseto de vírus patogênico, e tais como pesticidas microbianos, e agentes de feromônio;

nematicidas tais como phenamiphos e fostiazate e acaricidas tais como clorobenzilato, fenisobromolato, dicofol, amitraz, BPPs, benzomate, hexytiadox, óxido de fenbutatin, polynactin, quinometionato, CPCBS, tetradifon, avermectin, milbemectin, clofentezina, cyhexatin, piridabem, fenyiroximate, tebufenpirad, pirimidifen, fenotiocarb e dienoclor.

[94] Exemplos do regulador de crescimento da planta como ingrediente ativo químico agrícola B incluem: giberelinas (por exemplo, giberelina A3, giberelina A4, e giberelina A7), IAA e NAA.

[95] Exemplos de herbicidas como o ingrediente ativo químico agrícola B incluem: herbicidas à base de anilida tal como diflufenican e propanil; herbicidas à base de cloroacetoanilida tais como as alaclor e pretilaclor; herbicidas à base de ácido ariloxialcanóico tais como 2,4-D e 2,4-DB; herbicidas à base de ácido ariloxifenoxialcanóico tais como diclofop-metila e fenoxaprop-etila; herbicidas à base de ácido arilcarboxílico tais como dicamba e piritiobac; herbicidas à base de imidazolina tais como imazaquin e imazetapir, herbicidas à base de uréia tais como diuron e isoproturon; herbicidas à base de carbamato tais como clorprofam e fenmedifam; herbicidas á base de tiocarbamato tais como tiobencarb e EPTC; herbicidas á base de dinitroanilina tais como trifluralin e pendimetalin; herbicidas á base de difenil éter tais como acifluorfen e fomesafen; herbicidas á base de sulfoniluréia tais como metil bensulfuron e nicosulfuron; herbicidas á base de triazinone, tais como as metribuzin e metamidron;

herbicidas á base de triazinas tais como atrazina e cianazina; herbicidas à base de triazopirimidina tais como flumetsulam; herbicidas à

base de nitrila tais como bromoxinil e diclobenil; herbicidas à base de ácido fosfórico tais como glifosato e glufosinato; herbicidas à base de sal de amônio quaternário tais como paraquat e difenzoquat; herbicidas à base de imida cíclica tais como flumiclorac-pentila e flutiacet-metila; herbicidas à base de ácido benzoilaminopropiônico tais como benzoylprop-etila, isoxaben, etofumesato, oxadiazon, piperophos, daimuron, bentazona, benfuresate, difenzo-quat, triazofenamida, quinclorac, clomazone, sulcotrione, cinmetylin, ditiopir, pirazolate, piridate, flupoxam; e, além disso, os herbicidas à base de cicloexanodiona tais como sethoxidim e tralkoxidim.

[96] Exemplos de sinergistas/antídotos como o ingrediente ativo químico agrícola B incluem: éter de octaclorodipropila, butóxido de piperonila, cyneprin, IBTA, benoxacor, cloquintocet-metila, cyometrinil, diclormida, fenclorazol-etila, fenclorim, flurazol, flaxofenimi, furilazol, mefenpir dietila, MG191, anidrido naftálico, oxabetrinil, e os compostos à base de neonicotinóides.

[97] Exemplos de agente antibacteriano/antifúngico/antialgas como o ingrediente ativo químico agrícola B incluem: trialquiltriâmina, etanol, álcool isopropílico, álcool propílico, trisnitro, clorobutanol, bronopol, glutaraldeído, formaldeído, α -bromocinamaldeído, skane M-8, kathon CG, NS-500W, BIT, n-butila, isotiocianato de alila, tiabendazol, carbamato de 2-benzimidazolyl de metila, lauricidine, bioban, triclocarban, halocarban, glasisicar, ácido benzóico, ácido sórbico, ácido caprílico, ácido propiônico, ácido 10-undecilênico, sorbato de potássio, propionato de potássio, benzoato de potássio, ftalato de monomagnésium, undecilenato de zinco, 8-hidroxiquinolina, quinolina de cobre, TMTD, triclosan, diclohelanilide, tolyfluanid, proteína de milt, lisozima de ovo branco, bentiazol, carbam de sódio, triazina, tebuconazol, hinokitiol, tetracloroisofaltonitrila, tectamer 38, gluconato de clorexidina, cloridrato de clorexidina, biguanida de poihexametileno, cloridrato de polibiguanida, dantobrom, clidant, piritona de

sódio, piritionato de zinco, densil, piritionato de cobre, timol, isopropil metil fenol, OPP, fenol, butil parabeno, etil paraben, metil paraben, propil paraben, metacresol, ortocresol, paracresol, ortofenilfenol de sódio, clorofeno, paraclorofenol, paraclorometaxilato, paraclorocresol, fluorfolpet, polilisina, bioban P-1487, diiodometilparatolilsulfona, polivinilpirrolidona paracloroisocianel, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro estabilizado, ácido peracético, naftenato de cobre, novalon AG 300, cloreto de prata, óxido de titânio, prata, fosfato de cálcio e zinco, Silver Ace, aluminossilicato de zinco e prata, zeólito de prata e zinco, novalon AGZ330, phorone killer, dímero 136, cloreto de benzalcônio, cloreto de didecil dimetil amônio, bardack 2250/80, cloreto de benzetônio, hyamine 3500J, brometo de cetilamônio, cetrimida, CTAB, Cetavlon, Dímero-38, cloreto de benzalcônio, BARDAC 170P, DC-5700, cloreto de cetil piridínio, quitosana, diuron, DCMU, preventol A6, CMI, 2Cl-OIT, BCM, ZPT, BNP, OIT, IPBC, e TCMSP.

[98] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção pode ser produzida usando a composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção e, se necessário, um material de base da formulação e um ingrediente ativo químico agrícola B como mencionado acima, por um método de produção geral de tornar um agente em pó, um agente em pó granulado, um agente de grânulo, um agente de fumar, um agente de colagem, um pó umectável, um pó umectável granulado, um comprimido, e uma formulação fluida. Exemplos de tais métodos incluem métodos em que a composição de resina contendo produto químico agrícola e, se necessário, um material de base da formulação e um ingrediente ativo químico agrícola B como mencionado acima, são misturados e depois amassados/moídos/granulados.

[99] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção pode ser formada em diversas granulometrias de acordo com a

finalidade de aplicação. Por exemplo, para usar a formulação como material de base da formulação, uma limpeza da semente, ou um agente de pó, é preferível definir o diâmetro dentro de uma variação de 200 μm ou menores, e particularmente preferível uma variação de 1-100 μm . Além disso, a velocidade de liberação do ingrediente ativo químico agrícola pode ser ajustada através de uma combinação de dois ou mais tipos de formulações químicas agrícolas da presente invenção com diferentes granulometrias e constituições.

[100] Além disso, também é possível utilizar uma pluralidade de tipos de ingredientes ativos químicos agrícolas para preparar vários tipos de formulações químicas agrícolas da presente invenção por cada ingrediente e, em seguida mistura adequada destas formulações. Ao realizar tal forma de formulação de mistura, ingredientes ativos químicos agrícolas que são propensos a serem instáveis quando contactado a cada outro, ingredientes ativos químicos agrícolas cujas propriedades físicas são muito diferentes, podem ser combinados em uma única formulação.

[101] A formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção pode ser aplicada a ambas as áreas agrícolas e não agrícolas, sob a forma de vários tipos de agentes de tratamento. Por exemplo, é possível utilizar a formulação de produtos químicos agrícolas: como um agente de tratamento de semente a ser aplicado às sementes de batata e similares, por meio de tratamento por pulverização, o tratamento curativo, revestimento por pulverizador, tratamento de imersão, ou semelhantes; como um agente do tratamento de folhagens a ser aplicada por meio de tratamento de aspersão, tratamento curativo no topo, ou semelhante; como um agente para o tratamento do solo a ser aplicado por meio de tratamento de aspersão da superfície, tratamento de incorporação no solo, tratamento de encharcamento do solo, tratamento de fumigação do solo, tratamento buraco de plantio, tratamento do pé de planta, tratamento de linha, tratamento do sulco de

semeadura, tratamento de mudas de caixa, tratamento de mudas de pote, ou semelhantes; como um agente de tratar arroz a ser aplicado pela aplicação de grânulos, aplicação do grânulo jumbo, aplicação fluida, ou semelhantes; e como outros agentes de tratamento podem ser aplicados por meio de tratamento de fumigação, tratamento do gramado, ou semelhantes. Destes, a formulação de produtos químicos agrícolas da presente invenção é preferencialmente utilizada como um agente de tratamento de sementes ou um agente de tratamento do solo.

Exemplo

[102] Aqui está uma descrição mais detalhada da presente invenção com referência aos Exemplos. No entanto, o escopo da presente invenção não deve ser limitado a estes Exemplos.

(Determinação da equação de estimação)

[103] Acetamiprid pura, SMA17352P (um copolímero de estireno-anidrido maleico tendo um peso molecular de 7000, fabricado pela Sartomer Company Inc.), e Carplex #80D (carbono branco hidrofílico de hidrofobicidade de 0%, fabricado pela Shionogi & Co., Ltd.) foram pesados de acordo com a fórmula mostrada na tabela 1, em seguida, dissolvidos e dispersos em cerca de 200 ml de acetona. O solvente foi removido por destilação utilizando um evaporador, produzindo assim uma matéria sólida. Esta matéria sólida foi moída em um almofariz. A matéria moída foi secada por um secador a vácuo, a 40°C por 2,5 horas, produzindo, assim, as composições 1 a 9.

Tabela 1

	Acetamiprid puro (% em massa)	SMA17352P (%em massa)	Carplex #80D (%em massa)
Composição 1	5	94	1
Composição 2	5	90	5
Composição 3	5	85	10
Composição 4	30	69	1
Composição 5	30	65	5
Composição 6	30	60	10
Composição 7	35	64	1
Composição 8	35	60	5
Composição 9	35	55	10

[104] 44,1 g da composição foi adicionada a 0,45g de Newkalgen

RX-B (lignina sulfonato de sódio fabricado por Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.) e 0,45 g de Newkalgen BX-C (alquilnaftaleno sulfonato de sódio fabricado pela Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), e bem misturados. A mistura foi pulverizada em moinho de pino para efeito de granulação em um diâmetro médio de partículas dentro de uma variação de 10-25 μm .

[105] As matérias granuladas resultantes foram, respectivamente, pesadas precisamente para que cada amostra contenha 10 mg de acetamiprid puro, e colocar em um recipiente de frasco de 100 ml. Em seguida, 80 ml a 25°C de água destilada e 20 ml de uma solução de 4-hidroxibenzoato de metila (500 mg/litro de água destilada) como padrão interno foram adicionados na mesma. O recipiente foi selado, invertidos cinco vezes, e deixado ainda uma câmara termostática a 25 °C até o momento da amostragem. Após um período de tempo predeterminado, o recipiente foi invertido cinco vezes. Em seguida, cerca de 0,7 ml da solução foi amostrada (filtrada com um filtro de 0,45 μm). A concentração de acetamiprid na solução da amostra foi medida por HPLC. A taxa de liberação foi determinada pela porcentagem com relação à concentração de acetamiprid assumindo que acetamiprid na composição foi todo dissolvido em água. A medição foi realizada por 120 horas.

[106] Note-se que, o termo "diâmetro médio da partícula" usado nos Exemplos da presente invenção significa o volume de diâmetro médio de partículas resultante da medição com o uso do MicroTrack 9320-X-100 fabricado pela Nikkiso Co., Ltd.

[107] Com base nos resultados das medições acima, a Equação A para Equação E para estimar a taxa de liberação em respectivos períodos de tempo foram obtidas pelo método dos mínimos quadrados lineares, quando se toma a taxa de liberação em cada momento como uma variável dependente, e o teor de acetamiprid (A_{cSA}) eo teor de carbono Branco hidrofílico (C_{aSA}) como variáveis independentes.

[108] Equação A: taxa de liberação estimada de acetamiprid após 15 minutos

$$Y_{evA}(0,25) = 0,524 \times Ac_{SA} + 1,422 \times Ca_{SA} - 6,009$$

[109] Equação B: taxa de liberação estimada de acetamiprid após 4 horas

$$Y_{evA}(4) = 0,745 \times Ac_{SA} + 2,135 \times Ca_{SA} - 7,234$$

[110] Equação C: taxa de liberação estimada de acetamiprid após 24 horas

$$Y_{evA}(24) = 1,014 \times Ac_{SA} + 2,599 \times Ca_{SA} - 7,509$$

[111] Equação D: taxa de liberação estimada de acetamiprid após 72 horas

$$Y_{evA}(72) = 1,313 \times Ac_{SA} + 2,838 \times Ca_{SA} - 6,968$$

[112] Equação E: taxa de liberação estimada de acetamiprid após 120 horas

$$Y_{evA}(120) = 1,545 \times Ac_{SA} + 2,945 \times Ca_{SA} - 7,562$$

[113] As respectivas equações foram estatisticamente significativas, e os coeficientes da Ac_{SA} e Ca_{SA} , respectivamente mostraram 99% ou maior importância.

(Exemplo 1)

[114] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrófilo $Ca_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionados de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = -1,97\%$ em massa, que foi calculada da Equação A mencionada acima. A composição de resina contendo produto químico agrícola (pó umectável 1) com a razão de composição selecionada foi preparada da seguinte maneira.

[115] 2,5 g de acetamiprid puro, 47,0 g de SMA17352P (um copolímero de estireno-anidrido maleico com um peso molecular de 7000, fabricado pela Sartomer Company Inc.) e 0,5 g de Carplex #80D (carbono branco hidrofílico tendo uma hidrofobicidade de 0%, fabricado pela Shionogi

& Co., Ltd.) foram pesadas e colocadas em um balão de 1000 ml de formato de berinjela. Cerca de 200 ml de acetona foi carregada no mesmo. A mistura foi dissolvida e dispersada em um banho de ultrassom. A maior parte do solvente foi removido desta solução por destilação utilizando um evaporador. O resíduo foi retirado do frasco. Este resíduo foi pulverizado em um almofariz, e secado por um secador a vácuo, a 40°C por 2,5 horas, assim produzindo uma matéria sólida.

[116] 44,1 g deste material sólido foi adicionado com 0,45 g de Newkalgen RX-B (lignina sulfonato de sódio fabricado pela Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.) e 0,45 g de Newkalgen BX-C (alquilnaftalenosulfonato de sódio fabricado pela Takemoto Oil & Fat Co. Ltd.), e bem misturado em um saco plástico. A quantidade total desta mistura foi pulverizada usando um moinho de pino, produzindo assim um pó umectável 1 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 17,9 μm . A taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25)$ obtida pela Equação A incluiu um erro de cerca de 4% em relação à taxa de liberação medida; entretanto, suficientemente alcançou a função para projetar a composição da resina contendo produto químico agrícola.

(Exemplo 2)

[117] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 5\%$, em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 3,72\%$, em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento daquele do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 2 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 15,2 μm .

(Exemplo 3)

[118] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 10\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 10,8\%$, em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 3 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $14,0 \mu\text{m}$. (Exemplo 4)

[119] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 30\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 11,1\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 4 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $12,7 \mu\text{m}$.

(Exemplo 5)

[120] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 30\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 16,8\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 5 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $14,2 \mu\text{m}$.

(Exemplo 6)

[121] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 30\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 10\%$ em massa foram selecionadas de

modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 23,9\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 6 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $16,6 \mu\text{m}$.

(Exemplo 7)

[122] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 35\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 13,8\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 7 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $14,9 \mu\text{m}$.

(Exemplo 8)

[123] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 35\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 19,4\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 8 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $17,2 \mu\text{m}$.

(Exemplo 9)

[124] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 35\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 10\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 26,6\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A

composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 9 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 23,2 μm .

Teste de liberabilidade de água

[125] Os pós umectáveis 1 a 9 foram respectivamente pesados precisamente de modo que cada amostra podia conter 10 mg de acetamiprid puro, e colocados em um recipiente de balão de 100 ml. Em seguida, 80 ml a 25°C de água destilada e 20 ml de uma solução de 4-hidroxibenzoato de metila (500 mg/litro de água destilada) como padrão interno foram adicionados ao mesmo. O recipiente foi selado, invertidos cinco vezes, e deixado ainda em uma câmara termostática a 25°C até o momento da amostragem. Após um período de tempo predeterminado, o recipiente foi invertido cinco vezes. Em seguida, cerca de 0,7 ml da solução foi amostrada (filtrada com um filtro de 0,45 μm). A concentração de acetamiprid na solução amostrada foi determinada por HPLC. A taxa de liberação medida foi determinada pela porcentagem com relação à concentração de acetamiprid assumindo que acetamiprid no pó umectável foi todo dissolvido em água. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

	A _{CA} (% em massa)	C _{SA} (% em massa)	Diâmetro de partícula médio (μm)	Taxa de liberação medida de acetamiprid (% em massa) após tempo decorrido				
				15 minutos	4 horas	24 horas	72 horas	120 horas
Exemplo 1	5,0	1,0	17,9	1,9	3,6	5,9	8,2	9,1
Exemplo 2	5,0	5,0	15,2	3,5	6,8	10,1	13,3	14,2
Exemplo 3	5,0	10,0	14,0	6,9	12,8	18,0	22,6	23,8
Exemplo 4	30,0	1,0	12,7	10,8	17,2	24,7	33,2	40,0
Exemplo 5	30,0	5,0	14,2	16,2	24,8	33,7	43,6	51,0
Exemplo 6	30,0	10,0	16,6	26,6	40,6	53,5	66,6	75,7
Exemplo 7	35,0	1,0	14,9	11,3	18,1	27,9	40,6	49,1
Exemplo 8	35,0	5,0	17,2	18,4	27,3	39,5	52,1	57,5
Exemplo 9	35,0	10,0	23,2	28,7	42,7	56,7	69,1	77,4

(Exemplo 10)

[126] O teor de acetamiprid $A_{CSA} = 30,0\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 1,0\%$ em massa foram selecionadas de

modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 11,1\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 10 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $7,9 \mu\text{m}$.

(Exemplo 11)

[127] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 30,0\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 0,5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 10,4\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 11 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $13,3 \mu\text{m}$.

(Exemplo 12)

[128] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 30,0\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 0,1\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 9,85\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento do Exemplo 1, assim produzindo um pó umectável 12 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $12,6 \mu\text{m}$.

(Exemplo comparativo 1)

[129] O teor de acetamiprid $Ac_{SA} = 93,5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $Ca_{SA} = 6,5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 52,2\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A

composição de resina contendo produto químico agrícola (pó umectável A) com a razão da composição selecionada foi preparada da seguinte maneira.

[130] 72,3 g de acetamiprid, 2,5g de Newkalgen RX-B, 20,2 g de argila e 5,0 g de Carplex #80D foram bem misturados em um almofariz e, em seguida pulverizadas por um pulverizador de ar, assim produzindo um pó umectável A.

(Exemplo comparativo 2)

[131] O teor de acetamiprid $A_{cSA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{aSA} = 50\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 67,7\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. O pó a granel B que compreende a composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada da seguinte maneira.

[132] 1g de acetamiprid, 9 g e SMA3000 (uma resina à base de copolímero de estireno-anidrido maleico tendo um peso molecular de 9500, fabricado pela Sartomer Company Inc.), e 10 g de Carplex #80D (carbono branco hidrofílico fabricado pela Shionogi & Co., Ltd.) foram pesadas e colocadas em um balão volumétrico de 300 ml de formato de berinjela. 100 ml de diclorometano foi colocado no mesmo e todas dissolvidas em um banho ultrassônico. A maior parte do solvente foi retirada desta solução por destilação utilizando um evaporador. Além disso, a matéria remanescente foi secada por um secador a vácuo a 40°C por 2 horas, assim produzindo uma matéria sólida. Esta matéria sólida foi bem moída em um almofariz e pulverizada. Partículas de 44 µm a 105 µm foram selecionadas por triagem através de peneiras com tamanhos de abertura da peneira de 44 µm e 105 µm, assim produzindo uma composição de partículas finas (pó a granel B) com um diâmetro médio de partícula de 82 µm.

[133] As composições obtidas por Exemplos 10 a 12 e Exemplos

Comparativos 1 e 2 foram submetidas ao mesmo teste de liberabilidade de água como aquele do teste acima mencionado. Nos exemplos 10 a 12, o teste foi realizado por 360 horas. Em Exemplos Comparativos 1 e 2, o teste teve que ser interrompido no meio, porque a taxa de liberação medida estava saturada. Estes resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

	Ac _A (% em massa)	Ca _A (% em massa)	Diâmetro médio de partícula (µm)	Taxa de liberação medida de acetamiprid (% em massa) após tempo decorrido						
				15 minutos	4 horas	24 horas	72 horas	120 horas	264 horas	360 horas
Exemplo 10	30,0	1,0	7,9	10,1	17,5	25,3	37,8	45,5	65,3	75,1
Exemplo 11	30,0	0,5	13,3	7,6	13,4	20,1	29,7	36,2	53,1	59,9
Exemplo 12	30,0	0,1	12,6	6,6	11,4	19,3	28,1	34,1	50,4	55,4
Exemplo comparativo Exemplo 1	93,5	6,5	-	100,0	100,0	Não medido	Não medido	Não medido	Não medido	Não medido
Exemplo comparativo Exemplo 2	5,0	50,0	82,0	60,1	60,3	66,1	67,6	Não medido	Não medido	Não medido

[134] Conforme mostrado na Tabela 3, com o pó umectável A cuja taxa de liberação de liberação estimada $Y_{evA}(0,25)$ excedeu 40% em massa, a taxa de liberação medida atingiu 100% após 15 minutos. Assim, prevê-se que o produto químico agrícola iria agir rapidamente em culturas de campo e tal fitotoxicidade iria ocorrer, e o efeito residual não seria dado. Além disso, com o pó a granel B cuja taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25)$ excedeu 40% em massa, a taxa de liberação medida atingiu 60% após 15 minutos (isto é, o fenômeno da explosão inicial ocorreu) e, posteriormente, a taxa de liberação medida sofreu muito pouca mudança.

[135] Por outro lado, conforme mostrado na Tabela 2 e Tabela 3, com os pós umectáveis 1 a 12 satisfazendo as inequação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) \leq 40\%$ em massa, produzida pelo método da presente invenção, a liberação abundante logo após o carregamento na água (explosão inicial) foi suprimida e, posteriormente, a taxa de liberação medida foi adequadamente controlada. As equações para estimar a taxa de liberação Y_{evA} empregada nos Exemplos foram determinadas com base em dados de até 120 horas. No entanto, mesmo após 360 horas, a taxa de liberação medida mostrou um perfil adequado, e nenhum estoque morto foi trazido (veja

exemplos 10 a 12).

(Exemplo 13)

[136] O teor de imidacloprid $A_{CSA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionados de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = -1,97\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola (pó umectável 13) com a razão da composição selecionada foi preparada da seguinte maneira.

[137] 0,5g de imidacloprid, 9,4g de SMA1735 (um copolímero de estireno-anidrido maleico tendo um peso molecular de 7000, fabricado pela Sartomer Company Inc.), e 0,1 g de Carplex #80D (carbono branco hidrofílico tendo uma hidrofobicidade de 0%, fabricado por Shionogi & Co., Ltd.) foram pesadas e colocadas em um balão volumétrico de 300 ml de formato de berinjela. Depois, 50 ml de diclorometano foi adicionado ao mesmo. A mistura foi dissolvida e dispersada em um banho ultrassônico. A maior parte do solvente foi removida desta solução por destilação utilizando um evaporador. O resíduo foi retirado do frasco. O resíduo foi pulverizado em um almofariz, e secado por um secador a vácuo a 40°C por 2,5 horas. Depois, o produto resultante foi separado por triagem através de uma peneira tendo um tamanho de abertura da peneira de 44 μm , assim produzindo uma matéria sólida com um diâmetro de partícula de 44 μm ou menor.

[138] 4,41 g do material sólido foi adicionado com 0,045 g de Newkalgen RX-B (lignina sulfonato de sódio fabricado pela Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.) e 0,045 g de Newkalgen BX-C (alquilnaftalenosulfonato de sódio fabricados pela Takemoto Oil & Fat Co. Ltd.), e bem misturado em um saco plástico, desse modo produzindo um pó umectável 13 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 19,9 μm . A taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25)$ obtida pela Equação A incluiu um erro de cerca de 4% em relação à taxa de liberação medida;

embora, suficientemente alcançada a função de projetar a composição de resina contendo produto químico agrícola.

(Exemplo 14)

[139] O teor de imidacloprid $A_{CSA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 3,72\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 14 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $22,0 \mu\text{m}$.

(Exemplo 15)

[140] O teor de imidacloprid $A_{CSA} = 5\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 10\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 10,8\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 15 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de $24,5 \mu\text{m}$.

(Exemplo 16)

[141] O teor de imidacloprid $A_{CSA} = 30\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 11,1\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do

Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 16 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 19,2 μm .

(Exemplo 17)

[142] O teor de imidacloprid $A_{cSA} = 30\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 16,8\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 17 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 21,1 μm .

(Exemplo 18)

[143] O teor de imidacloprid $A_{cSA} = 35\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 1\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 13,8\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 18 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 19,9 μm .

(Exemplo 19)

[144] O teor de imidacloprid $A_{cSA} = 35\%$ em massa e o teor de carbono branco hidrofílico $C_{SA} = 5\%$ em massa foram selecionadas de modo a satisfazer a equação de: taxa de liberação estimada $Y_{evA}(0,25) = 19,4\%$ em massa, que foi calculada da equação A acima mencionada. A composição de resina contendo produto químico agrícola com a razão da composição

selecionada foi preparada pelo mesmo procedimento como aquele do Exemplo 13, assim produzindo um pó umectável 19 que compreende uma composição de partícula fina com um diâmetro médio de partícula de 22,5 μm .

Teste de liberabilidade de água

[145] Os pós umectáveis 13 a 19 foram respectivamente pesados precisamente de modo que cada amostra podia conter 10 mg de imidacloprid puro, e colocados em um recipiente de balão de 100 ml. Em seguida, 80 ml a 25°C de água destilada e 20 ml de uma solução de 4-hidroxibenzoato de metila (500 mg/litro de água destilada) como padrão interno foram adicionados ao mesmo. O recipiente foi selado, invertidos cinco vezes, e deixado ainda em uma câmara termostática a 25°C até o momento da amostragem. Após um período de tempo predeterminado, o recipiente foi invertido cinco vezes. Em seguida, cerca de 0,7 ml da solução foi amostrada (filtrada com um filtro de 0,45 μm). A concentração de imidacloprid na solução amostrada foi determinada por HPLC. A taxa de liberação medida foi determinada pela porcentagem com relação à concentração de imidacloprid assumindo que imidacloprid no pó umectável foi toda dissolvida em água. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

	A _{CA} (% em massa)	Ca _A (% em massa)	Diâmetro de partícula (D50, μm)	Taxa de liberação medida de imidacloprid (% em massa) após tempo decorrido					
				0 h	0,25 h	4 h	24 h	72 h	120 h
Exemplo 13	5	1	19,9	0,0	2,0	5,5	7,9	13,0	19,3
Exemplo 14	5	5	22,0	0,0	3,9	12,0	15,9	22,2	28,8
Exemplo 15	5	10	24,5	0,0	9,8	18,9	23,3	32,7	40,2
Exemplo 16	30	1	19,2	0,0	8,4	15,5	23,3	36,9	47,9
Exemplo 17	30	5	21,1	0,0	15,5	28,4	39,8	51,2	60,8
Exemplo 18	35	1	19,9	0,0	14,8	23,9	29,9	44,0	58,2
Exemplo 19	35	5	22,5	0,0	29,4	39,9	50,2	65,4	76,3

[146] A partir desses resultados, entende-se que o método de produção da presente invenção é capaz de facilmente projetar e produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola ou uma formulação química agrícola com o qual a fitotoxicidade pode ser suprimida mas o efeito

residual suficiente pode ser dado.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[147] O método para a produção de uma composição de resina contendo produto químico agrícola da presente invenção é capaz de facilmente projetar e produzir uma composição de resina contendo produto químico agrícola ou uma formulação química agrícola com as quais o fenômeno, ou seja, uma explosão inicial, em que o ingrediente ativo químico agrícola é abundantemente liberado dentro de um curto período de tempo, é suprimido a um nível adequado, e ao fenômeno, ou seja, animais mortos, em que o ingrediente ativo químico agrícola que deve ser fundamentalmente liberado, mas ainda assim permanece por não ser completamente liberado, é suprimido. Além disso, com a composição de resina contendo produto químico agrícola e a formulação contendo produtos químicos agrícolas da presente invenção, a fitotoxicidade devido ao aumento da quantidade de resíduo de colheita do ingrediente ativo químico agrícola não ocorreria, mantendo o efeito residual e, além disso, permanecendo no ambiente podem ser evitados. Além disso, para além dos efeitos acima mencionados, a composição de resina contendo produto químico agrícola e a formulação contendo produtos químicos agrícolas da presente invenção têm um efeito para melhorar o efeito residual da substância química agrícola ativa, um efeito de reduzir a lavagem em meio ambiente, um efeito de reduzir a quantidade de esterilização total, um efeito de reduzir o número de vezes de pulverização, e um efeito de aliviar a toxicidade para o pulverizador, por causa da estabilidade a luz melhorada, o controle da volatilidade e a resistência à chuva melhorada, e portanto, são particularmente úteis como um agente de tratamento de semente e um agente de tratamento do solo. A presente invenção é bastante útil para a indústria das razões acima mencionadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina contendo acetamiprid, caracterizada pelo fato de que compreende: 5% em massa de acetamiprid, copolímero de estireno-anidrido maleico, e 0,1% em massa a 30,51% em massa de pó de dióxido de silício tendo uma hidrofobicidade de 0% a 5%, em que a composição de resina contendo acetamiprid tem um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm .

2. Composição de resina contendo acetamiprid, caracterizada pelo fato de que compreende: 30% em massa de acetamiprid, copolímero de estireno-anidrido maleico, e 0,1% em massa a 21,30% em massa de pó de dióxido de silício tendo uma hidrofobicidade de 0% a 5%, em que a composição de resina contendo acetamiprid tem um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm .

3. Composição de resina contendo acetamiprid, caracterizada pelo fato de que compreende 35% em massa de acetamiprid, um copolímero de estireno-anidrido maleico, e 0,1% em massa a 19,46% em massa de pó de dióxido de silício tendo uma hidrofobicidade de 0% a 5%, em que a composição de resina contendo acetamiprid tem um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm .

4. Método para produzir uma composição de resina contendo acetamiprid conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

misturar homogeneamente acetamiprid, copolímero de estireno-anidrido maleico, e pó de dióxido de silício para obter uma massa sólida na qual todo o acetamiprid, o copolímero de estireno-anidrido maleico, e o pó de dióxido de silício são homogeneamente misturados na mesma massa sólida; e

granular a massa sólida para um diâmetro médio de partícula de 10 a 25 μm .