

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

(21) **PI0711768-0 A2**

(22) Data de Depósito: 18/05/2007
(43) Data da Publicação: 13/12/2011
(RPI 2136)



(51) *Int.Cl.:*

A01N 25/04
A01N 47/38
A01N 43/70
A01N 37/34
A01N 37/26
A01P 3/00
A01P 13/02

(54) **Título:** SISTEMAS AGROQUÍMICOS
ESTRUTURADOS À BASE DE ÓLEO

(30) **Prioridade Unionista:** 19/05/2006 GB 0610001.0

(73) **Titular(es):** Croda International PLC

(72) **Inventor(es):** Eric Appelman, Frederico Irou Roschttardt,
Hendrik Leendert Rieffe, Peter James Tollington, Remco Benjamin Van
Triet

(74) **Procurador(es):** Orlando de Souza

(86) **Pedido Internacional:** PCT GB2007001830 de
18/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/135384de
29/11/2007

(57) **Resumo:** SISTEMAS AGROQUÍMICOS ESTRUTURADOS A
BASE DE ÓLEO. Concentrados agroquímicos estruturados
compreendem ativos agroquímicos dispersos em um sistema de óleo
estruturado de um óleo e oligômero estruturante incluindo ligações de
uretano e/ou uréia e resíduos de um componente dímero ou trímero.
As formulações de concentrado podem conter outros componentes,
tais como, agentes tensoativos, sem que o estruturante perca seu
efeito, um problema que ocorre com os estruturantes conhecidos. Os
concentrados podem ser prontamente diluídos para fornecer
formulação agroquímica dispersável.

SISTEMAS AGROQUÍMICOS ESTRUTURADOS À BASE DE ÓLEO

Essa invenção se refere aos sistemas à base de óleo agroquímico estruturado, especificamente a tais sistemas que empregam estruturantes que são oligômeros incluindo
5 ligações de uretano e/ou uréia, especialmente oligômeros derivados de cargas de alimentação à base de dímero e às formulações agroquímicas com base nos sistemas à base de óleo estruturado.

Concentrados agroquímicos à base de óleo são
10 empregados nos ativos agroquímicos que são insolúveis em óleo (e geralmente também insolúveis em água ou outros solventes geralmente empregados). De modo geral, tais sistemas à base de óleo incorporam o ativo agroquímico como uma dispersão de partículas sólidas no óleo que tipicamente
15 inclui, adicionalmente, agentes tensoativos para facilitar a formação de emulsão quando da diluição em água para aspersão e/ou de modo a aperfeiçoar a dispersão do ativo sólido no óleo. De modo geral, tais formulações de concentrados são referidas como dispersões de óleo ou
20 formulações "OD", porém também são conhecidas como formulações "fluidas em óleo", "de concentrados em óleo", "de concentrado em suspensão de óleo" e "concentrado em suspensão não aquosa". Nas formulações OD, é desejável reduzir a tendência do ativo sólido de se separar do óleo,
25 especialmente surgindo das diferenças de densidade entre o ativo e o óleo. Um modo de reduzir a separação é incluir um estruturante na fase oleosa. A estrutura da fase oleosa tipicamente ajuda a resistir à força de separação da gravidade na formulação.

30 Os métodos atuais de obtenção da estrutura nas

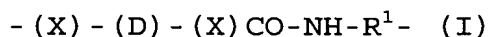
formulações OD incluem o emprego de silicatos sintéticos ou naturais, geralmente silicatos naturais modificados, tais como, argilas, por exemplo, Englehard's Attagel 50 (uma argila de atapulgita) e materiais orgânicos, com base tipicamente no óleo de mamona ou derivados do óleo de mamona, por exemplo, conforme descrito no US 2005233906 e na EP 1571908 A. Contudo, o emprego de tais estruturantes traz a dificuldade de que a inclusão de agentes tensoativos, especificamente os agentes tensoativos aniônicos, tais como, dodecilbenzenossulfonatos de cálcio (geralmente empregados para prover emulsificação pronta do concentrado nas formulações agroquímicas) tende a romper a estrutura e reduzir a estabilidade da dispersão.

Nós verificamos que o emprego de oligômeros derivados de cargas de alimentação com base em dímeros que incluem ligações uretano e/ou uréia pode obter produtos estruturados que são límpidos, podendo suspender uma concentração alta de sólidos, reter uma boa estabilidade em níveis de adição baixos e por uma faixa de temperatura ampla com boa tolerância para outros componentes, tais como, agentes tensoativos, dispersantes, eletrólitos e componentes orgânicos de peso molecular baixo, tais como, alcoóis. É uma vantagem adicional o fato de que os estruturantes oligoméricos podem ser fabricados sem o emprego de solventes orgânicos que seriam transportados para as formulações agroquímicas.

A presente invenção obtém, conseqüentemente, um concentrado agroquímico que compreende um componente agroquimicamente ativo disperso em um sistema de óleo estruturado que compreende um óleo e compreende, como um

estruturante, um oligômero incluindo ligações de uretano e/ou uréia e resíduos de um componente dímero e/ou trímero.

Desejavelmente o sistema de óleo estruturado da invenção emprega os estruturantes oligoméricos que incluem
5 uma unidade de componente dímero da fórmula (I):



onde

-(D)- é um resíduo disfuncional que é ou inclui
resíduos de dímero de ácido graxo;

10 cada X é independentemente -O- ou -NH-, embora
geralmente os grupos X sejam tanto ambos -O- quanto ambos -
NH-; e

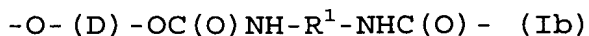
R¹ é um grupo hidrocarbilenos de C₁ a C₆₀,
especificamente C₂ a C₄₄.

15 De modo geral, os compostos estruturantes oligoméricos
empregados na invenção incluem unidades repetidas da
fórmula (Ia):



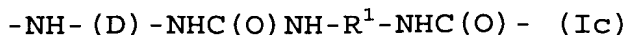
onde D, R¹ e cada (X) são independentemente conforme
20 definidos para a fórmula (I).

Especificamente, a unidade de repetição nos oligômeros
empregados na invenção pode ser constituir em unidades
repetidas de uretano da fórmula (Ib):



25 onde D e R¹ são independentemente conforme definidos
para a fórmula (I), ou

unidades repetidas de uréia da fórmula (Ic):



onde D e R¹ são independentemente conforme definidos
30 para a fórmula (I).

Assim, o oligômero total pode apresentar a fórmula (II):



onde R^1 , (X) e $-(D)-$ são independentemente conforme
5 definidos para a fórmula (I);

cada R^2 é independentemente H,

um grupo $-C(O)R^3$, onde R^3 é um grupo hidrocarbila, especificamente um grupo alquila C_1 a C_{60} , mais genericamente um grupo C_1 a C_{44} ou

10 um grupo $-C(O)NH-R^1-NHC(O)-(X)-R^4$; ou

um grupo $-C(O)NH-R^4$; ou

o grupo $-(X)R^2$ é um grupo $-O(AO)_n-(CO)PR^4$, onde cada OA é independentemente um grupo etilenóxi ou propilenóxi, n é 1 a 50, p é 0 ou 1;

15 onde R^1 e X são independentemente conforme definidos acima e cada R^4 é independentemente um grupo hidrocarbila, especificamente um grupo alquila C_1 a C_{60} , mais genericamente um grupo C_1 a C_{44} , e

m é 1 a 25.

20 Dentro dessa fórmula, os oligômeros de poliuretano desejáveis apresentam a fórmula (IIa):



onde R^{1a} é independentemente conforme definido para R^1 na fórmula (I);

25 cada $-(D^a)-$ é independentemente o resíduo de um diol que é ou inclui resíduos diol de dímero de ácido graxo;

cada R^{2a} é independentemente conforme definido para R^2 na fórmula (II);

30 cada X^a é independentemente conforme definido para X na fórmula (II); e

m1 é um valor médio de 1 a 25,
e quaisquer oligômeros de poliuréia desejáveis
apresentando a fórmula (IIb):



5 onde:

R^{1b} é independentemente conforme definido na fórmula
(I);

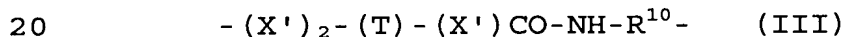
cada $-(D^b)-$ é independentemente o resíduo de uma
diamina que é ou inclui resíduos de diamina de dímero de
10 ácido graxo;

cada R^{2b} é independentemente conforme definido para R^2
na fórmula (II);

cada X^b é independentemente conforme definido na
fórmula (II); e

15 m2 é um valor médio de 1 a 25.

Quando o sistema de óleo estruturado da invenção
emprega estruturante oligomérico que inclui um componente
trímero, o componente trímero geralmente incluirá uma
unidade da fórmula (III):



onde

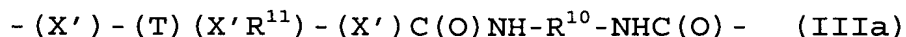
$-(T)-$ é um resíduo trifuncional que é ou inclui
resíduos trímeros de ácido graxo;

cada X' é independentemente $-O-$ ou $-NH-$, embora dentro
25 de qualquer unidade de componente, os grupos X geralmente
serão todos $-O-$ ou $-NH-$; e

R^{10} é independentemente um grupo conforme definido
para R^1 .

Especificamente, as unidades derivadas de trímero
30 dentro da fórmula (III) terão como base as unidades de

componente triol de trímero e/ou triamina de trímero e as unidades de repetição correspondentes podem apresentar a fórmula (IIIa):



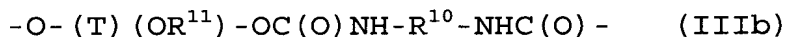
5 onde T, R^{10} e cada um de X' são independentemente conforme definidos para a fórmula (III) e

R^{11} é H ou (genericamente) um grupo $-C(O)NH-R^{12}$ ou um grupo $-C(O)NH-R^{13}-NHC(O)-$ (formando uma terceira ligação como parte da unidade de repetição);

10 R^{12} é um grupo hidrocarbila, especificamente um grupo alquila C_1 a C_{60} , mais genericamente C_1 a C_{44} ; e

R^{13} é um grupo conforme definido para R^{10} na fórmula (III).

Especificamente, a unidade de repetição nos oligômeros empregados na invenção pode se constituir em unidades de repetição da fórmula (IIIb):



ou unidades de repetição de uréia da fórmula (IIIc):

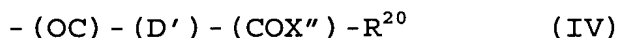


20 onde T, R^{10} e R^{11} são independentemente conforme definidos para a fórmula (III) ou (IIIa).

Os oligômeros usados na invenção podem incluir ambas as unidades contendo dímero e trímero (vide também a seguir nos materiais de fonte de dímero/trímero).

25 As unidades de dímero e/ou trímero nas estruturas usadas na invenção podem ser obtidas como resíduos de ácidos de dímero e/ou trímero respectivamente, reagidas com hidroxila ou unidades de oligouretano terminadas em amina ou oligouréia, por exemplo, como os produtos das reações de
30 extensão em cadeia. Em tais casos, as unidades de

componente de dímero podem apresentar a fórmula (IV):



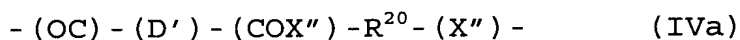
onde:

D' é o resíduo de um ácido de dímero menos os (dois)
5 grupos carboxila;

cada X'' é independentemente -O- ou -NH-, embora dentro de qualquer unidade de componente os grupos X geralmente serão todos -O- ou -NH-; e

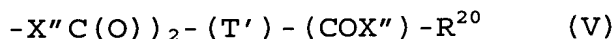
R²⁰ é o resíduo de oligômero de uretano ou de uréia;

10 e unidades de repetição contendo dímero podem apresentar a fórmula (IVa):



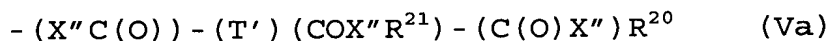
onde D', cada X' e R²⁰ são independentemente conforme definidos para a fórmula (IV).

15 Unidades de trímero correspondentes podem apresentar a fórmula (V):



onde "X" e R²⁰ são independentemente conforme definidos para a fórmula (IV) e T' é o resíduo de um ácido
20 trímero menos os (três) grupos carboxila,

e as unidades de repetição contendo trímero podem apresentar a fórmula (Va):



onde D', X'' e R²⁰ são conforme definidos para a
25 fórmula (IV) e

R²¹ é H ou (mais genericamente) um grupo -C(O)X''-R²², ou um grupo -C(O)X''-R²³-X''C(O)- (formando uma terceira ligação como parte da unidade de repetição);

onde X'' é independentemente conforme definido para a
30 fórmula (IV);

R^{22} é um grupo hidrocarbila, especificamente um grupo alquila C_1 a C_{60} , mais genericamente C_1 a C_{44} ; e

R^{23} é um grupo conforme definido para R^{10} na fórmula (III).

5 Embora em tais oligômeros as unidades de oligouretano ou oligouréia possam não incluir tais resíduos de dímero ou trímero, é desejável que elas não contenham resíduos de dímero e/ou trímero (e assim também se encontrarão dentro da fórmula (II) acima).

10 Os oligômeros podem incluir unidades de repetição de uretano e uréia mistas tanto por emprego de uma mistura de hidroxila - diol ou triol- e amina - diamina ou triamina - ou por inclusão de uma hidróxi amina na síntese (vide abaixo) e o grupo de terminação (que é diferente de H) pode
15 ser unido por ligações de éster, uréia ou uretano dependendo se o oligômero possui terminação de hidroxila, amina ou isocianato e correspondentemente, por emprego de um álcool, amina, isocianato ou ácido graxo (ou derivado
20 apropriadamente reativo) de modo a obter a funcionalidade do grupo de terminação.

 O termo "estruturante" descreve um material que provê estrutura nas formulações à base de óleo da invenção que aperfeiçoa a estabilidade da dispersão do ativo agroquímico. Correspondentemente, ao descrever as fases
25 oleosas como "estruturadas" nos referimos àqueles sólidos dispersos em uma fase oleosa estruturada que mostram uma tendência muito menor ao assentamento ou agregação da fase contínua oleosa em relação à ausência de estruturante. De modo geral, a estrutura é provida por gelificação da fase
30 oleosa e é geralmente possível medir o estresse de

rendimento dos óleos gelificados. O estresse de rendimento permite que o óleo gelificado forneça suporte ao ativo agroquímico disperso, assim estabilizando as dispersões com os sólidos suspensos mostrando uma tendência reduzida ao assentamento da suspensão ou separação da fase oleosa. É possível (vide a seguir) que o gel seja "amorfo", quando ele geralmente não mostrara um estresse de rendimento bem definido, porém suas propriedades reológicas fornecem suporte para o agroquímico disperso. De modo geral, as formulações à base de óleo estruturadas da invenção mostram fortes propriedades de adelgaçamento em cisalhamento, mesmo em taxas de cisalhamento relativamente baixas e isso auxilia no derramamento ou bombeamento do concentrado à base de óleo estruturado e sua diluição em água.

As formulações agroquímicas de dispersão em óleo, também conhecidas como "fluidas em óleo", "de concentrados em óleo", "de concentrado em suspensão de óleo" e "formulações de concentrado em suspensão não aquosa", sendo formulações concentradas nas quais o ativo agroquímico é disperso como partículas sólidas em uma fase oleosa. Nesse contexto, o termo óleo é empregado englobando os líquidos orgânicos não aquosos agroquimicamente aceitáveis empregados como fluidos veículo de dispersão em tais formulações. Muitos desses serão imiscíveis com água e convencionalmente considerados como "óleos", por exemplo, óleos minerais ou de outros hidrocarbonetos e óleos de éster, alguns podendo ser miscíveis em água, por exemplo, alcanóis inferiores ou hidrolíticos, por exemplo, alcoóis graxos, glicóis ou polióis líquidos ou de outra forma podem não ser geralmente considerados como óleos. O termo "óleo"

é empregado para tais fluidos veículo como um termo conveniente. De modo geral, as formulações de dispersão em óleo são fabricadas, de modo que ela emulsifiquem prontamente quando diluídas com água, desejavelmente apenas a agitação sendo necessária para diluir a formulação.

Os produtos empregados nessa invenção são oligômeros e/ou oligômeros que podem variar as unidades de repetição. Para conveniência, o termo oligômero é empregado para se referir a tais materiais independente do número de unidades de repetição ou peso molecular dos materiais em questão.

O grupo -(D)- é um resíduo difuncional que é ou inclui resíduos com base nos resíduos do dímero de ácido graxo. Os dímeros de ácido graxo (mais geralmente referidos simplesmente como "ácidos de dímeros") são os produtos de oligomerização dimérica principalmente conhecidos derivados dos ácidos graxos insaturados (industrial e principalmente ácidos oléicos, linoléicos e/ou linolênicos), tipicamente, termicamente oligomerizados empregando catalisadores de argila. De modo geral, eles possuem pesos moleculares médios correspondendo a cerca de duas moléculas do ácido graxo de partida, assim o ácido oléico dimerizado possui um peso molecular médio correspondendo a um diácido nominalmente de C_{36} . Conforme fabricados, os ácidos de dímero possuem insaturação, tipicamente correspondendo a uma ou duas ligações duplas etilênicas por molécula, porém podem ser reduzidos (hidrogenados) na fabricação dos materiais de partida para os oligômeros empregados nessa invenção.

Os materiais de partida derivados de dímero tipicamente serão tanto um diol de dímero ou uma diamina de

dímero (ou na mistura desses) (porém vide também a seguir quanto aos extensores de cadeia incluindo componentes de dímero). Os dióis de dímero são os alcoóis diidróxi obtidos por redução ou hidrogenação de um derivado de ácido de dímero, geralmente o éster metílico para o diol de dímero ou por dimerização de um álcool graxo insaturado correspondente. As diaminas de dímero são comercialmente fabricadas por nitrilação do ácido graxo, por exemplo, com amônia, seguido por hidrogenação. Para os resíduos derivados de dímero, o grupo (D) tipicamente será tanto o resido de um diol de dímero da fórmula (IIIa) HO-(D)-OH quanto uma diamina do dímero da fórmula (IIIb) H₂N-(D)-NH₂, isto é, após remoção dos grupos hidróxi diol ou amino diamina. Os componentes do dímero com terminação hidroxila podem também ser providos por emprego dos oligoésteres do ácido de dímero com terminação em hidroxila com dióis.

Os ácidos de dímero são comercialmente fabricados como frações de destilação da reação de oligomerização descrita acima e tipicamente incluirão pequenas proporções de materiais monocarboxílicos e tricarboxílicos. A proporção de tal material monofuncional é desejavelmente mantida relativamente baixa, uma vez que tais compostos tenderão a agir como interruptores de cadeia nos oligômeros de uretano ou uréia. De modo geral, a proporção de resíduos de tais compostos hidroxila ou amino monofuncionais no material usado para fabricar o oligômero não será superior a cerca de 6% em peso, mais geralmente não superior a cerca de 3% em peso e desejavelmente não superior a cerca de 1% em peso dos resíduos de diol total ou diamina empregados. Quantidades de 0,5 a 3% em peso, mais geralmente de 1 a 2%

em peso dos resíduos de diol total ou diamina empregados são típicos.

Compostos hidroxila ou amino trifuncionais podem estar presentes nos ácidos de dímero e seus derivados usados
5 nessa invenção e tais compostos tipicamente serão incorporados aos oligômeros e podem dar origem aos oligômeros ramificados. A proporção de resíduos de tais compostos hidroxila trifuncionais ou amino no material usado para fabricação dos oligômeros empregados na invenção
10 geralmente não será superior a cerca de 80% em peso, mais comumente não superior a cerca de 25% em peso e desejavelmente não superior a cerca de 3% em peso dos resíduos de diol total ou diamina empregados. Quantidades de 0 a 2% em peso, dos resíduos de diol total ou diamina
15 empregados são típicos.

Para as formulações agroquímicas fluidas é improvável que seja desejado reticular deliberadamente os polímeros estruturantes a um grau maior, como isso seria provavelmente para reduzir a capacidade de escoamento das
20 formulações. Contudo, níveis relativamente baixos de reticulação podem fornecer aperfeiçoamentos úteis nas propriedades de gel dos polímeros estruturantes, por exemplo, estabilidade térmica aperfeiçoada, esgotamento reduzido (sinérese) nas formulações e melhor solubilidade
25 em óleo. Isso pode ser obtido por adição de componentes de monômero funcionais tri e/ou superiores como materiais de partida ou por emprego de diisocianato em excesso na reação de formação do polímero; o excesso de diisocianato podendo reagir cataliticamente para formar ligações de alofanato
30 (com grupos uretano) e/ou de biureto (com grupos uréia).

Catalisadores apropriados para isso incluem octanoato estanoso, carbonato de potássio e trietilamina. Contudo, a reticulação polimérica em excesso conduz a irreversibilidade térmica indesejável, solubilidade em óleo ou solvente reduzida e propriedades de manuseio físico fracas. A quantidade de monômero(s) de reticulação adicionada (ou diisocianato em excesso usado) geralmente será relativamente pequena, tipicamente não superior a 10% em mol e desejavelmente não superior a cerca de 3% em peso dos resíduos de diol ou diamina total empregados.

Outros compostos difuncionais podem ser substituídos por parte do diol de dímero ou diamina para modificar o efeito do oligômero nas propriedades do sistema de óleo, por exemplo, para variar a resistência do gel ou melhorar a estabilidade térmica, isto é, aumentar a temperatura na qual o gel amolece ou se funde.

Os dióis apropriados incluem alceno dióis, por exemplo, 2 etilhexano-1,3 diol, ω -alceno dióis, tais como, etileno glicol, 1,3-propano diol e 1,4-butano diol, neopentil glicol (2,2-dimetilpropano-1,3-diol), 1,6-hexano diol e 1,10-decano diol, polialquilenos glicóis especificamente aqueles fabricados empregando óxido de etileno, propileno ou butileno, predominantemente oligômeros poliéster poliol com terminação em hidroxila dos ácidos dicarboxílicos, tais como, ácido adípico, azelaico, sebáico e dímeros e suas misturas e dióis, tais como aqueles estabelecidos acima (incluindo dióis de dímero), ésteres graxos parciais de polióis onde os polióis, tais como, glicerol, trimetilolpropano, sorbitol sorbitano, poliglicerol, pentaeritritol e suas versões alcóxiladas são

esterificados com ácidos graxos para fornecer uma funcionalidade hidroxila média próxima de 2, ou tal que, dois grupos hidroxila no éster sejam substancialmente mais reativos e os ésteres dos ácidos graxos nos quais os ácidos graxos contribuem para a funcionalidade hidroxila, tais como, ésteres glicol e poliol do ácido ricinoléico, ácido 12-hidroxiesteárico e ácido 9,10-diidroxiesteárico. Dióis da alcoxilação de amônia, tais como, dietanolamina ou hidrocarbila, especificamente alquila, especialmente alquila graxa, aminas, tais como, derivados de diol com terminação em laurilamina de óleos epoxidados e gorduras também podem ser empregados.

O emprego de tais dióis poliméricos é possível de modo a controlar o peso molecular e hidrofobicidade relativa do diol, de modo que ele pode ser escolhido para ser semelhante ou diferente das unidades de diol de dímero. Isso pode permitir ajuste mais sutil do efeito de estruturação do oligômero no sistema oleoso. Quando usados, tais outros dióis geralmente apresentarão 1 a 75% em peso, mais comumente de 3 a 50% em peso e desejavelmente de 5 a 20% em peso dos resíduos de diol totais empregados. Correspondentemente, a proporção dos resíduos de diol do dímero usada geralmente será de 25 a 99% em peso, mais comumente de 50 a 97% em peso e desejavelmente de 80 a 95% em peso dos resíduos de diol total empregados.

As aminas que podem substituir a diamina de dímero incluem hidrocarbíl diaminas especificamente alquilenodiaminas, tais como, etilenodiamina, 1,2- e 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3- e 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-

propanodiamina, 1,6-hexano-diamina (hexametilenodiamina),
 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoeptano, 1,8-diamino-
 octano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano,
 1,10-diaminodecano e 1,12-diaminododecano, amins
 5 hidrocarbila cíclicas, tais como, 4,4'-
 metilenobis(cicloexilamina), 1,3-cicloexanobis(metilamina),
 adamantano diamina e 1,8-diamino-*p*-mentano, diaminas
 aromáticas, 1,2-, 1,3- e/ou 1,4-fenileno diamina, 2,4,6-
 trimetil-1,3-fenilenodiamina, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-
 10 fenilenodiamina, xileno e naftaleno diamina (todos
 isômeros), diaminofenantreno (todos isômeros, incluindo
 9,10), 2,7-diaminofluoreno, diaminonaftaleno (todos
 isômeros, incluindo 1,5; 1,8; e 2,3) e amins cíclicas, tal
 como, 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina. Tais diaminas
 15 podem incluir heteroátomos, por exemplo, oxigênio,
 especificamente em resíduos alquilenóxi. Exemplos de tais
 materiais incluem os assim chamados diaminas de Jeffamine
 (poli(alquilenóxi)-diaminas da Texaco). As diaminas podem
 incluir adicionalmente átomos de nitrogênio como nas amins
 20 polialquileno, que são tipicamente da fórmula: $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, onde *m* é de 1 a cerca de 5 e os
 exemplos incluem dietilenotriamina e trietilenotetramina.
 Os átomos de nitrogênio adicionais podem também estar
 presentes como átomos de nitrogênio terciário
 25 especificamente como heteroátomos em um grupo cíclico como
 na bis(aminoetil)-*N,N'*-piperazina e bis(aminopropil)-*N,N'*-
 piperazina. Tais diaminas podem ter um grupo amina primária
 e um grupo amina secundária como na *N*-etiletilenodiamina ou
 na 1-(2-aminoetil)piperazina.

30 De modo geral, quando tais diaminas de modificação

estão incluídas as quantidades serão relativamente pequenas, como as diaminas reagirão para obter ligações (bis)uréia que levarão às cadeias mais rígidas e os polímeros geralmente terão temperaturas de fusão maiores.

5 Quando empregadas, tais outras diaminas geralmente serão de 1 a 20% em peso, mais geralmente de 1 a 15% em peso e desejavelmente de 1 a 10% em peso dos resíduos de diamina totais empregados. Correspondentemente, a proporção dos resíduos da diamina de dímero usada geralmente será de 80 a
10 99% em peso, mais comumente de 85 a 99% em peso e desejavelmente de 90 a 99% em peso dos resíduos de diamina totais empregados.

É possível incluir materiais que fornecem ambas as funcionalidades amino e hidroxila, o que gerará ambas as
15 ligações de uretano e uréia no produto oligomérico e os exemplos incluem mono e dietanolamina e propanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, AMPD(2-amino-2-metil-1,3-propanodiol), 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol e
20 2-amino-2-hidroxi-metil-1,3-propano-diol.

É também possível, embora especificamente não desejável combinar tais outros dióis com diamina de dímero e outras aminas com diol de dímero para obter oligômeros de uretano/uréia misturados.

25 Os componentes de hidroxila trifuncional e superior e/ou amino funcionais podem ser incluídos nos reagentes empregados para fabricação dos oligômeros estruturantes. De modo geral, as proporções usadas serão menores, por exemplo, semelhantes às quantidades de aminas não dímero
30 (vide acima) e componentes hidróxi mono ou difuncionais ou

amino funcionais (ou monocarboxílicos funcionais adicionais) podem ser incluídos para atuarem como interruptores de cadeia, de modo a controlar o peso molecular total e/ou a extensão da ramificação e/ou
5 reticulação de modo a evitar a produção de oligômeros/polímeros intratáveis e/ou insolúveis em óleo.

As reações de extensão de cadeia são mencionadas resumidamente acima como um modo de fabricar estruturantes oligoméricos úteis na presente invenção, especificamente
10 por emprego de reagentes multifuncionais para ligar unidades oligoméricas menores com possível reação subsequente para capeamento de terminação dos produtos. As reações de extensão de cadeia podem formar ligações uretano/uréia, por exemplo, por reação das unidades
15 oligoméricas terminadas em hidroxila/amina com extensores de cadeia de isocianato ou de unidades oligoméricas terminadas em isocianato com extensores de cadeia terminados em hidroxila/amina; ou ligações éster ou amida, por exemplo, por reação das unidades oligoméricas
20 terminadas em hidroxila/amina com extensores de cadeia terminados em carboxila. As unidades oligoméricas empregadas nessa abordagem para síntese dos estruturantes oligoméricos são oligômeros ligados ao uretano e/ou uréia fabricados de materiais monoméricos apropriados, tais como
25 aqueles descritos acima. As unidades oligoméricas podem e geralmente incluirão resíduos de componente dímero e/ou trímero, onde o(s) extensor(es) de cadeia pode(m) ser reagentes difuncionais, trifuncionais ou superiores, os quais tipicamente serão tipicamente materiais e peso
30 molecular baixo. Em contraste, os fragmentos oligoméricos

que não incluem resíduos de componente dímero e/ou trímero podem ser úteis, onde o(s) extensor(es) de cadeia incluirá(ao) resíduos de componente dímero e/ou trímero, por exemplo, empregando hidroxila, amina, isocianato ou compostos dímero ou trímero de ácido funcionais conforme apropriado. Naturalmente, quando os fragmentos oligoméricos incluírem resíduos de componente dímero e/ou trímero, o(s) extensor(es) de cadeia à base de dímero ou trímero também podem ser empregados.

De modo geral, a proporção do agente de extensão de cadeia será escolhida como sendo apropriada para fornecer um produto oligomérico apresentando um peso molecular desejado, superior ao da(s) unidade(s) oligomérica(s). A porcentagem em peso assim dependerá do peso molecular das unidades oligoméricas e do extensor de cadeia. Quando o ácido de trímero for usado como o extensor de cadeia, quantidades de 1 a 40%, mais geralmente de 3 a 30%, especificamente de 5 a 20% em peso do oligômero do qual a cadeia está sendo estendida, serão típicas, com proporções de peso semelhante para outros extensores de cadeia à base de trímero e quantidades correspondentes para extensores de cadeia de peso molecular e funcionalidade diferentes. Como com os componentes hidroxila trifuncionais e superiores e/ou amino funcionais mencionados acima, os componentes monofuncionais podem ser incluídos para atuarem como interruptores de cadeia, de modo a controlar o peso molecular total e/ou a extensão de ramificação e/ou reticulação. O capeamento da terminação pode ser realizado após a extensão da cadeia ao longo das linhas descritas acima, embora a inclusão de componentes monofuncionais como

interruptores de cadeia possa tornar o capeamento de
terminação desnecessário. Nós verificamos que o emprego dos
extensores de cadeia à base de trímero, especificamente com
unidades oligoméricas à base de dímero possa fornecer
5 estruturas que fornecem óleos estruturados possuindo uma
tendência reduzida ao "esgotamento" (sinérese) e boa
estabilidade térmica.

O grupo R^1 na fórmula (II) e grupos correspondentes em
outras fórmulas são um grupo hidrocarbilenos C_1 a C_{60} , de
10 modo geral, um C_2 a C_{44} , especificamente C_4 a C_{36} e
especificamente C_4 a C_{24} . Sinteticamente, o mesmo podendo
ser considerado com o resíduo deixado após a remoção de um
e geralmente dois grupos isocianato do material de partida
(di-)isocianato (vide abaixo a síntese do oligômero).
15 Isocianatos apropriados incluem isocianatos aromáticos,
especificamente diisocianatos, por exemplo, diisocianato de
fenila, isocianato de metileno bis(4,4')-fenila (também
conhecido como diisocianato de difenilmetano-4,4' ou MDI),
diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de
20 tetrametilxileno ou derivados e variantes de tais
materiais, por exemplo, MDI modificado, porém genericamente
diisocianatos não aromáticos, tais como, isocianatos
alícíclicos, especificamente diisocianatos, por exemplo,
isocianato de metileno bis-(4,4')-cicloexil (diisocianato
25 de 4,4'-dicicloexilmetano) ou diisocianato de isoforona;
diisocianato de dímero ou e especificamente, isocianatos de
alquileno, especificamente diisocianatos, mais
especificamente alquileno C_2 a C_{12} , especialmente C_2 a C_8 e
desejavelmente C_2 a C_6 , diisocianatos, tais como,
30 diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno e

desejavelmente diisocianatos da fórmula: $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_p-\text{NCO}$ onde p é 2 a 12, mais especificamente 2 a 8 e especialmente 2 a 6, por exemplo, diisocianato de 1,12-dodecano ou isocianato de 1,6-hexametileno.

5 Os grupos R^2 , na fórmula (II) e grupos correspondentes em outras fórmulas, quando diferentes de H, obtêm grupos de terminação para o oligômero. Quando os oligômeros são capeados na terminação, os grupos de capeamento da terminação designados por $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, $-(\text{X})-\text{R}^4$ no grupo $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}^1-\text{NHC}(\text{O})-(\text{X})-\text{R}^4$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}^4$ e $-\text{O}(\text{AO})_n-(\text{CO})_p\text{R}^4$ na
10 fórmula II podem ser grupos acila como em $\text{R}^3\text{C}(\text{O})-$ ou hidrocarbila como R^4 no grupo $-(\text{X})-\text{R}^4$, no grupo $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}^4$ ou no grupo $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}^4$, (onde $-(\text{X})-$, R^1 , R^4 , R^5 , AO, n e p são conforme definidos na fórmula (II) acima) os grupos R^3
15 ou R^4 são independentemente grupos hidrocarbila, especialmente alquila ou alquenila C_1 a C_{60} , geralmente C_1 a C_{44} , desejavelmente C_1 a C_{24} .

Quando o grupo de capeamento de terminação for um grupo hidrocarbila (R^4) o mesmo pode ser de cadeia linear
20 ou ramificada, cadeia aberta ou cíclica (incluindo policíclica), grupo saturado ou insaturado e especificamente um grupo alquila ou alquenila, tal como, estearila, isoestearila, oleíla, cetila, behenila, por exemplo, derivado de alcoóis lineares disponíveis sob as
25 marcas registradas "Nafol" e "Nacol", as misturas de alcoóis de cadeia linear e ramificada comercialmente disponíveis como "Lials"; ou derivados de alcoóis de Guerbet (cadeia ramificada), por exemplo, aqueles comercialmente disponíveis sob as designações comerciais
30 "isofol" ou um grupo cíclico, especificamente acíclico, tal

como cicloexila ou um grupo policíclico, tal como, o resíduo ou álcool de resina, por exemplo, derivado de Abitol-E da Eastman. Os capeamentos de terminação de hidrocarbila podem ser ligados à cadeia oligomérica por
 5 grupos -O- (fornecendo uma ligação de uretano) ou por grupos -NH- (fornecendo uma ligação uréia) e um resíduo derivado da terminação (bis-)isocinato.

Quando R^2 for um grupo acila o grupo R^3 será geralmente um grupo de C_1 a C_{59} , e mais especificamente será
 10 um grupo de cadeia mais longa C_7 a C_{43} , mais especificamente um grupo hidrocarbila C_9 a C_{31} e especialmente um grupo hidrocarbila C_{11} a C_{23} que pode ser de cadeia linear ou ramificada, cadeia aberta ou cíclica (incluindo policíclica), saturada ou insaturada e é desejavelmente um
 15 grupo alquila, alquenila ou alcadienila. Em outras palavras, R^3 faz parte de um grupo acila derivado do ácido graxo de C_2 a C_{60} correspondente, especificamente C_8 a C_{44} , mais especificamente C_{10} a C_{32} e especialmente C_{12} a C_{24} . Especificamente, o grupo acila $-C(O)R^3$ é derivado de um
 20 ácido graxo C_8 a C_{30} , especificamente ácidos láurico, esteárico, isoesteárico, oléico ou erúcico. Outros ácidos monofuncionais que podem ser empregados incluem ácidos cíclicos, especialmente acíclicos, por exemplo, policíclicos, tais como, ácido abiético (ácido de resina).
 25 Os capeamentos de terminação de acila podem ser ligados à cadeia oligomérica por grupos -O- (fornecendo uma ligação éster) ou por grupos -NH- (fornecendo uma ligação amida).

Os oligômeros empregados nessa invenção possuem, desejavelmente, um peso molecular médio numérico de 1.000 a
 30 20.000, mais geralmente de 1.500 a 10.000 e especificamente

de 2.000 a 8.000. Para os compostos da fórmula (II), isso corresponde aos valores (médios) para o índice m, incluindo os índices m1 e m2 nas fórmulas (IIa) e (IIb) respectivamente, de tipicamente 1 a 20 mais geralmente de 2 a 15 e especificamente de 2 a 10 unidades de repetição do oligômero de diol de dímero de uretano, isto é, o valor do índice m, por molécula. Números semelhantes de unidades de repetição serão típicos para oligômeros à base de trímero e outros estruturantes usados na invenção.

10 Embora os materiais de partida trifuncionais possam ser empregados, quando esses estão presentes deve-se tomar cuidado para evitar a fabricação de oligômeros insolúveis ou intratáveis que surgem da reticulação excessiva. Pelo menos em algum grau, a funcionalidade média pode ser controlada por inclusão de reagentes difuncionais não diméricos em um modo semelhante ao descrito acima com OH derivado do dímero ou materiais funcionais NH_2 e/ou reagentes monofuncionais, por exemplo, alcoóis monofuncionais ou aminas que podem ser incluídos como interruptores de cadeia. Nós obtivemos oligômeros que são agentes de gelificação eficazes usando triol de trímero como um material de partida ou por emprego de extensores trifuncionais de cadeia, tais como, ácido de trímero (vide a seguir) sem precisar incluir interruptores monofuncionais de cadeia.

25 Os oligômeros usados nessa invenção, especificamente os oligômeros incluindo unidades de repetição com base nas unidades de dímero e trímero, conforme descrito acima com referência às fórmulas (I) a (VI) podem ser fabricados por métodos geralmente convencionais. Pelo menos como idéia, as

reações podem ser consideradas como um primeiro estágio de formação do oligômero intermediário e, subseqüentemente, caso desejado, reagindo os grupos de capeamento no oligômero intermediário. O oligômero intermediário pode ser
5 terminado em hidroxila (diol ou triol) ou amina (diamina ou triamina) ou terminado em isocianato, dependendo, especificamente, da taxa molar do diol ou amina e isocianato de partida (observando que os oligômeros terminados em isocianato geralmente não serão deixados sem
10 capeamento em vista da reatividade dos grupos isocianato).

Assim, os poliuretanos da fórmula (IIa) podem ser fabricados por reação de um diol da fórmula: $\text{HO}-(\text{D}^a)-\text{OH}$, onde $-(\text{D}^a)-$ é conforme definido na fórmula (IIa), com um diisocianato apropriado, especificamente da fórmula OCN-R^1
15 $-\text{NCO}$, onde R^1 é conforme definido para a fórmula (I), sob condições de polimerização de uretano, especificamente na presença de um catalisador de polimerização de uretano (vide também abaixo) para formar o oligômero intermediário. As reações correspondentes podem ser empregadas para
20 obtenção dos materiais contendo trímero.

Os capeamentos de terminação podem ser reagidos dependendo dos grupos na terminação do oligômero. Quando o oligômero é terminado com isocianato, a reação com um álcool R^2OH , onde R^2 é conforme definido na fórmula (II),
25 fornecerá um oligômero de terminação de uretano substituído com R^2 e a reação com uma amina R^2NH_2 , onde R^2 é conforme definido na fórmula (II), fornecerá um oligômero terminado em uréia substituído com R^2 . Quando o oligômero for terminado em hidroxila (diol), a reação de terminação pode
30 ser realizada com um álcool da fórmula: R^2OH (ou um

derivado reativo), onde R^2 é conforme definido na fórmula (H), sob condições de eterificação, especificamente na presença de um catalisador de eterificação, tal como, carbonato de potássio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou octoato estanoso ou um ácido da fórmula R^3COOH (ou um derivado reativo), onde R^3 é conforme definido para a fórmula (H), sob condições de eterificação, especialmente na presença de um catalisador de esterificação, tal como, titanato de tetrabutila (TBT), titanato de tetraisopropila (TIPT), octoato estanoso, por exemplo, o produto comercial Tegokat 129, bases, por exemplo, carbonato de potássio ou sódio, ácidos, por exemplo, ácido para-tolueno sulfônico (PTSA), ácido sulfônico de dodecil benzeno (DBSA) ou ácido sulfúrico, mais especificamente por reação com um éster da fórmula R^3COOR^5 , onde R^3 é conforme definido para a fórmula (II) e R^5 é um grupo alquila inferior, especificamente C_1 a C_8 e especialmente um grupo metila sob condições de transesterificação, especificamente na presença do catalisador de transesterificação, tal como, TBT, TIPT, octoato estanoso ou uma base, por exemplo, carbonato de sódio ou potássio. De modo semelhante, as poliuréias da fórmula (IIb) podem ser fabricadas por reação de uma diamina de dímero da fórmula $H_2N-(D)-NH_2$, onde $-(D^b)-$ é conforme definido na fórmula (IIb), com um diisocianato apropriado, especificamente da fórmula $OCN-R^1-NCO$ onde R^1 é conforme definido para a fórmula (I), sob condições de polimerização de poliuréia, especificamente na presença de um catalisador de polimerização de poliuréia (vide também a seguir), para formar o oligômero intermediário. As reações correspondentes podem ser usadas para fabricar materiais

contendo trímero.

Os capeamentos de terminação podem ser reagidos dependendo dos grupos na terminação do oligômero. Quando o oligômero é terminado com isocianato, reação com um álcool
 5 $R^{2b}OH$, onde R^{2b} é conforme definido na fórmula (IIb), fornecerá um oligômero terminado em uretano substituído com R^{2b} e reação com uma amina $R^{2b}NH_2$, onde R^{2b} é conforme definido na fórmula (IIb), fornecerá um oligômero terminado em uréia substituído com R^{2b} . Quando o oligômero é
 10 terminado em amina (diamina), a reação de capeamento pode ser realizada com um ácido da fórmula R^3COOH (ou um derivado reativo), quando R^3 for conforme definido para a fórmula (II), sob condições de amidação, especificamente na presença de um catalisador de amidação, tal como, TBT,
 15 TIPT, E-cat(TiO_2) com quantidades menores de $TiCl_4$, $Ti(OH)_2$ e $TiCl_2$, mais especificamente por reação com um éster da fórmula R^3COOR^5 , onde R^3 é conforme definido para a fórmula (II) e R^5 é uma alquila inferior, especificamente C_1 a C_8 e especialmente um grupo metila sob condições de
 20 transamidação, especificamente na presença do catalisador de transamidação, tal como, os catalisadores de amidação listados acima.

Na fórmula (II), o grupo R^2 empregado como um capeamento de terminação pode ser o resíduo de monoalquila
 25 ou alcoxilato capeado com éster, por exemplo, monoésteres de propileno glicol, tal como, isoestearato e o termo "álcool" para R^2OH conforme empregado aqui é genérico para incluir este, bem como alcoóis simples.

Os catalisadores para as reações de uretano e uréia
 30 podem ser bases terciárias, por exemplo, éster bis-(N,N'-

dimetilamino)-dietila, dimetilaminocicloexano, N,N-dimetilbenzil amina, N-metil morfolina, os produtos de reação de dialquil-(b-hidroxietil)-amina com monoisocianatos, produtos de esterificação de dialquil-(b-hidroxietil)-amina e ácidos dicarboxílicos além de 1,4-diaminobiciclo-(2,2,2)-octano e substâncias não básicas, tais como, compostos de metal, por exemplo, pentacarbonila de ferro, acetato de acetil ferro, (2-etilexato) de estanho(II), dilaurato de dibutil estanho, glicolato de molibdênio, octoato estanoso, TBT e TIPT.

De modo geral, quando o oligômero intermediário é (ou for) terminado em hidróxi ou amina, a reação geralmente será realizada em dois estágios, primeiro a formação do oligômero intermediário e então capeamento do oligômero (caso desejado). Quando o oligômero intermediário é (ou for) terminado em isocianato e especificamente quando os grupos de capeamento são compostos hidroxila (alcoóis) a reação pode ser realizada em uma etapa simples com todos os reagentes em um recipiente simples a partir do início.

Quando a síntese inclui reações de extensão de cadeia, essas geralmente serão reações de formação de uretano ou uréia (entre isocianato e hidroxila ou amina, respectivamente) ou reações de formação de éster ou amida (entre ácido carboxílico (ou derivado reativo) e hidroxila ou amina respectivamente) e serão realizadas de acordo com as condições descritas acima para tais reações.

Nós verificamos, de modo geral, que é prática a realização das reações sintéticas, sem solvente ou diluente usando as matérias-primas puras. Nos reagentes específicos, tais como, ésteres de ácido monocarboxílico incluídos como

reagentes de capeamento de terminação pode também atuar como diluentes/solventes de reação até eles serem reagidos nos oligômeros. Contudo, é possível usar solventes ou diluentes, caso desejado, para aperfeiçoar a facilidade de manuseio do oligômero. Os solventes ou diluentes apropriados incluem acetona, tolueno, ésteres plastificantes, outros ésteres, tais como, benzoatos, por exemplo, benzoato de 2-etilexila ou ésteres isopropílicos, tais como, miristato de isopropila, ésteres de glicerídeo, tais como, triglicerídeos, por exemplo, trioleato de glicerol, opcionalmente ésteres (parciais) de polióis, N-metilpirrolidona, óleos e carbonatos.

As reações com isocianatos, reações de oligomerização ou capeamento são geralmente realizadas em temperatura de 50 a 150°C, genericamente de 60 a 125°C. As reações com ácidos ou ésteres para formar capeamentos de terminação de éster ou amida com ácidos são geralmente realizadas em temperaturas de 150 a 270°C, mais geralmente 180 a 230°C, por exemplo, cerca de 225°C. Para ambas a amidação direta e trans-esterificação as reações podem ser realizadas em pressão ambiente ou em vácuo moderado, por exemplo, um calibre de 0 a 1 kPa (600 a 10 mBar) geralmente será empregado. Gás inerte, por exemplo, nitrogênio, pode ser empregado em pressão ambiente ou reduzida para auxiliar na remoção dos voláteis da reação. De modo geral, um pequeno excesso do ácido ou éster (geralmente éster metílico) será empregado.

Uma ampla faixa de óleos (fluidos veículo) pode ser estruturada empregando os compostos da invenção e o melhor de tais compostos obterá estruturação em uma ampla faixa de

óleos (ao invés da faixa relativamente estreita para cada composto estruturante). A faixa de polaridade do óleo na qual o estruturante pode ser obtido é ampla variando de óleos não polares, tais como, óleos parafínicos aos óleos de alcxicolato. Um modo de expressar essa faixa de polaridade é utilizar um parâmetro numérico de solubilidade. Nós verificamos que o parâmetro de solubilidade Hansen e Beerbower δ^t combinando um dispersante (van der Waals), componente polar (Coulombic) e de ligação de hidrogênio (vide o CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters pp 85 a 87) fornece boa correspondência com a polaridade, conforme refletida no desempenho dos óleos que nós invEstlgamos. Os valores numéricos do parâmetro de solubilidade fornecidos a seguir são valores Hansen and Beerbower δ^t abreviados como valores "HBSP". Genericamente os estruturantes da invenção e empregados aqui podem prover estrutura nos óleos com valores de HBSP variando de 15 (muito não polar) a 25 (altamente polar) especificamente de 15 a 22.

Os óleos típicos que podem ser estruturados usando os compostos da invenção incluem:

alcoóis de temperatura de fusão baixa e líquidos incluem alcanóis de cadeia relativamente curta, tais como, t-butanol e pentanol, alcoóis de cadeia média, tais como, 2-etilexanol e 2-etil-1,3 hexanodiol, alcoóis de cadeia longa, tais como, isodecanol, isotridecanol, álcool cetílico, álcool oleílico, octildodecanol, alcoóis líquidos C_8 a C_{32} , por exemplo, alcoóis Guerbert, tais como, isofol 24; polióis líquidos, tais como, glicóis e (poli)glicerol; alcoóis aromáticos, tais como, álcool benzílico; alcoóis

policíclicos, tais como, álcool abietílico;

alcoóis graxos líquidos ramificados, especificamente alcoóis Guerbet, por exemplo, octildodecanol ou álcool isoestearílico (vide abaixo), por exemplo, o álcool
5 isoestearílico disponível na Uniquema (agora no grupo Croda) sob a marca registrada Prisorina 3515 (HBSP 17,9);

polialcoxilatos de álcool graxo, especificamente propoxilatos, tais como, alcoxilatos de alcoóis graxos C_{12} a C_{20} , especificamente C_{14} , C_{16} e C_{18} que podem ser lineares,
10 por exemplo, como nos ácidos palmíticos e esteáricos ou ramificados, por exemplo, como álcool isoestearílico (na prática um produto tipicamente derivado da fabricação de ácido de dímero que contém uma mistura de alcoóis C_{14} a C_{22} principalmente ramificados, proporcionalmente cerca de C_{18})
15 com 3 a 25 especificamente de 7 a 20 unidades de alcoxilato alcoxilato, especialmente etoxilato, propoxilato ou misturas de etoxilato e propoxilato, por exemplo, o álcool estearílico 15-polipropoxilato disponível na Uniquema sob a
marca registrada Artamol E (HBSP 20,8);

20 ésteres alcoxilados, especificamente ésteres poliol etoxilados, por exemplo, ésteres de sorbitano etoxilados, tais como aqueles vendidos sob a marca registrada Tween na Uniquema;

óleos de éster especificamente aqueles com base nos
25 ácidos graxos C_2 a C_{30} lineares, ramificados ou insaturados e alcoóis graxos lineares, ramificados ou insaturados e tipicamente os ésteres derivados de ácido(s) monocarboxílico(s) com álcool(is) monoídrico(s); ácidos di ou tricarboxílico(s) com álcool(is) monoídrico(s); ou
30 álcool(is) di ou poliídrico(s) com ácido(s)

monocarboxílico(s), por exemplo, o éster glicerol tris-2-etilexanoato disponível na Uniquema sob a marca registrada Estol 3609 (HBSP 20,4), o óleo de isoestearato de isopropila disponível na Uniquema sob a marca registrada Prisorina 2021 (HBSP 17,7) e óleo de oleato de metila disponível na Uniquema sob a marca registrada Priolube 1400 (HBSP 17,9), caprilato de metila, ésteres de acetato de alquila, especificamente acetatos de alquila C_6 a C_{13} e especialmente onde os grupos alquila são resíduos de oxo-álcool, por exemplo, os óleos de éster disponíveis sob a marca registrada Exxate da Exxon, ésteres triglicerídeo sintéticos, tais como, tri- $(C_8$ a $C_{24})$ atos de glicerol, por exemplo, tricaprilato de glicerol, tal como, Estasan 3596, trioleato de glicerila, tal como, Priolube 1435, ambos disponíveis na Uniquema e tri ricinoleato de glicerol, oleato PEG e isoestearato, laurato ou isoestearato de isopropila, triésteres de trimetilpropano, por exemplo, com ácidos esteáricos ou oléicos C_8/C_{10} misturados; triglicerídeos naturais, tais como, óleo de semente de colza (canola), óleo de soja, óleo de girassol e óleo de peixe;

triglicerídeos naturais metilados, tais como, semente de colza metilada, óleos de soja e/ou girassol;

óleos de éster aromático, especificamente ésteres se ácido benzóico e álcool(is) monoídricos C_8 a C_{18} , por exemplo, o óleo de benzoato C_{12} a C_{15} da Finetex sob a marca registrada Finsolve TN (HBSP 19,1);

alcoóis graxos líquidos ramificados, especificamente alcoóis Guerbert, por exemplo, álcool octildodecanólico ou isoestearílico (vide acima), por exemplo, o álcool

isoestearílico disponível na Uniquema sob a marca registrada Prisorine 2515 (HBSP 17,9);

ácidos graxos líquidos ramificados, especificamente ácido isoesteárico e ácido de dímero (ácidos graxos
5 dimerizados, especificamente ácidos oléicos e/ou linoléicos), tais como, ácido dilinoléico (HBSP 17,8); e

hidrocarbonetos incluindo tolueno, xileno e materiais parafínicos líquidos, tais como, hexano, octano, gasolina, diesel, ceras líquidas de hidrocarboneto, óleo para
10 lamparinas, óleos parafínicos, tais como, Sunspray 6N, 8N e 11N da Sunoco and Puccini 19P de Q8, óleos (isso)-parafínicos, tais como, isopar V e Exxol D140 da ExxonMobil e óleos minerais aromáticos, tais como, alquil benzenos disponíveis na ExxonMobil sob a marca Solvesso;

15 líquidos diversos, tais como, isoforona (3,3,5-trimetil-2-cicloexeno-1-ona), ácidos graxos líquidos (a 25°C), tais como, ácidos caprílico, isoesteárico, oléico e ácidos graxos de óleo vegetal, cetonas, tais como, metil etil cetona (MEK), aldeídos tais como, butanal.

20 Os líquidos (para conveniência referidos genericamente como "óleos"), especificamente conforme estabelecido acima podem ser empregados como misturas de dois ou mais tipos diferentes de óleos.

Naturalmente, como o tipo da formulação é de
25 suspensões à base de óleo de ingredientes ativos, segue-se que o óleo não será um solvente para o ativo disperso, de modo que a escolha do óleo complementar o(s) ativo(s) desejados em qualquer formulação específica.

A quantidade de estruturante oligomérico empregada é
30 tipicamente de 0,2 a 15%, genericamente de 0,5 a 10% e

especialmente de 1 a 5% em peso, com base na formulação total. Os oligômeros podem ser empregados como os únicos estruturantes ou, caso desejado, em combinação com outros estruturantes, especificamente para garantir que o efeito
5 estruturante desejado seja obtido através de toda a faixa de temperatura necessária para um produto específico. Quando empregada com outros estruturantes, a proporção do estruturante da invenção geralmente será de 25 a 95%, mais geralmente de 40 a 80% em peso do estruturante total usado.
10 A quantidade total do estruturante quando as misturas são empregadas geralmente estará dentro das faixas fornecidas acima para os compostos da invenção.

Os estruturantes geralmente serão incorporados nas formulações à base de óleo por dissolução do estruturante
15 no óleo, geralmente em temperatura moderadamente levada, tipicamente de 50 a 140°C, mais geralmente de 60 a 120°C, geralmente de 80 a 110°C e então resfriando a mistura ou permitindo que a mesma resfrie para temperatura ambiente. Os efeitos estruturantes ficam aparentes no resfriamento.
20 Nós verificamos que a taxa de resfriamento pode influenciar as propriedades dos sistemas à base de óleo estruturados. O resfriamento rápido, especificamente resfriamento "crash" resulta no que nós cremos seja uma estrutura amorfa e uma formulação estruturada mais macia; resultados de
25 resfriamento lento em uma estrutura semelhante à cristalina, mais ordenada e uma formulação estruturada mais rígida. Geralmente, a ciclagem térmica abaixo do ponto de fusão do oligômero puro não parece influenciar o comportamento do material e o aquecimento dos géis acima de
30 sua temperatura de fusão resulta em novo resfriamento do

sistema.

As formulações fluidas em óleo da invenção podem incluir uma ampla variedade de materiais ativos agroquímicos e especificamente, o componente ativo da
 5 formulação pode ser um ou mais reguladores do crescimento de planta, herbicidas e/ou pestícidas, por exemplo, inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, acaricidas, rodenticidas, bactericidas, moluscicidas e repelentes de aves. Dentro dessa ampla faixa, como é
 10 observado acima, as composições fluidas em óleo tipicamente incluirão ativos agroquímicos que são insolúveis no óleo empregado na formulação. Isso verificado, os ingredientes ativos que podem ser incorporados às formulações à base de óleo da invenção incluem:

15 fungicidas: incluindo 2-anilino-4-metil-6-ciclopropil-pirimidina; 2',6'-dibromo-2-metil-4'-triflúor-metóxi-4'-trifluormetil-1,3-tiazol-5-carboxanilida; 2,6-dicloro-N-(4-triflúor-metilbenzil)-benzamida; (E)-2-metoximino-N-metil-2-(2-fenoxifenil)-acetamida; sulfato de 8-hidroxiquinolina;
 20 (E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidi-n-4-ilóxi]-fenil}-3-metoxiacrilato de metila; (E)-metoximino[alfa-(o-tolilóxi)-o-tolil]-acetato de metila; 2-fenilfenol (OPP), aldimorf, ampropilfos, anilazina, azaconazol, benalaxila, benodanila, benomila, binapacrila, bifenila, bitertanol,
 25 blasticidina-S, bromuconazol, bupirimato, butiobato, polissulfeto de cálcio, captafol, captano, carbendazim, carboxina, quinometionato, cloroneb, cloropicrina, clorotalonila, clozolinato, cufraneb, cimoxanila, ciproconazol, ciprofuram, carpropamida, diclorofeno,
 30 diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorano,

dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf,
 diniconazol, dinocap, difenilamina, dipirition, ditalimfos,
 ditianon, dodina, drazoxolon, edifenfos, epoxiconazol,
 etirimol, etridiazol, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram,
 5 fenitropan, fempiclonila, acetato de fentina, hidróxido de
 fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonila,
 fluormida, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida,
 flutolanila, flutriafol, folpet, fosetil-alumínio, ftalido,
 fuberidazol, furalaxila, firmeciclox, fenexamida,
 10 guazatina, hexaclorobenzeno, hexaconazol, himexazol,
 imazalila, imibenconazol, iminoctadina, iprobenfos (IBP),
 iprodiona, isoprotiolano, iprovalicarb, kasugamicina,
 preparações de cobre, tais como: hidróxido de cobre,
 naftenato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre,
 15 óxido de cobre, oxina-cobre e calda bordalesa, mancoper,
 mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronila, metalaxila,
 metconazol, meta-sulfocarb, metfuroxam, metiram,
 metsulfovax, miclobutanila, dimetilditiotiocarbamato de
 níquel, nitrotal-isopropila, nuarimol, ofurace, oxadixila,
 20 oxamocarb, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol,
 pencicuron, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina,
 probenazol, procloraz, procimidon, propamocarb,
 propiconazol, propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanila,
 piroquilon, quintozeno (PCNB)1 quinoxifeno, enxofre ou
 25 preparações de enxofre, tebuconazol, tecloftalam,
 tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tiofanato-
 metila, tiram, toldlofos-metila, tolilfluánida,
 triadimefon, triadimenol, triazoxido, triclamida,
 triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina,
 30 triticonazol, trifloxiestrobina, validamicina A,

vinclozolina, zineb, ziram e 2-[2-(1-cloro-ciclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-[1,2,4]-triazol-3-tiona;

inseticidas, acaricidas e nematocidas, tais como,

5 abamectina, acefato, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, alfametrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotina, *bacillus thuringiensis*, 4-bromo-2-(4-clorfenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluormetil)-1H-pirrol-3-carbonitrila, bendiocarb, benfuracarb,

10 bensultap, beta-ciflutrina, bifentrina, BPMC, brofenprox, bromofos A, bufencarb, buprofezina, buto-carboxina, butilpiridabeno, cadusafos, carbarila, carbofurano, carbofenotiona, carbosulfano, cartap, cloetocarb, cloretoxifos, clorfen-vinfos, clorfluazurona, clormefos, N-

15 [(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etano-imidamida, clorpirifos, clor-pirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clofentezina, cianofos, ciclo-protrina, ciflutrina, cialotrina, ciexatina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, demeton-M, demeton-S, demeton-S-

20 metila, diafentiurona, diazinona, diclofentiona, diclorvos, diclifos, dicrotofos, dietiona, diflubenzurona, dimetoato, dimetilvinfos, dioxationa, disulfotona, emamectina, valerato de esfena, etiofencarb, etion, etofenprox, etoprofos, etrinfos, fenamifos, fenazaquina, óxido de

25 fenbutatina, fenitrotona, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiroximato, fentiona, fenvalerato, fipronila, fluazurona, fluciclozurona, flucitrinato, flufenoxurona, flufenprox, fluvalinato, fonofos, formotiona, fostiazato, fubfenprox,

30 furatiocarb, HCH, heptenofos, hexaflumurona, hexitiazox,

imidacloprid, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isoprocarb, isoxationa, ivermectina, lambda-cialotrina, lufenurona, malation, mecarbam, mevinfos, mesulfenfos, metaldeído, metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomila, metolcarb, milbemectina, monocrotofos, moxidectina, naled, NC 184, nitenpiram, ometoato, oxamila, oxidemetona M, oxideprofos, parationa A, parationa M, permetrina, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, foxima, pirimicarb, pirimifos M, pirimifos A, profenofos, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclofos, piridafentiona, piresmetrina, piretrum, piridabeno, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, salition, sebufos, silafluofeno, sulfotep, sulprofos, tebufenozido, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiafenox, tiametoxam, tiodicarb, tiofanox, tiometon, tionazina, turingiensina, tralometrina, transflutrina, triaraten, triazofos, triazuron, triclorfona, triflumuron, trimetacarb, vamidotion, XMC, xililcarb e zetametrina;

herbicidas incluindo - anilidas, tais como, por exemplo, diflufenicano e propanila; ácidos arilcarboxílicos, tais como, por exemplo, ácido dicloropicolínico, dicamba e picloram; ácidos ariloxialcanóicos, tais como, por exemplo, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, flurxipir, MCPA, MCPP e triclopir; ésteres do ácido arilóxi-fenóxi-alcanóico, tais como, por exemplo, diclofop-metila, fenoxaprop-etila, fluazifop-butila, haloxifop-metila e quizalofop-etila; azinonas, tais como, por exemplo, cloridazona e norflurazona; carbamatos, tais como,

por exemplo, clorprofam, desmedifam, fenmedifam e profam;
 cloroacetanilidas, tais como, por exemplo, alaclor,
 acetoclor, butaclor, metazaclor, metolaclor, pretilaclor e
 propaclor; dinitroarilinas, tais como, por exemplo,
 5 orizalina, pendimetalina e trifluralina; éteres
 difenílicos, tais como, por exemplo, acifluorfenó, bifenox,
 fluorglicofeno, fomesafenó, halosafenó, lactofeno e
 oxifluorfenó; uréias, tais como, por exemplo, clortolurona,
 diurona, fluometurona, isoproturona, linurona e
 10 metabenzotiazurona; hidroxilaminas, tais como, por exemplo,
 aloxidima, cletodima, cicloxidima, setoxidima e
 tralcoxidima; imidazolinonas, tais como, por exemplo,
 imazetapir, imazametabenz, imazapir e imazaquina; nitrilas,
 tais como, por exemplo, bromoxinila, diclobenila e
 15 ioxinila; oxiacetamidas, tais como, por exemplo, mefenacet;
 sulfoniluréias, tais como, por exemplo, amidosulfurona,
 bensulfuron-metila, clorimuron-etila, clorsulfurona,
 cinosulfurona, metsulfuron-metila, nicosulfurona,
 primisulfurona, pirazosulfuron-etila, tifensulfuron-metila,
 20 triasulfuron e tribenuron-metila; tiocarbamatos, tais como,
 por exemplo, butilato, cicloato, dialato, EPTC, esprocarb,
 molinato, prosulfocarb, tiobencarb e trialato; triazinas,
 tais como, por exemplo, atrazina, cianazina, simazina,
 simetrina, terbutrina e terbutilazina; triazinonas, tais
 25 como, por exemplo, hexazinona, metamitrona e metribuzina;
 outros, tais como, por exemplo, aminotriazol, benfuresato,
 bentazona, cinmetilina, clomazona, clopiralida,
 difenzoquat, ditiopir, etofumesato, fluorcloridona,
 glufosinato, glifosato, isoxabeno, piridato, quinclorac,
 30 quinmerac, sulfosato tridifano, 4-amino-N-(1,1-

dimetiletil)-4,5-diidro-3-(1-metiletil)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida e benzoato de 2-((((4,5-diidro-4-metil-5-oxo-3-propóxi-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonil)amino)sulfonil)metila.

5 As formulações podem ser elaboradas como dispersões oleosas de ativo(s) insolúvel(is) em óleo com ativo(s) adicionais dissolvidos na fase oleosa, geralmente de modo que na diluição, a formulação em aspersão é uma suspoemulsão.

10 O ativo geralmente será incluído na formulação OD em uma concentração de 0,5 a 30%, mais geralmente de 1 a 20%, e desejavelmente de 2,5 a 10% em peso da formulação.

Os agentes tensoativos são geralmente incluídos nas formulações OD especificamente para (a) ajudar na dispersão
15 do ativo no óleo; e (b) incorporar o emulsionador para promover a pronta emulsificação do óleo escoável na diluição com água antes da aspersão. Para ambos os fins, é desejável utilizar agentes tensoativos que sejam tanto solúveis ou dispersáveis no óleo e assim a escolha do
20 agente tensoativo em qualquer caso específico dependerá do óleo empregado.

Os agentes tensoativos que podem ser incluídos para ajudar na dispersão do ativo no óleo incluem dispersantes poliméricos, tais como aqueles disponíveis na Uniquema,
25 incluindo éster poliidroxiílico, especificamente ácido poli(hidroxiesteárico), tal como, Atlox LP-1; ABA copolímeros éster poliidroxiílico-PEG-éster poliidroxiílico, tais como, Hypermer B-246 e Zephrym PD 2206; poliésteres modificados com poliamina, tais como, Atlox LP-6; e
30 copoliésteres do tipo alquida, tais como, Atlox 4914. Com

tais agentes tensoativos dispersantes, a quantidade incluída em uma formulação escoável em óleo tipicamente será de 1 a 25, mais geralmente de 2,5 a 15 e desejavelmente de 2,5 a 12,5% em peso da formulação total.

5 Os agentes tensoativos que podem ser incluídos como emulsionadores para promoverem a pronta emulsificação do óleo escoável na diluição com água antes da aspersão incluem agentes tensoativos aniônicos, especificamente agentes tensoativos hidrocarboneto sulfonados, por exemplo, 10 sulfonatos aquilbenzeno, especificamente como sais, tais como, metal alcalino terroso, por exemplo, cálcio, sais especificamente sulfonato de didodecilbenzeno cálcio; e agentes tensoativos não iônicos incluindo polialcoxilatos de copolímero em bloco, tais como aqueles vendidos sob as 15 marcas registradas Synperonic PE e Atlas G-5.000; alcoxilados, especificamente alcoóis graxos etoxilados, tais como aqueles vendidos sob as marcas registradas Synperonic A e Synperonic 13; ésteres sorbitano, tais como aqueles vendidos sob a marca registrada Span; ésteres 20 sorbitano etoxilados, tais como aqueles vendidos sob a marca registrada Tween; e ésteres sorbitol etoxilados, tais como, septaoleato de sorbitol POE(40), tais como aqueles vendidos sob a marca registrada Ariatone T(V) ou POE(50), hexaoleato de sorbitol, tais como aquele vendidos sob a 25 marca registrada Atlas G-1096 ambos da Uniquema. Com tais agentes tensoativos de emulsionador, a quantidade incluída em uma formulação escoável tipicamente será de 1 a 25, mais geralmente de 2,5 a 15 e desejavelmente de 2,5 a 12,5% em peso do óleo usado na formulação total.

30 Tipicamente, o carregamento de agente tensoativo total

incluindo dispersantes para os ativos suspensos e emulsionadores para o óleo será de 5 a 35, mais geralmente de 10 a 20 e desejavelmente de 5 a 15% em peso da formulação total.

5 Tipos diferentes de óleos podem requerer tipos diferentes de agentes tensoativos. Assim, para as formulações agroquímicas com base em óleos como se segue (ilustradas com agentes tensoativos comercialmente disponíveis na Uniquema):

10 Óleos de triglicerídeos - combinações de agentes tensoativos não iônicos, tais como, ésteres de polióis etoxilados, por exemplo, POE(50) hexaoleato de sorbitol (Atlas G-1096) ou POE(40) septaoleato de sorbitol (Ariatone T(V)), copoliésteres do tipo alquida (Atlox 4014) e agentes
15 tensoativos aniônicos, tais como, sulfonatos de alquil arila geralmente na forma de sal, tais como, amina, por exemplo, o sulfonato de alquil arila isopropilamina Zeprim 330B; de modo geral e adicionalmente em combinação com
20 agentes tensoativos poliméricos, tais como, agentes tensoativos poliméricos Atlox ou alcoxilatos copoliméricos em bloco, tais como, Atlas G-5000;

 Óleos metilados - tipicamente utilizam combinações de agentes tensoativos aniônicos, tais como, alquil aril sulfonatos geralmente na forma de sal, tal como, sais de
25 metal alcalino terroso ou alcalino, por exemplo, o sulfonato de alquil arila cálcio Atlox 4838B (dissolvido em etilexanol) em combinação com um agente tensoativo não iônico, tal como, etoxilatos de álcool alquila, tais como, C₁₂₋₁₅ 3 a 20 etoxilatos, por exemplo, série Synperonic
30 especialmente A3, A7, A11, A20 ou alcoxilatos copoliméricos

de bloco, tais como, Atlas G-5000.

Óleos de éster, tais como, alquila, especificamente ésteres metílicos, por exemplo, oleato de metila - utilizam tipicamente combinações de agentes tensoativos não iônicos, especificamente etoxilatos de álcool geralmente possuindo valores de HLB relativamente altos, por exemplo, Synperonic A20 e alcoxilatos copoliméricos de bloco, tais como, Atlas G-5000 (bloco A-B) e Synperonic PE105 (bloco A-B-A) com agentes tensoativos aniônicos, tais como, sulfonatos de alquil arila, especificamente sulfonatos de alquil benzeno lineares, tais como, sulfonato de dodecil benzeno, especialmente como sais de cálcio; óleos minerais - combinações de agentes tensoativos não iônicos, especificamente ésteres poliol tais como, ésteres sorbitano, por exemplo, ésteres sorbitano série Span, especificamente oleato de sorbitano Span 80, ésteres de sorbitano etoxilados, por exemplo, ésteres de sorbitano etoxilados série Tween, especificamente trioleato de sorbitano POE20 Tween 85 e sulfonatos de alquil alquila tais como, Zephrim 330B;

Óleos isoparafínicos - ésteres de polióis etoxilados, por exemplo, hexaoleato de sorbitol POE(40), tais como, Atlas G-1086 ou hexaoleato de sorbitol POE(50), tais como, Atlas G-1096 ou alcoxilatos copoliméricos em bloco, tais como, Atlas G-5000, geralmente em combinação com agentes tensoativos aniônicos, tais como, sulfonatos de alquil arila, por exemplo, Atlox 3838B.

Óleos de base aromática - tipicamente, o emprego de combinações de agentes tensoativos não iônicos, especificamente etoxilatos de álcool geralmente possuindo

valores de HLB relativamente altos, por exemplo, Synperonic A20, e alcoxilatos copoliméricos de bloco, tais como, Atlas G-5000 com agentes tensoativos aniônicos, tais como, sulfonatos de alquil arila, especificamente sulfonatos de alquil benzeno lineares, tais como, sulfonato de dodecil benzeno, especialmente como sais de cálcio.

Os agentes tensoativos empregados podem influenciar o desempenho do estruturante e aperfeiçoar o mesmo. Assim, por exemplo, nas formulações à base de óleos parafínicos, tais como, Puccini 19P da W8, nós verificamos que a inclusão de uma combinação de agente tensoativo, tal como, éster sorbitano (oleato de sorbitano Span 80), e éster sorbitano etoxilados (trioleato de sorbitano POE 20 Tween 85) e um sulfonato de aril alquila (Zephrim 330B) parece aperfeiçoar a compatibilidade do estruturante oligomérico com a formulação oleosa e aperfeiçoar o comportamento de estruturação quando comparado com a ausência dos agentes tensoativos. Em geral, a capacidade do oligômero de aperfeiçoar a estruturação nas formulações à base de óleo parece ser muito independente da natureza química exata dos agentes tensoativos usados. Em outras palavras, as formulações da invenção são robustas quanto à presença de uma variação dos agentes tensoativos.

Opcionalmente, um solvente inerte e/ou plastificante pode ser adicionado ao oligômero para aperfeiçoar o manuseio e/ou reduzir a temperatura de fusão do oligômero. As propriedades reológicas da fase oleosa estruturada podem também ser modificadas por adição dos solventes e isso pode ser empregado para modificar as propriedades reológicas da formulação. Exemplos de solventes que são especialmente

eficazes na redução da faixa de fusão incluem, 1-fenóxi-2-propanol, 3,7-dimetil-6-octen-1-ol beta citrionelol, 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol, 3-hexen-1-ol, cicloexanona, éter etileno glicol monopropílico, 2-etil-1-hexanol, 1-pentanol, 5 éter propileno glicol monopropílico, 2,4,4-trimetil-1-pentanol, ciclo-hexanol, álcool hexílico, éter etileno glicol monoisopropílico. Quando empregado, a quantidade de solvente geralmente será usada em uma proporção de cerca de 10 a 90%, mais comumente de 40 a 75% em peso, com base no 10 oligômero, representando de 0,5 a 45%, mais comumente de 1 a 10% em peso, com base na formulação total.

As formulações podem incluir outros componentes, tais como, dispersantes, eletrólitos, umectantes e materiais semelhantes que são geralmente incluídos nas formulações 15 OD.

As formulações totais da invenção geralmente possuem composições que se encontram dentro das faixas que se seguem:

Material	Quantidade (% em peso)		
	Ampla	Específica	Preferida
Óleo	10 a 95	20 a 90	40 a 80
Ativo	0,5 a 30	1 a 20	2,5 a 10
Estruturante	0,1 a 15	0,2 a 10	0,5 a 5
Agente tensoativo	5 a 35	10 a 20	5 a 15
total (se presente)			
Dispersante	1 a 25	2,5 a 15	2,5 a 12,5
Emulsionante	1 a 25	2,5 a 15	2,5 a 12,5
Solvente (se presente)	0,1 a 45	0,2 a 30	0,5 a 15
Total	100	100	100

As formulações agroquímicas à base de óleo da invenção são estruturadas tipicamente para obterem, desejavelmente, estabilidade em dispersão, sem tornar a formulação à base de óleo tão viscosa, de modo que a mistura da formulação à base de óleo especificamente com água para formar uma mistura de aspersão se torne difícil. As dificuldades de mistura podem surgir de dois modos, se a formulação à base de óleo for suficientemente viscosa, de modo que a remoção da mesma de seu recipiente de armazenamento se torne difícil ou se sua viscosidade torne a mistura com a água de diluição lenta ou ineficaz. Isso significa que a reologia desejável para as formulações agroquímicas à base de óleo estruturadas da invenção seja um gel que é prontamente adelgaçado por cisalhamento, de modo que ela se torne prontamente derramável e/ou bombeável, porém que seja estruturada de modo a obter dispersão aperfeiçoada do ativo agroquímico. De modo geral, as formulações estruturadas da invenção possuem uma viscosidade em cisalhamento baixo, por exemplo, cerca de 10 s^{-1} , de 250 a 3.000 mPa.s e adelgaçamento a jusante em cisalhamento mais alto, de modo que a viscosidade da formulação durante a mistura com água de diluição seja tipicamente de 100 a 500 mPa.s (viscosidades substancialmente maiores podem inibir eficazmente a mistura com a água de diluição).

É desejável que as formulações à base de óleo estruturadas possam permanecer estavelmente estruturadas a temperatura ambiente por pelo menos um mês e em temperaturas elevadas tipicamente de até pelo menos 40°C e desejavelmente até 50°C por pelo menos 2 semanas, em temperaturas abaixo da ambiente geralmente pelo menos tão

baixas quanto 0°C e mais geralmente abaixo de -10°C e
desejavelmente, tão baixas quanto -17,7°C por até oito
semanas. Esses requisitos de desempenho também devem ser
satisfeitos quando as formulações incluem agentes
5 tensoativos e solventes (se presentes), bem como sólidos
suspensos. É também desejável ter uma estabilidade de
congelamento-descongelamento por pelo menos três ciclos de
teste.

Os concentrados estruturados da presente invenção são
10 geralmente géis nos quais a dispersão do ativo agroquímico
é estabilizada pela natureza estruturada e desejável de gel
do concentrado. É vantajoso que os estruturantes
oligoméricos possam prover estruturação em uma ampla faixa
de polaridade do óleo, assim permitindo a seleção de um
15 óleo apropriado (não solvente) para ativos amplamente
diferentes, se for desejável a formulação como ODs e de
modo a obter dispersões estruturadas que sejam estáveis em
uma ampla faixa de condições térmicas apropriadas para
armazenamento e uso das formulações agroquímicas, o
20 estruturante sendo ligado com boas propriedades de
adelgaçamento em cisalhamento, de modo a simplificar a
diluição e assim a constituição das formulações em spray
para aplicação prática. É desejavelmente vantajoso que a
estruturação seja estável na presença de concentrações
25 úteis de agentes tensoativos que são tipicamente empregados
nas formulações OD. Adicionalmente, uma vez que a
fabricação dos oligômeros necessariamente não utiliza
solvente, especialmente o solvente volátil, formulações
livres podem ser obtidas.

30 As formulações à base de óleo da invenção incluindo

estruturante, geralmente agente tensoativo e ativo sólido suspenso podem ser prontamente emulsificadas por mistura simples com água como diluente para fornecer emulsões estáveis à base de óleo como a fase dispersa na água de diluição. A formulação aquosa resultante, geralmente uma emulsão oleosa com o ativo suspenso na fase descontínua oleosa é aspergida à vegetação, geralmente uma colheita e ou ervas daninhas, ou ao solo adjacente às colheitas, de modo a obter o efeito agroquímico desejado. Naturalmente, se um ativo adicional for incluído dissolvido no óleo, a formulação diluída naturalmente será uma formulação em suspoemulsão. Tipicamente, a taxa de diluição com água para tais formulações OD será de 10 a 10.000, mais comumente de 10 a 1.000, por exemplo, 20 a 100 vezes por volume. A água de diluição não precisa ser mole, nós empregamos água apresentando uma dureza padrão de até 1.000 ppm Ca^{2+} para diluir as formulações oleosas estruturadas sucessivamente.

A invenção assim inclui um método para fabricação de uma formulação agroquímica diluída para aspersão (mistura no tanque de aspersão) que inclui a mistura em qualquer ordem:

- a) formulações à base de óleo da invenção incluindo, desejavelmente, pelo menos um agente tensoativo emulsificante; e
- b) água, especificamente em uma quantidade de 20 a 100 vezes em volume o componente a; de modo a formar uma formulação agroquímica diluída.

Nós observamos que os sistemas à base de óleo estruturados empregados nessa invenção são moderadamente aglutinantes e nas formulações de spray diluídas isso pode

melhorar a adesão dos componentes agroquímicos ao substrato a ser tratado, por exemplo, uma planta ou uma praga, tal como um inseto.

Tipicamente, as formulações fluidas em óleo serão aplicadas a uma taxa de 100 a 400 L(aspersão).ha⁻¹ (colheita tratada), geralmente cerca de 300 L.ha⁻¹ correspondendo à taxas de aplicação do concentrado à base de óleo (óleo escoável) de 1 a 20, mais comumente de 2 a 10 e desejavelmente de 2 a 7 (concentrado de óleo escoável).ha⁻¹ (colheita tratada). A quantidade do ativo aplicado dependerá da potência do ativo e do efeito desejado.

As formulações agroquímicas em aspersão fabricadas por diluição das formulações à base de óleo da invenção normalmente serão empregadas para aplicar agroquímicos à vegetação ou ao solo adjacente à vegetação e conseqüentemente a invenção inclui um método para tratar a vegetação ou o solo adjacente à vegetação que recebe aspersão com uma formulação da invenção, especificamente uma formulação diluída da invenção.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção. Todas as partes e porcentagens são em peso, a menos que de outra forma declarado:

Materiais

Materiais de partida à base de oligômero de ácido graxo

DD1 - dimerdiol (monômero a 2%, dímero a 96,5, trímero a 1,5%) Pripol 2033 ex Uniqema

DD2 - triol de trímero (contendo monômero a 2%, dímero a 54,5%, trímero a 43,5%)

DD3 - oligômero terminado em hidroxila da reação do ácido de dímero e etileno glicol

DD4 - diol de dímero/oligômero de ácido de dímero, Priplast 3197 ex Uniquema

5 DD5 - diol de dímero/oligômero de ácido dímero, Priplast 3197 ex Uniquema

DD6 - ácido de trímero ex Uniquema

DD7 - oligômero de ácido de dímero de etileno glicol terminado em hidroxila

10 Dióis não (oligômero de ácido graxo)

D1 - 1,6-hexanodiol (MP 39-42°C)

D2 - 1,4-butanodiol

D3 - 2-etil-hexano-1,3-diol

D4 - isosorbida

15 D5 - propoxilato de bisfenol A 2.2

D6 - etileno glicol

Aminas Não (oligômero de ácido graxo)

A1 - monoetanolamina

A2 - etileno diamina

20 Isocianatos

IC1 - Diisocianato de hexametileno (HDI), Desmodur H ex Bayer

IC2 - Trímero de HDI, Desmodur N3600 ex Bayer

IC3 - diisocianato de dicicloexanometano-4,4, Desmodur

25 W ex Bayer

IC4 - MDI modificado, Desmodur CD ex Bayer

IC5 - 3-isocianatopropil-trimetoxissilano, Silquest ex

GE Silicones

Catalisadores de reação de uretano/uréia

30 UC1 - di-laurato de di-butila estanoso

UC2 - octoato estanoso

Catalisadores de esterificação/transesterificação

TBT - tetrabutoxititanato $[Ti(O-n-C_4Hg)_4]$ como solução a 20% em peso em azelato de dioctila

5 SO - octoato estanoso Tegocat 129 ex Goldschmidt

Outros reagentes

Est1 - isoestearato de metila Prisorine 3760 ex Uniqema

Est2 - estearato de metila

10 Est3 - oleato de metila, Priolube 1400 ex Uniqema

Est4 - benzoato de metila

Alc1 - álcool estearílico

Alc2 - álcool isoestearílico

Alc3 - álcool ramificado C32, Isofol 32 ex Sasol

15 Alc4 - álcool ramificado C20, Isofol 20 ex Sasol

Alc5 - monoisoestearato de propileno glicol Prisorine 2034 ex Uniqema

Óleos

Óleo1 - oleato de metila - Prolube 1400 ex Uniqema

20 Óleo2 - trioleato de glicerol - Prolube 1435 ex Uniqema

Óleo3 - óleo mineral parafínico - Puccini P19 ex Q8

Óleo4 - óleo alquil benzeno - Solvesso 150 ex ExxonMobil

25 Óleo5 - óleo mineral isoparafínico - Isopar M ex ExxonMobil

Óleo6 - hidrocarboneto cicloparafínico alifático - Exxsol D140 ex ExxonMobil

Materiais agroquímicos ativos

30 Act1 - fungicida clorotalonil-benzenodicarbonitrila ex

Syngenta.

Act2 - herbicida atrazina-triazina ex Syngenta.

Act3 - fungicida iprodiona-dicarboximida ex Bayer.

Act4 - acetoclor (ativo solúvel em óleo)

5 Agentes tensoativos

Surf1 - sulfonato de alquilaril cálcio em 2-etilexanol
(60% ativo), Atlox 4838B ex Uniqema,

Surf2 - éter polialquilenoglicol em bloco, Atlas
G5000 ex Uniqema

10 Surf3 - agente tensoativo polimérico, Atlox 4914 ex
Uniqema

Surf4 - álcool primário etoxilado, Synperonic A20 ex
Uniqema

Surf5 - álcool graxo monoramificado POE(15), Atlox MBA
15 13/10 ex Uniqema

Surf6 - septeoleato de sorbitol POE(40) ex Uniqema

Surf7 - trioleato de polioxietileno sorbitano (20),
Tween 85 ex Uniqema

Surf8 - agente tensoativo polimérico, Hypermer B206 ex
20 Uniqema

Surf9 - sulfonato de alquilarila, Zephrim 330B ex
Uniqema

Surf10 - monooleato de sorbitano, Span 80.

Métodos de Teste

25 As propriedades reológicas gerais dos géis fabricados
usando oligômeros obtidos nos Sistemas de Síntese foram
investigadas empregando um reômetro USD200-Physica PAAR.
Estresse de Rendimento, Viscosidade, Tensão Crítica e
Índice de Tixotropia foram medidos sob condições de estado
30 firme isotérmico a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, usando uma anexação da

placa-cone (50 mm de diâmetro, 2°C); ponto de fusão foi medido usando uma anexação da placa-placa (50 mm fenda de 1 mm).

Estresse de Rendimento (YS) - foi medido pelo método de DIN 143 e os resultados são em Pa.

Viscosidade (V) - foi medida pelo método de ISO 321 9 com pontos de viscosidade medidos obtidos para a curva de viscosidade total com os resultados em mPa.s em taxas de cisalhamento de $10s^{-1}$ e $100s^{-1}$.

10 Tensão Crítica (CS) - foi medida pelo método de ISO 321 9 e os resultados são obtidos como porcentagem de tensão.

Ponto de Fusão (MP) - da formulação estruturada foi medido pelo método de DIN 53018 parte 1 empregando teste dinâmico de varredura de temperatura e os resultados são obtidos em °C.

Índice Tixotrópico (TI) - foi medido usando um teste rotacional de três condições: fase restante inicial - fase de carga - fase de recuperação (após remoção da carga); Índice de Tixotropia é a taxa numérica da viscosidade após 15 minutos na fase de recuperação para a viscosidade inicial.

Viscosidade V - foi também medida empregando um viscosímetro Brookfield Número 3 RVLT Spindle, com os resultados em mPa.s nas velocidades de fuso declaradas.

Estabilidade em congelamento-descongelamento - é testada nos óleos estruturados e formulações com base nos mesmos por tratamento da amostra de teste para um ou mais, tipicamente 3 ciclos de aquecimento e resfriamento entre a temperatura ambiente/50°C/-17,7°C/retornando à temperatura

ambiente usando uma taxa de alteração de temperatura de cerca de $0,1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (+ ou - conforme apropriado) sem tempo de espera em temperaturas máxima e mínima, de modo que um ciclo completo acontece por dia.

5 Exemplo SE1: Preparação de um estruturante de poliuretano terminado em éster

Diol de dímero (DD1) (581 g; 1,07 mol) e isoestearato de metila (Est1) (216,3 g; 0,71 mol) foram carregados em um frasco flangeado de 2 L ("reator") equipado com um aquecedor elétrico externo; entrada de nitrogênio, termômetro, condensador e recipiente de recepção, agitador central e abertura de adição. A mistura foi aquecida sob uma atmosfera de nitrogênio inerte (mantida através da reação) a cerca de 60°C e hexanodiol (D1) (30,3 g; 0,26 mol) foi adicionado e deixado dissolver. O catalisador UC1 (400 μL) foi então adicionado e diisocianato de hexametileno (IC1) (172,4 g; 1,02 mol) adicionado através da abertura de adição empregando uma bomba de dosagem a uma taxa de $150 \text{ g.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Durante essa adição a temperatura se elevou em razão da reação exotérmica entre os dióis e diisocianato. Quando do término da adição de diisocianato, a mistura foi rapidamente aquecida para 225°C , TBT (440 μL) foi adicionado e a mistura mantida a 225°C até o valor de hidroxila cair para $10 \text{ mg(KOH).g}^{-1}$ (ou menos). A mistura de reação foi resfriada para $140\text{-}150^{\circ}\text{C}$ sob aspensão de nitrogênio e o produto descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente para render o oligômero como um sólido ceroso e nebuloso levemente amarelo.

25 Exemplo SE2: Preparação de um estruturante de poliuretano

Dímero de diol DD1 (631,6 g; 1,16 mol) e álcool estearílico (Alc2) (108,5 g; 0,4 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1 e aquecidos a 60°C. Catalisador UC1 (400 µL) foi então adicionado seguido por
5 diisocianato IC1 (259,9 g; 1,55 mol) acrescentado através da abertura de adição conforme descrito no Exemplo 1. Quando do término da adição do diisocianato, a mistura foi rapidamente aquecida para 125°C e mantida a 125°C por 3 horas, após o que o valor de hidroxila era < 5 mg de
10 (KOH).g⁻¹. O produto foi descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente para render o oligômero como um sólido translúcido, emborrachado e branco.

Exemplo SE3: Preparação de um estruturante de poliuretano incorporando um poliol funcional superior

15 Triol de trímero (DD2) (613,6 g; 0,94 mol), estearato de metila (Est2) (189,1 g; 0,65 mol) e álcool estearílico (Alc1) (44,9 g; 0,17 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1. A mistura foi aquecida sob uma atmosfera de nitrogênio inerte (mantida através da
20 reação) a cerca de 60°C, catalisador UC1 (400 µL) adicionado e diisocianato IC1 (152,4 g; 1,02 mol) foi acrescentado através da abertura de adição conforme descrito no Exemplo 1, seguido por aquecimento rápido para 180°C. O catalisador UC2 (octanoato estanoso) (0,8 g) foi
25 então adicionado, a pressão reduzida para 10 mbar e a mistura mantida a 180°C até o valor de hidroxila cair para 10 mg(KOH).g⁻¹ (ou menos). A mistura de reação foi resfriada para 140-150°C, o vácuo liberado e o produto descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente
30 de modo a render o produto oligômero como um sólido branco,

opaco.

Exemplo SE4: Preparação de um estruturante de poliuretano terminado em éster incorporando um isocianato funcional superior

5 Diol de dímero DD1 (607,3 g; 1,11 mol) e isoestearato de metila (Est1) (261,4 g; 0,85 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1 e a mistura foi aquecida sob uma atmosfera de nitrogênio inerte (mantida através da reação) a cerca de 60°C e o catalisador UC1 (400
10 µL) foi então adicionado. Isocianato funcional superior IC2 (17,66 g; 0,03 mol) e diisocianato IC1 (172,4 g; 1,02 mol) foram adicionados através da abertura de adição conforme descrito no Exemplo 1 seguido por aquecimento rápido para 225°C. Catalisador TBT (440 µL) foi então adicionado e a
15 mistura mantida a 225°C até o valor de hidroxila cair para 10 mg(KOH).g⁻¹ (ou menos). A mistura de reação foi resfriada para 140-150°C sob aspersão de nitrogênio e o produto descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente. O produto oligomérico obtido era um sólido
20 amarelo claro e translúcido.

Exemplo SE5: Preparação de um estruturante oligomérico terminado em éster com estrutura mista de poliuretano e poliuréia

 Diol de dímero DD1 (530,1 g; 0,97 mol), isoestearato
25 de metila (Est1) (244,7 g; 0,8 mol) e monoetanol-amina (A1) (28,6 g; 0,47 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1 e aquecidos a 60°C. O catalisador UC1 (400 µL) foi então adicionado, diisocianato IC1 (196,6 g; 1,17 mol) adicionado conforme descrito no Exemplo 1, a
30 mistura foi rapidamente aquecida para 225°C, TBT (440 µL)

foi adicionado e a mistura mantida a 225°C até o valor de hidroxila cair para 10 mg(KOH).g⁻¹ (ou menos). A mistura de reação foi resfriada para 140-150°C sob aspersão de nitrogênio e o produto descarregado e deixado resfriar para
5 temperatura ambiente como um sólido opaco, levemente amarelo.

Exemplo SE6: Preparação de um estruturante de poliuréia terminado em amida

Diamina de dímero DD4 (627 g; 1,15 mol) e isoestearato
10 de metila (Est1) (242,8 g; 0,79 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1 e aquecidos a 60°C. O catalisador UC1 (400 µL) foi então adicionado, diisocianato IC1 (130,1 g; 0,77 mol) foi acrescentado conforme descrito no Exemplo 1, a mistura foi rapidamente aquecida para
15 225°C, TBT (440 µL) foi adicionado e a mistura mantida a 225°C até o valor de hidroxila cair para 10 mg(KOH).g⁻¹ (ou menos). A mistura de reação foi resfriada para 170 a 180°C sob aspersão de nitrogênio e o produto descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente como um sólido
20 opaco, marrom claro.

Exemplo SE7: Preparação de um estruturante de poliuretano

Diol de dímero (DD1) (440,38 g; 0,81 mol), álcool isoestearílico (Alc2) (239,99 g; 0,89 mol) e 1,6-hexanodiol
25 (D1) (47,81 g; 0,4 mol) foram carregados a um reator conforme descrito no Exemplo 1 e aquecidos a 70°C. O catalisador UC1 (500 µL) foi então adicionado seguido por diisocianato IC1 (271,82 g; 1,62 mol) foi acrescentado através da abertura de adição conforme descrito no Exemplo
30 1. Durante a adição de diisocianato, a temperatura de

reação é aumentada a uma taxa de 40°C/h até a temperatura alcançar 140°C. A mistura de reação é mantida nessa temperatura através de toda a dosagem ser completada, seguido por um adicional de 2 horas e meia. O valor de
 5 hidroxila era $< 10 \text{ mg(KOH).g}^{-1}$. O produto foi descarregado e deixado resfriar para temperatura ambiente para render o oligômero como um sólido emborrachado branco e translúcido.

Os produtos oligoméricos resfriados podem ser moídos, por exemplo, em um moinho criogênico centrífugo de modo a
 10 produzir uma forma de pó para facilidade de manuseio e subsequente incorporação às formulações.

Estruturantes oligoméricos adicionais foram preparados, geralmente conforme descrito acima, empregando os materiais e proporções molares (taxas) estabelecidos na
 15 Tabela SE1 a seguir.

Tabela SE1

Número SE	Reagentes							
	dímero/trímero		diol(s)/amina(s)		isocianato(s)		Grupo de terminação	
	Tipo	Quant.	tipo	Quant.	tipo	Quant.		
SE 1	DD1	1	D1	0,25	IC1	1	Est1	0,5
SE 2	DD1	1	-	-	IC1	1,33	Alc2	0,67
SE 3	DD2	1	-	-	IC1	1,2	Alc1	1,9
SE 4	DD1	3,3	-	-	IC1	2,1	Est1	2,1
SE 5	DD1	1	Al	0,5	IC1	1,25	Est1	0,5
SE6	DD4	1	-	-	IC1	0,75	Est1	0,5

SE7	001	0,81	D1	0,4	IC1	1,62	Alc1	0,89
SE8.1	DD1	1	-	-	IC1	0,75	Est3	0,5
SE8.2			-	-			Est1	0,5
SE8.3			-	-			Est2	0,5
SE8.4							Est4	0,5
SE9	DD1	1	-		IC1	1	Est1	0,67
	DD7	0,33						
SE10	001	1	04	0,33	IC3	1	Est1	0,67
SE11	DD1	1	D2	0,25	IC1	1	Est1	0,5
SE12	DD1	1	-	-	IC1	0,4	Est1	0,33
SE13	DD1	1	D1	0,375	IC1	1,125	Est1	0,5
SE14	DD1	1	D1	0,42	IC1	1,125	Est1	0,66
SE15	DD4	1	A2	0,14	IC1	1,43	Est1	0,57
SE16	DD1	1	-	-	IC1	1,33	Alc1	0,67
SE17	DD1	1	-	-	IC1	0,75	Alc3	0,5
SE18	DD1	1	D1	0,33	IC1	1	Alc2	0,67
SE19	DD1	1	-	-	IC1	1,33	Alc4	0,67
SE20	001	1	D3	0,33	IC1	1,67	Alc2	0,67
SE21	DD1	1	D1	1	IC1	4	Alc2	1
	DD5	1						
SE22	DD1	1	D1	0,14	IC1	1,43	Alc5	0,57
SE23	DD1	1	D5	0,2	IC1	1,6	Alc5	1
SE24	DD1	1	-	-	IC1	0,75	IC5	0,5
SE25	DD1	1	D2	0,5	IC1	1,25	Est1	0,5

SE26	DD1	1	D1	0,5	IC1	1,25	Est1	0,5
SE27	DD1	1	D1	0,33	IC1	1,25	Est	0,5
SE28	DD1	1	-	-	IC1	1	Est1	0,67
SE29	DD1	1	D2	0,2	IC1	1	Est1	0,75
			D6	0,13				
SE30	DD1	1	-	-	IC1	0,72	Est1	0,32
	DD6	0,1						

Vários oligômeros foram avaliados quanto às suas propriedades estruturantes, em inúmeros óleos empregando os métodos de teste conforme descritos acima e os resultados são estabelecidos na Tabela SE2 abaixo.

5 Tabela SE2

Número SE do polímero	Óleo	Conc. (% p/p)	Estresse em rend. (Pa)	Viscosidade (mPa.s)		CS (%)	MP (°C)	TI
				10 s ⁻¹	100 s ⁻¹			
SE8.2	Óleo1	4	20-30	800-1.000	400-500	1-2	30-35	0,25
SE25	Óleo1	2	40-50	700-1.000	400-500	0,3-1	40-45	0,75
SE26	Óleo1	2	35-50	900-1.100	400-500	1-1,5	40-45	0,70
SE13	Óleo1	1	15-25	600-800	400-500	0,2-0,6	45-55	0,52
SE13	Óleo1	1,5	30-40	700-900	500-600	0,5-1	50-60	0,64
SE13	Óleo1	2	35-50	800-1.200	500-600	1,5-2	60-70	0,81
SE25	Óleo2	1,5	15-30	1.000-1.200	700-800	1-1,5	40-45	0,61
SE25	Óleo2	2	25-40	1.500-2000	800- 1.000	1,5-1,8	40-45	0,69
SE25	Óleo2	2,5	40-60	2.100-2.500	900- 1.100	2-2,5	40-45	0,78

SE1	Óleo2	2	20-30	1.500-2.000	800- 1.000	1,5-2	45-50	0,70
SE13	Óleo2	1	20-30	1.000-1.200	800- 1.000	0,5-0,9	55-65	0,68
SE27	Óleo3	2	20-35	1.300-1600	1.000- 1.100	1-1,3	30-40	0,36
SE13	Óleo3	2	15-25	1.200-1.500	900- 1.100	1-1,5	25-35	0,49
SE18	Óleo4	1	20-40	800-1.000	500-600	0,6-1	40-45	0,68
8E18	Óleo4	1,5	30-50	900-1.100	500-600	1-1,3	45-50	0,76
SE18	Óleo4	2	60-70	1.200-1.500	600-700	1-2	50-60	0,84
SE19	Óleo4	2	50-80	1.200-1.600	600-700	1-1,5	45-55	0,61
SE28	Óleo5	3	50-60	1.500-1.900	1.000- 1.100	1,5-2	40-45	0,51

No teste adicional dos oligômeros, Exemplos Modelo ME1 a ME5 e Exemplos de Aplicação AE-1 a AE5, para conveniência, sob condições experimentais de modo a reduzir a temperatura na qual o estruturante é adicionado aos outros ingredientes da formulação, foram elaboradas e empregadas as soluções oligoméricas estruturantes nos solventes de peso molecular baixo. As soluções foram elaboradas por dissolução do oligômero sólido finamente moído no solvente escolhido em temperatura moderadamente elevada e a solução armazenada em aquecimento, de modo a manter a mesma como um líquido. Os solventes empregados com os vários oligômeros e as temperaturas (em °C) usadas para dissolver os oligômeros ("temperatura da solução") e armazenar as soluções ("temperatura de armazenamento") são resumidos a seguir.

Ex. número	Solvente	%	Oligômero	%	Temp. solução	Temp. armazen.
ME1	cicloexanol	75	SE18	25	95	75
ME2	1-pentanol	60	SE21	40	85	70
ME3	cicloexanol	60	SE26	40	85	68
ME4	cicloexanol	75	SE27	25	80	72
ME5	cicloexanol	60	SE8.2+SE29	10+30	85	69
AE1.1	2-etilexanol	75	SE13	25	70	60
AE1.2	2-etilexanol	75	SE13	25	70	60
AE1.3	2-etilexanol	75	SE13	25	70	60
AE2	2-etilexanol	75	SE13	25	70	60

* Para ME5 a solução foi elaborada empregando oligômero SE8.2 a 10% em peso, oligômero SE29 a 30% em peso e cicloexanol a 60% em peso.

Nos Exemplos que se seguem, a frase "solução oligomérica" se refere à estas soluções identificadas pelo Número do Exemplo conforme fornecido acima.

Exemplos Modelo ME1 e ME2

Esses Exemplos ilustram a estruturação dos óleos empregando estruturantes oligoméricos. As formulações que se seguem foram utilizadas:

Ex. número	Solução oligomérica*			Óleo	
	Tipo	% em peso	°C	tipo	% em peso
ME1	SE	10	75	Oil4	90
ME2	SE21/1-	9	70	Oil6	91

* Conforme descrito acima - as quantidades são % em peso das soluções, temperaturas são temperaturas de armazenamento.

Em cada caso, o Óleo foi adicionado a um Misturador

Waring e a solução oligomérica pré-aquecida foi misturada com o Óleo no Misturador em temperatura ambiente e velocidade baixa (750 rpm; 12,5 Hz) por cerca de 1 minuto até estar uniformemente dispersa.

5 As formulações foram deixadas descansar (e assentar) a temperatura ambiente por toda noite. Em ambos os casos, o resultado foi um gel que permaneceu estável até 50°C. O gel de ME2 foi submetido ao teste de congelamento-descongelamento e após 3 ciclos, o óleo reteve sua
10 estrutura em gel sem qualquer perda ou degradação das propriedades.

As formulações nos Exemplos Modelo ME3 a ME5 são semelhantes às formulações agroquímicas, porém substituídas por dióxido de titânio classificação de pigmento para
15 agroquímico de modo a simplificar o manuseio. O emprego de TiO_2 nesse modo é um teste estrito da capacidade dos oligômeros de obter estruturação apropriada, uma vez que TiO_2 é significativamente mais denso que a maior parte dos materiais ativos agroquímicos usados nas formulações OD.

20 Exemplos Modelo ME3 a ME5

Os concentrações em suspensão oleosa foram constituídos com base em vários óleos e empregando dióxido de titânio como a fase dispersa. Os materiais que se seguem foram empregados:

Material	Quantidade (% em peso)		
	ME3	ME4	ME5
Soluções oligoméricas:			
40% SE26 em cicloexanol (68°C)	2,5	-	-
25% SE27 em cicloexanol (72°C)	-	12	-

40% 1:3 mistura de SE8.2 e SE29 em - - 7,5
cicloexanol (69°C)

Óleo

Óleo2 (triglicerídeo)	60	-	-
Óleo5 (isoparafina)	-	56	-
Óleo3 (parafínico)	-	-	55,5

Agentes tensoativos

Surf1	6,3	-	-
Surf2	2,5	-	-
Surf5	1,2	-	-
Surf6	12,5	-	-
Surf7	-	13	13,5
Surf8	-	5	-
Surf9	-	4	0,7
Surf10	-	-	2,8
Dióxido de titânio	15	10	20

Em cada caso, o Óleo e os agentes tensoativos foram adicionados ao Misturador Waring e a solução oligomérica pré-aquecida foi misturada na combinação de óleo/agente tensoativo no Misturador a temperatura ambiente em
5 velocidade baixa (750 rpm) por cerca de 1 minuto até uniformemente dispersa. Mistura adicional foi realizada com mistura em cisalhamento alto e baixo.

Segunda etapa - emprego de mistura de cisalhamento alto - O TiO_2 foi adicionado à mistura à base de Óleo e a
10 pasta resultante foi misturada em velocidade alta (8.000 rpm: cerca de 133 Hz) em temperatura ambiente, em um

misturador Silverson SL2T de cisalhamento alto por 20 minutos.

Segunda etapa - emprego de mistura de cisalhamento baixo - O TiO_2 foi adicionado à mistura à base de Óleo e a
5 pasta foi misturada em velocidade baixa (750 rpm) em temperatura ambiente, em um misturador Silverson SL2T por 20 minutos.

As misturas obtidas foram deixadas repousar (e assentar) a temperatura ambiente por toda a noite. Para
10 cada Exemplo Modelo, ambas as misturas de cisalhamento alto e baixo assentaram em géis, embora a mistura de gel de cisalhamento alto tivesse uma viscosidade menor que a mistura de gel de cisalhamento baixo. Esses resultados indicam a diferença na viscosidade, dependendo do
15 cisalhamento aplicado durante a mistura. Todas as misturas mostraram comportamento de forte adelgaçamento em cisalhamento. Nenhuma sedimentação das partículas de dióxido de titânio foi observado com qualquer uma das misturas de gel.

20 A estabilidade térmica das misturas de gel foi testada por armazenamento das amostras em temperatura ambiente por um mês e em um forno a cerca de 50°C por duas semanas; ao final do período de teste, nenhuma sedimentação foi observada com quaisquer das misturas de gel.

25 Amostras das misturas de gel de ME4 foram testadas quanto a estabilidade em resfriamento-descongelamento através de 3 ciclos de teste e nenhuma sedimentação foi observada nas amostras.

As amostras das misturas de gel foram agitadas em
30 cisalhamento baixo (250 rpm; cerca de 4,2 Hz) e

separadamente adicionadas às alíquotas de teste de água resfriada de dureza padrão (Ca^{2+}) de 50, 342 e 1.000 ppm, para fornecer uma concentração de 5% volume/volume na água. Após 10 rotações brandas da mistura em um tubo de teste, uma boa emulsão foi obtida em todos os casos.

Os Exemplos de Aplicação que se seguem mostram a dispersão e suspensão dos ativos agroquímicos nas fases oleosas estruturada usando oligômeros conforme descrito acima.

10 Exemplo de Aplicação 1

Formulações concentradas de suspensão à base de óleo foram elaboradas empregando os materiais estabelecidos na Tabela A. Ela a seguir:

Ex. número	Ativo		Estruturante*		Agentes tensoativos				Óleo	
	Tipo	%	Tipo	%	Surf1	Surf2	Surf3	Surf4	Tipo	%
AE 1.1	Act1	30	SE13	4	3,2	0,87	2,1	1,2	Est2	56,6
AE 1.2	Act2	20	SE13	5	3,2	0,87	2,1	1,2	Est2	67,63
AE 1.3	Act3	17,14	SE13	5,17	3,31	0,9	2,17	1,24	Est2	70,04

* Como solução a 25% peso/peso em 2-etilexanol.

15 As formulações OD ativas eram foram elaboradas por adição do oligômero estruturante no sistema óleo/solvente antes ou após adição dos ingredientes ativos. De modo a ilustrar a variação de propriedades assim obtida, formulações de clortalonila e atrazina foram preparadas por ambos procedimentos; iprodiona foi preparada apenas pelo método "pré-estruturado" (amostras A).

Formulações "pré-estruturadas" (Amostras A)

O óleo, agentes tensoativos e solução oligomérica foram misturados em velocidade baixa a temperatura ambiente

em um Misturador Waring por cerca de 1 minuto até estarem uniformemente dispersos. O ativo foi então adicionado e a pasta combinada transferida para um Atritor enjaquetado (10°C) (misturador/moinho de cisalhamento alto para dispersão dos sólidos nos líquidos fabricado pela Union Process), girando a 490 rpm (cerca de 8,2 Hz), contendo esferas de moagem de 3 mm de diâmetro e moídos por 20 minutos.

Formulações "pós-estruturadas" (Amostras B)

10 O óleo, e agentes tensoativos foram misturados em velocidade baixa à temperatura ambiente em um Misturador Waring por cerca de 1 minuto até estarem uniformemente dispersos. O ativo foi então adicionado e a pasta combinada transferida para um Atritor enjaquetado (10°C), conforme descrito acima, e moídos por 15 minutos. A solução oligomérica foi então adicionada e a pasta moída por um adicional de 5 minutos. As formulações foram deixadas assentar a temperatura ambiente por toda noite e a viscosidade Brookfield (Fuso número 3 RVLT) em várias velocidades de fuso é reportada na Tabela AE1b a seguir.

Tabela AE1b

Ex. número	Tipo	Ativo	Viscosidade Brookfield (@ velocidade do fuso em rpm) (mPa.s)					
			0,5	1	2,5	5	50	100
AE1.1	A	Act1	12200	7900	3600	2120	352	231
	B		39000	22500	10040	5780	882	516
AE1.2	A	Act2	15000	8700	3840	2000	315	194
	B		115000	45100	21400	12300	1340	790
AE1.3	A	Act3	52000	30400	14360	8150	998	709

Esses dados indicam uma diferença no comportamento da viscosidade, dependendo da ordem de adição na elaboração da formulação. Contudo, todos os produtos são de forte adelgaçamento em cisalhamento e são capazes de suspender os
5 ativos nas formulações.

As formulações de concentrado OD foram avaliadas quanto a emulsificação em água. A temperatura ambiente, uma solução de 5% v/v do sistema estruturado foi então adicionada para resfriar a água com uma dureza de 342
10 (MG/kg). Após 10 rotações brandas da mistura em um tubo de teste, uma emulsão boa e estável foi obtida. As emulsões permaneceram estáveis por pelo menos 24 horas seguindo-se o teste.

Exemplo de Aplicação 2

Esse Exemplo ilustra um concentrado estruturado empregando estruturantes oligoméricos para formação de uma suspoemulsão na diluição compreendendo uma dispersão de atrazina em um concentrado emulsificável à base de acetoclor como ativo dissolvido em oleato de metila. A
20 formulação foi elaborada usando os componentes que se seguem:

Material	% em peso
Act4	20,0
Act1	19,0
Surf1	3,51
Surf2	0,95
Surf3	0,82
Surf4	1,32
SE13	4.0 (como solução a 25% em peso em 2-etilexanol)
Est2	50,4

Preparação da formulação

A formulação foi elaborada como uma formulação pós-estruturada, conforme descrito no Exemplo AE1, por dissolução de acetoclor, agentes tensoativos e oligômero (como uma solução a 25% em 2EH) no óleo e então dispersão da atrazina foi realizada em um concentrado emulsificável espessado em um misturador Silverson. A viscosidade Brookfield (Fuso número 3 RVLT) foi determinada inicialmente em temperatura ambiente (cerca de 20°C) e após armazenamento por toda a noite a 50°C sendo reportada na Tabela AE2 a seguir.

Tabela AE2

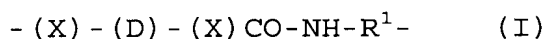
Ex. Número		Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa.s)	
			5 (rpm)	50 (rpm)
AE2	Inicial	Cerca de 20	4700	880
	Em armazenamento	50	2000	440

A emulsificação do concentrado em água foi testada a temperatura ambiente por adição de 5 partes em volume do sistema estruturado para 95 partes em volume de água fria tendo uma dureza padrão de 342 ppm. Após 10 rotações brandas da mistura em um tubo de teste, uma emulsão boa e estável foi obtida. A emulsão permaneceu estável por pelo menos 24 horas seguindo-se o teste.

REIVINDICAÇÕES

1. Concentrado agroquímico, caracterizado pelo fato de que compreende um componente agroquimicamente ativo disperso em um sistema de óleo estruturado que compreende um óleo e incluindo, como um estruturante, um oligômero consistindo em ligações de uretano e/ou uréia e resíduos de um componente dímero ou trímero.

2. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico inclui uma unidade de componente dímero da fórmula (I):



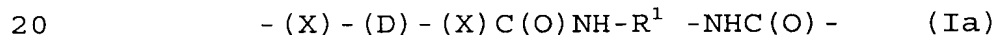
onde:

-(D)- é um resíduo disfuncional que é ou inclui resíduos dímeros de ácido graxo;

cada X é independentemente -O- ou -NH-; e

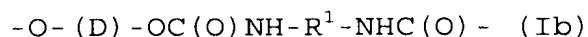
R^1 é um grupo hidrocarbílico de C_1 a C_{60} .

3. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico inclui unidades repetidas da fórmula (Ia):



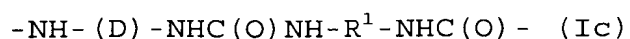
onde D, R^1 e cada (X) são independentemente conforme definidos para a fórmula (I) na reivindicação 2.

4. Concentrado, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico inclui unidades repetidas de uretano da fórmula (Ib):



e/ou

unidades repetidas de uréia da fórmula (Ic):



onde D e R^1 são independentemente conforme

definidos para a fórmula (I) na reivindicação 2.

5. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico possui a fórmula (II):



onde R^1 , (X) e -(D)- são independentemente conforme definidos para a fórmula (I);

cada R^2 é independentemente H,

um grupo $-C(O)R^3$, onde R^3 é um grupo hidrocarbila, 10 particularmente um grupo alquila C_1 a C_{60} , mais especialmente um grupo alquila C_1 a C_{44} , ou

um grupo $-C(O)NH-R^1-NHC(O)-(X)-R^4$; ou

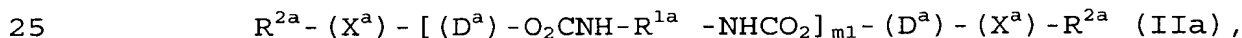
um grupo $-C(O)NH-R^4$; ou

o grupo $-(X)R^2$ é um grupo $-O(AO)_n-(CO)_pR^4$, onde cada 15 OA é independentemente um grupo etilenóxi ou propilenóxi, n é de 1 a 50, p é 0 ou 1;

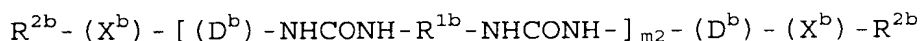
onde cada R^1 e X são independentemente conforme definidos acima e cada R^4 é independentemente um grupo hidrocarbila, especificamente um grupo alquila C_1 a C_{60} , 20 mais comumente um grupo alquila C_1 a C_{44} ; e

e m é de 1 a 25.

6. Concentrado, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico é um oligômero de poliuretano da fórmula (IIa):



ou um oligômero de poliuréia da fórmula (IIb):



(IIb)

onde:

30 cada R^{1a} e R^{1b} é independentemente conforme definido

para R^1 na fórmula (I) na reivindicação 2;

cada $-(D^a)-$ é independentemente o resíduo de um diol que é ou inclui resíduos de diol de dímero de ácido graxo;

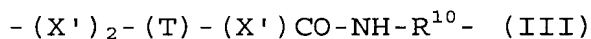
5 cada $-(D^b)-$ é independentemente o resíduo de uma diamina que é ou inclui resíduos de diamina de dímero de ácido graxo;

cada R^{2a} e cada R^{2b} é independentemente conforme definido para R^2 na fórmula (II) na reivindicação 4;

10 cada X^a e cada X^b é independentemente conforme definido na fórmula (II) na reivindicação 4; e

m_1 e m_2 possuem cada, um valor médio de 2 a 25.

7. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico
15 inclui uma unidade de componente trímero da fórmula (III):



onde

$-(T)-$ é um resíduo trifuncional que é ou inclui resíduos trímeros de ácido graxo;

20 cada X^1 é independentemente $-O-$ ou $-NH-$; e

R^{10} é um grupo hidrocarbilenos de C_1 a C_{60} .

8. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico inclui resíduos de
25 um extensor de cadeia trifuncional.

9. Concentrado, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o extensor de cadeia trifuncional é ácido trímero ou uma hidroxila com base em trímero ou reagente funcional amino.

30 10. Concentrado, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que a concentração do estruturante oligomérico é de 0,2 a 15% em peso da formulação.

11. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o estruturante oligomérico inclui resíduos de um diol ou diamina não dímero.

12. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que o diol é um ou mais dentre: álcoois, polióis líquidos, polialcoxilatos de álcool graxo, óleos de éster, triglicerídeos naturais, triglicerídeos naturais metilados; óleos aromáticos de éster; álcoois graxos líquidos ramificados; ácidos graxos líquidos
15 ramificados; hidrocarbonetos; ou uma mistura de dois ou mais de tais tipos de óleo.

13. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o componente
20 agroquimicamente ativo é um ou mais dentre: regulador do crescimento da planta, herbicida, e/ou pesticida.

14. Concentrado, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o componente agroquimicamente ativo é um ou mais dentre: herbicidas de
25 sulfonil uréia, herbicidas de triazina, fungicidas de tiocarbamato, fungicidas de benzenodicarbonitrila, fungicidas de dicarboximida, fungicidas de ftalonitrila halogenados, fungicidas de benzimidazol, fungicidas azol, inseticidas de carbamato, inseticidas de organotiofosfato
30 de fenila, inseticidas de ciclodieno ou uma mistura de dois

ou mais de tais tipos de componente agroquimicamente ativo.

15. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a concentração do componente agroquimicamente ativo é de 0,5 a 30% em peso da formulação.

16. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que contém adicionalmente um ou mais agentes tensoativos, solventes, dispersantes, eletrólitos e/ou umectantes.

17. Concentrado, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a concentração de agente tensoativo é de 5 a 35 % em peso da formulação total.

18. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que compreende os componentes que se seguem:

- a) de 10 a 95% em peso de um óleo,
- b) de 0,1 a 15% em peso de estruturante oligomérico,
- c) de 0,5 a 30% em peso de componente agroquimicamente ativo,
- d) opcionalmente de 5 a 35% em peso de agente tensoativo,
- e) opcionalmente de 0,1 a 45% em peso de solvente.

19. Formulação em spray, caracterizada pelo fato de que compreende um concentrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, diluído com água.

20. Método para fabricação de uma formulação em

spray, caracterizado pelo fato de que compreende diluição do concentrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18 com água.

21. Método para tratar vegetação, caracterizado
5 pelo fato de que compreende aspersão na vegetação ou no solo adjacente à vegetação de uma formulação em spray de acordo com a reivindicação 19 ou fabricada pelo método de acordo com a reivindicação 20.

SISTEMAS AGROQUÍMICOS ESTRUTURADOS À BASE DE ÓLEO

Concentrados agroquímicos estruturados compreendem ativos agroquímicos dispersos em um sistema de óleo estruturado de um óleo e oligômero estruturante incluindo 5 ligações de uretano e/ou uréia e resíduos de um componente dímero ou trímero. As formulações de concentrado podem conter outros componentes, tais como, agentes tensoativos, sem que o estruturante perca seu efeito, um problema que ocorre com os estruturantes conhecidos. Os concentrados 10 podem ser prontamente diluídos para fornecer formulação agroquímica dispersável.