



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11) 99.387 Z	Data do pedido: (22)
-----------------------------------	----------------------

Requerente (71): ROHM AND HAAS COMPANY, uma sociedade organizada e existin do segundo as leis do Estado de Delaware, Estados Unidos da América, norte-americana, industrial, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

Inventores (72):

RICHARD DAVID HOUGHTON, DAVID PRESCOTT KRUTSCH e LINDA LOUISE GRAHAM

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Figura (para interpretação do resumo)

Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido
31.10.1990	US	606 642

Epigrafe: (54)

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES HERBICIDAS GRANULADAS DISPERSÁVEIS QUE CONTÊM N-(3,4-DICLOROFE-NIL)-PROPIONAMIDA (PROPANIL)"

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

Desenvolveu-se uma formulação granular dispersável que contém pelo menos 60% em peso de herbicida propanil. Esta formulação também possui excelentes características de suspensibilidade e de dispersabilidade e resiste ao atrito.

O processo é caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

a) combinar um ou mais agentes tensioactivos com propanil e moer a mistura até uma granulometria menor do que 20 micrómetros de maneira a obter-se uma pré-mistura;

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (2)
-----------------------	-----	---------------------	---------------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

b) adicionar menos do que 25 por cento em peso de água e opcionalmente um agente molhante à referida pré-mistura e misturar até se obter uma pasta;

c) granular a mencionada pasta de modo a obter grânulos; e

d) secar os citados grânulos.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

4

"Processo para a preparação de formulações herbicidas granuladas dispersáveis que contêm N-(3,4-diclorofenil)-propionamida (Propanil)"

A presente invenção refere-se a novas formulações granuladas dispersáveis do herbicida propanil e aos processos para a sua preparação.

São conhecidas as formulações constituídas por pesticidas granuladas dispersáveis em água. Estas formulações são desejáveis porque evitam a utilização de dissolventes potencialmente tóxicos e permitem a utilização de recipientes de papel facilmente descartáveis ou de recipientes solúveis em água. Diminui-se assim a exposição potencial dos aplicadores de pesticidas e do público em geral ao pesticida ou aos dissolventes.

As formulações pesticidas granuladas dispersáveis típicas são descritas, por exemplo, na patente de invenção britânica GB-A-1 433 882, na patente de invenção europeia EP-A-0 252 896 e na patente de invenção norte-americana US-A-3 920 442. A patente de invenção britânica GB-A-1 433 882 descreve um processo para a preparação de grânulos dispersáveis misturando um ingrediente activo insolúvel em água previamente moído, agentes dispersantes, um agente desintegrante e agentes molhantes numa suspensão aquosa. A mistura aquosa é submetida a extrusão para formar grânulos que são, em seguida, secos para se obter o produto final. A patente de invenção norte-americana US-A-3 920 442 descreve agregados pesticidas dispersáveis em água que contêm 5 a 95% em peso de pesticida. Os agregados preparam-se

fazendo contactar os ingredientes sólidos finamente divididos num leite fluidizável com uma fina dispersão de água ou uma solução do agente ligante-dispersante, seguida de secagem.

Nas tentativas para a fabricação de grânulos de pesticidas, verificou-se muitas vezes que os grânulos ou os aglomerados preparados a partir de pós molháveis formulados de acordo com a técnica utilizando técnicas de aglomeração bem conhecidas e usando água como agente aglomerante não são facilmente dispersáveis em água. Por outro lado, os aglomerados que são facilmente dispersáveis em água não são muitas vezes suficientemente resistentes ao atrito e formam uma fracção de pó fino depois do manuseamento e expedição. Se se adicionarem agentes ligantes convencionais para fabricar grânulos fortes, então eles não são dispersáveis em água. Técnicas tais como a formação de comprimidos, extrusão e laminagem que compreendem a compactação sob alta pressão de misturas humedificadas que contêm agentes pesticidas finamente divididos, agentes diluentes, agentes ligantes e agentes dispersantes, como se descreve na patente de invenção norte-americana US-A-3 617 246, originam grânulos densos, comprimidos, chapas e varetas, que são subsequentemente secas e esmagadas. Estas técnicas também são utilizadas para formar grânulos contendo até 50% de pesticida activo, mas os grânulos resultantes não são rápida ou completamente dispersáveis em água e não são apropriados para utilização na preparação de suspensões pulverizáveis.

O herbicida propanil é a N-(3,4-diclorofenil)-propionamida. As formulações granulares dispersáveis (DG) são designadas propanil-DG ou escoável em seco (DF). A percentagem de ingrediente activo na formulação é algumas vezes indicada, como, por exemplo, propanil DG 80 ou propanil DG 60.

4

Uma composição herbicida DG concebida para dispersão num veículo líquido deve ter idealmente um elevado teor de material activo, deve ser facilmente dispersável num veículo e deve então formar uma dispersão que é o mais estável possível, necessitando de um mínimo de agitação subsequente para a homogeneidade. O veículo líquido, por uma questão de conveniência, normalmente deve ser a água

Os sólidos de baixo ponto de fusão, como o propanil, apresentam um problema especialmente difícil na preparação de uma formulação de grânulos dispersáveis. O sólido de baixo ponto de fusão, definido na presente memória descritiva como fundido a uma temperatura inferior a 100°C, tem tendência a fundir ou a tornar-se pegajoso durante ou subsequentemente ao processo de moagem, que é uma operação necessária na preparação de grânulos dispersáveis. A patente de invenção europeia EP-A-0 252 896 descreve uma possível solução para este problema que necessita da micro-encapsulagem de pesticidas de baixo ponto de fusão antes da granulação. No entanto, a micro-encapsulagem envolve operações adicionais de processamento e aumenta o custo da formulação global.

No caso do herbicida propanil, não foi possível até ao presente produzir um produto granular dispersável que combine as propriedades características de um elevado teor de ingrediente activo com boas propriedades de suspensibilidade e de dispersibilidade, assim como resistência ao atrito, de maneira a evitar dessa forma a formação de poeira.

Axistem à disposição formulações comerciais de grânulos de propanilo dispersáveis, mas estes produtos têm deficiências devido ao facto de o teor de ingrediente activo ser relativamente pequeno e/ou eles falharem em proporcionar características de suspensão

ou de dispersibilidade adequadas e não serem resistentes ao atrito.

A requerente descobriu agora um processo para a produção de formulações granulares dispersáveis à base do herbicida propanilo que podem proporcionar grânulos contendo mais do que 60% de ingrediente activo que têm também boas características de suspensibilidade e de dispersibilidade e que resistem ao atrito.

De acordo com um dos seus aspectos, a presente invenção proporciona um processo para a produção de grânulos dispersáveis de propanil, que compreende as operações que consistem em:

- a) combinar um ou mais agentes tensio-activos com o propanil e moer a mistura até se obter um tamanho de partículas menor do que 200 micrômetros para formar uma pré-mistura;
- b) adicionar menos do que 25% em peso de água e, opcionalmente, um agente molhante à referida pré-mistura e misturar até se obter uma pasta;
- c) granular a mencionada pasta, obtendo-se dessa forma grânulos; e
- d) secar os citados grânulos.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona grânulos dispersáveis que compreendem pelo menos 60% em peso de propanil, tendo os referidos grânulos uma suspensibilidade pelo menos igual a 70%, preferivelmente pelo menos igual a 80%, e sendo dispersáveis em menos do que quinze imersões da proveta.

Por "forma granular", pretende-se significar grânulos todos os quais têm substancialmente um tamanho médio de partículas pelo menos igual a 1 milímetro, isto é, um diâmetro de partículas muito maior do que o tamanho médio das partículas de um pó, sendo o tamanho médio das partículas expresso em micrômetros.

Preferivelmente, os grânulos têm menos do que 0,3% em peso de partículas com um diâmetro inferior a 45 micrômetros depois de dez minutos de atrito.

Um grânulo mais preferido de acordo com a presente invenção é um grânulo dispersável que compreende pelo menos 80% de propanil, tendo o mencionado grânulo uma suspensibilidade pelo menos igual a 65%, preferivelmente pelo menos igual a 80% e uma dispersabilidade inferior a quinze imersões da proveta. Além do ingrediente activo, propanil, a mistura a ser transformada em grânulos dispersáveis contém geralmente um ou mais agentes tensio-activos e, opcionalmente, agentes para melhorar o escoamento, agentes dispersantes, agentes molhantes e agentes anti-espuma.

O ensaio de suspensibilidade realizou-se de acordo com a maneira de proceder do Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC) Handbook, Vol. 1, Ed. G. R. Raw (1970), método número MT 15.1. Preparou-se água dura padrão (342 ppm expressos como carbonato de cálcio) de acordo com o método MT 18.1.4, do CIPAC, também conhecido por "água dura do Exército". Mede-se a suspensibilidade como estando compreendida entre 0,9 e 2,0% em peso/volume de dispersão em água dura padrão.

A dispersibilidade mede-se colocando 1 grama de grânulos dispersáveis em 100 ml de água com 342 ppm de dureza e invertendo lentamente repetidas vezes a proveta de ensaio até o material se dispersar completamente. Preferivelmente, a dispersão deve ficar completa ao fim de quinze ou menos inversões da proveta.

O termo "atrito", tal como se usa na presente memória descritiva, é definido como a redução de tamanho das partículas que ocorre quando os grânulos de propanil são sacudidos com esferas de

ção, como se descreve no Exemplo 1 (c) (3).

O termo "agente tensio-activo" é utilizado no sentido mais lato de maneira a incluir materiais que podem ser designados como agentes emulsionantes, agentes dispersantes e agentes molhantes e o componente tensio-activo pode compreender um ou mais agentes tensio-activos escolhidos dos agentes tensio-activos do tipo aniônico, catiônico e não iônico.

Exemplos de agentes tensio-activos de tipo aniônico incluem sabões, sais de monoésteres alifáticos do ácido sulfúrico, como lauril-sulfato de sódio, sais de compostos aromáticos sulfonados, por exemplo dodecil-benzeno-sulfonato de sódio, ligno-sulfonato ou butil-naftaleno-sulfonato de sódio, de cálcio ou de amônio ou uma mistura dos sais de sódio de di-isopropil-naftaleno-sulfonato e tri-isopropil-naftaleno-sulfonato. Os agentes apropriados do tipo não iônico incluem, por exemplo, os produtos da condensação de óxido de etileno com álcoois gordos, tal como álcool oleílico ou álcool cetílico ou com alquil-fenóis, tal como octil-fenol, nonil-fenol e octil-cresol. Outros agentes não iônicos são os ésteres parciais com óxido de etileno e as lecitinas e agentes tensio-activos fosforilados, tal como óxido de etileno fosforilado/copolímero em bloco de óxido de propileno e fenol substituído por estirilo exilado e fosforilado.

Preferivelmente, o componente tensio-activo compreende pelo menos um agente molhante, como um agente molhante escolhido de entre alquil-naftaleno-sulfonatos, ésteres de fosfato de alquil-aril-polioxi-etileno-amônio-sulfonatos, sulfo-succinatos e agentes não iônicos, como álcool tridecílico etoxilado; e/ou pelo menos um agente dispersante como o escolhido do grupo dos naftaleno-sulfonatos

ligno-sulfonatos, poliacrilatos e ésteres de fosfato.

Tipicamente, o componente de agente tensio-activo total compreende entre 0,1 e 25% e, preferivelmente, entre 1 e 15% em peso do peso seco da composição.

No contexto da presente memória descritiva, um agente dispersante é um agente tensio-activo que facilita a dispersão das partículas de pesticida quando o produto é adicionado a um líquido, por exemplo água. Os agentes dispersantes utilizados são preferivelmente agentes dispersantes solúveis em água. Os exemplos de agentes dispersantes preferidos para as formulações de grânulos dispersáveis de acordo com a presente invenção incluem Tamol 731[®], Polyfon[®] H, Polyfon O, Reax[®] 88B, Morwet[®] D-425, Reax 45DA, Polyfon T, Polyfon F, Polyfon H, Lignosol[™] XD-65, Reax 45L, Reax 85A, Reax 910, Polyfon OD, PC-825 e Polyfon T. Os agentes dispersantes mais preferidos são Reax 85A e Polyfon H.

Os agentes tensio-activos preferidos como agentes molhantes para as formulações de grânulos dispersáveis de acordo com a presente invenção incluem Morwet[®] B, Morwet EFW, Sellogen[®] DFL, Morwet IP, Igepon[®] AC-78, Igepon T-77, Aerosol OT-B e Surfactant XN-45S. Os agentes molhantes mais preferidos são Morwet B e Surfactant XN-45S.

Todos os agentes tensio-activos actuam como agentes dispersantes em certo grau e, também em certo grau, como agentes molhantes, no entanto, a maior parte dos agentes tensio-activos é mais eficiente numa finalidade do que em outra. O especialista vulgar da técnica das formulações pode escolher o agente tensio-activo mais apropriado para a finalidade em vista.

Pequenas partículas de um sólido de baixo ponto de fusão,



tal como propanil muitas vezes tendem a aderir em conjunto provocando problemas de caudal no processamento do material. Agentes auxiliares de escoamento, tais como argilas ou partículas de sílica podem ser utilizados para minimizar estes problemas. Os auxiliares de escoamento preferidos para os produtos granulares dispersáveis contendo propanil incluem Hisil[®] 233, Wessalon[®] 50S, Cab-O-Sil[®] M-5, Wessalon S, Barden[®] Clay e Microcel[®] E. Os mais preferidos são Hisil 233 e Wessalon 50S. O teor de agente auxiliar de escoamento dos grânulos dispersáveis de acordo com a presente invenção pode variar entre 0 e 10% e, preferivelmente, entre 1 e 8%.

A adição de um agente anti-espuma contendo silício é desejável para auxiliar o processamento e a utilização dos grânulos dispersáveis de propanil. Os agentes anti-espuma podem ser utilizados em quantidades compreendidas entre 0,1 e 5%; uma gama preferida varia entre cerca de 0,2 e 1,0%. O agente anti-espuma preferido é Mazu DF-1300.

Nas formulações de grânulos dispersáveis, utilizam-se algumas vezes agentes desintegrantes que são compostos orgânicos solúveis em água, tais como amido ou açúcar, ou sais inorgânicos, como acetato de sódio ou bicarbonato de sódio; veja-se por exemplo, a patente de invenção britânica GB 1 433 882. A requerente verificou que estes agentes desintegrantes têm efeitos adversos sobre os grânulos dispersáveis de propanil de acordo com a presente invenção. Verificou-se que as formulações que contêm agentes desintegrantes são mais pulverulentas e dispersam-se menos eficazmente que os grânulos de acordo com a presente invenção.

O termo "pó", na presente memória descritiva, é definido como um sólido com a forma de partículas que têm um diâmetro menor

4.

do que 45 micrômetros. Um sólido que tem menos do que 0,3% em peso de pó é definido como "não pulverulento", enquanto um sólido com mais de 4% em pó é definido como "muito pulverulento". Os sólidos com 0,3 a 4% de pó são definidos como "pulverulentos".

O teor de poeira e a resistência ao atrito dos grânulos de propanil dispersáveis de acordo com a presente invenção são minimizados pela formação de grânulos pelo processo preferido de extrusão.

A composição mais preferida de acordo com a presente invenção compreende as seguintes percentagens em peso: propanil, 80%; agente dispersante Reax 85A, 9,2%; agente auxiliar de escoamento, Hisil, 4,0%; agente molhante, Surfactant XN-45S, 2,0%; agente anti-espuma, Mazu DF-1300, 0,5%; e água, menos do que 1%.

Exemplos de agentes dispersantes, agentes molhantes, agentes auxiliares de escoamento e agentes anti-espuma de acordo com a presente invenção são referidos no Quadro 1.

4.

QUADRO I

<u>Agentes</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Tipo Químico</u>
<u>Dispersantes</u>		
Tamol ^(R) 731	Rohm and Haas Co. Philadelphia, PA 19105	Polielectrólito de carboxilato de sódio
Polyfon ^(R) H	Westvaco Chemicals	Lenhina alifática e aromática sulfonada
Polyfon F		
polyfon T	P.O.Box70848	
Polyfon O	Charleston Hts., SC	
Polyfon OD	29415-0848	
Reax ^(R) 88B		
Reax 45DA		
Reax 45L		
Reax 85A		
Reax 910		
Lignosol XD-65	Reed Lignin, Inc. 81 Holly Hill Lane Greenwich, CT 06830	Ligno-sulfonato de sódio
<u>Agentes Molhantes</u>		
Morwet ^(R) B	DeSoto, Inc. 2001 N. Grove Fort Worth, TX 76113	n-Butil-naftaleno-sulfo nato de sódio
Morwet EFW		Naftaleno-sulfonato
Morwet IP		Di-isopropil-naftaleno- -sulfonato de sódio
Sellogen ^(R) DFL	Diamond Shamrock 350 Mt.Kemble Ave. Morristown, NJ 07960	Alquil-naftaleno-sulfonat

<u>Agentes Molhantes</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Tipo químico</u>
Igepon [®] AC-78	Gaf Corp. 140 W. 51st. St. New York, NY 10020	Cocil-isetionato de sódio
Igepon T-77		Metil-alcoil-taurato de sódio
Aerosol OT-B	American Cyanamid	Diocil-sulfo-succinato de sódio
Surfactant XN-45S	Rohm and Haas Co. Philadelphia, PA 19105	Alquil/aryl-polioxietileno-sulfato de amônio
<u>Agentes auxiliares de escoamento</u>		
Hisil [®] 233	PPG Industries One Gateway Center Pittsburgh, PA 15222	Sílica
Wessalon [®] 505	Degussa Corp. Rt.46, Hollister Rd. Teterboro, NJ 07608	Sílica
Wessalon S		Sílica
Cab-O-Sil [®] M-5	Cabot Corp. Boston, MA 02110	Sílica
Barden [®] Clay	J.M. Huber Corp. Rt #4 Macon, GA 30201	Argila
Microcel [®] E	Johns-Mansville P.O. Box 5108 Denver, CO 80217	Silicato
<u>Agentes anti-espuma</u>		
Mazu DF 1300	Mazer Chemicals 3938 Poreti Drive Gurnee, IL 60031	Silicone e Sílica

Os grânulos dispersáveis de acordo com a presente invenção preparam-se geralmente moendo um ou mais agentes tensio-activos, combinados com uma quantidade de propanil suficiente para atingir pelo menos 60% de ingrediente activo nos referidos grânulos, até se obter um tamanho de partículas menor do que 20 micrômetros, preferivelmente menor do que 15 micrômetros e mais preferivelmente ainda menor do que 10 micrômetros, formando dessa forma uma pré-mistura; adicionando à referida pré-mistura menos do que 25% de água, com base no peso total da composição, e adicionando opcionalmente um agente molhante e misturando até se obter uma pasta; granulando a citada pasta; e secando os grânulos assim produzidos.

O termo "pré-mistura" tal como é utilizado na presente memória descritiva, refere-se a uma mistura de ingrediente activo, opcionalmente mais agente dispersante, agente auxiliar de escoamento e agente anti-espuma; os ingredientes referidos antes são geralmente moídos até um tamanho parcial das partículas de 3 a 15 micrômetros, preferivelmente cerca de 8 a 9 micrômetros, para formar a pré-mistura.

Prepara-se a composição final a partir da pré-mistura adicionando água, contendo opcionalmente um agente molhante dissolvido, formando assim uma "pasta" e misturando em seguida, aglomerando e secando.

As composições preferidas da pré-mistura e da composição final estão indicadas no Quadro seguinte.

<u>Função</u>	<u>Matéria Prima</u>	<u>Pré-Mistura %</u>	<u>Composição Final %</u>
Ingrediente activo	Propanil	85,9	83,3
Agente dispersante	Reax 85A	9,5	9,2
Agente auxiliar de escoamento	Hisil 233	4,1	4,0
Agente molhante	Agente tensio-activo XN-45S	----	2,0
Agente anti-espuma	Mazu DF-1300	0,5	0,5
	Água	----	1,0

A aglomeração ou a granulação pode realizar-se por quaisquer meios operáveis, tais como formação de comprimidos, aglomeração em discos ou extrusão; a extrusão é o processo preferido.

A suspensibilidade do grânulo é proporcional à quantidade de água adicionada à pré-mistura antes da granulação por extrusão. No entanto, no caso de se adicionar uma quantidade de água grande demais, isso provoca o agarramento do produto de extrusão quando ele sai da máquina de extrusão. A relação do teor de água da pré-mistura e da suspensibilidade é indicada no Quadro seguinte.

<u>Partes de água por 100 partes de pré-mistura</u>	<u>% de suspensibilidade</u>
8	63,1
14	78,4
18	84,6

A quantidade preferida de água a ser adicionada à pré-mistura está compreendida entre 18 e 20 partes por 100 partes de pré-mistura.

Depois da operação de granulação/aglomeração, os grânulos dispersáveis são secos. Para a estabilidade durante a armazenagem, é importante reduzir a água residual a pelo menos 2% e preferivelmente menos de 1%. Temperaturas de secagem elevadas são prejudiciais ao produto. A temperatura de secagem preferida é inferior a 60°C e, mais preferivelmente, menor do que 40°C. A secagem pode realizar-se por quaisquer meios de secagem apropriados que fornecem gás inerte a uma temperatura controlada. Prefere-se um secador em leito fluidizado de dois andares.

Um processo preferido para a produção dos grânulos dispersáveis de propanil de acordo com a presente invenção compreende as operações que consistem em:

- a) moer uma mistura de propanil, um agente dispersante e um agente auxiliar de escoamento até um tamanho das partículas compreendido entre 3 e 15 micrômetros;
- b) adicionar um agente molhante dissolvido em 12 a 20% de água (com base no peso total dos ingredientes) à mistura moída da operação a) e misturar até se obter uma pasta homogênea susceptível de ser submetida a extrusão;
- c) submeter a extrusão a pasta obtida na operação b); e
- d) secar os grânulos obtidos por extrusão a uma temperatura menor do que 60°C até um teor de humidade menor do que cerca de 2%.

Os Exemplos seguintes descrevem a preparação dos grânulos dispersáveis de propanil de acordo com a presente invenção e desti-

nam-se apenas a ilustrar a invenção e não se destinam a limitar o seu âmbito.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Preparação de Propanil 80 DG

a) Preparação da Pré-Mistura de Propanil 80 DG

Fundiu-se propanil técnico (a 97%) aquecendo-o a 110°C durante vinte e quatro horas. Despeja-se então o material fundido em tabuleiros revestidos com folha de alumínio até uma profundidade igual a cerca de 2,5 centímetros (1 polegada). Depois de se arrefecer à temperatura ambiente durante vinte e quatro horas, partiu-se o sólido e moeu-se num moinho de café. Classificou-se a material moído e verificou-se que tinha a seguinte distribuição granulométrica

<u>Tamanho das partículas</u>	<u>% em peso</u>
Maior do que 4 malhas	14,9
10 a 4 malhas	40,5
10 a 20 malhas	29,3
20 a 50 malhas	8,3

Misturou-se o propanil moído grosseiramente com outros ingredientes da formulação num misturador Marion (fabricado para Rapid Machinery Co., Marion Mixer, Iowa por Texas Div. Tranter, Inc., Old Burk Road, Wichita Falls, Tx. Estados Unidos da América), utili-

L

zando a seguinte proporção de ingredientes:

	<u>% em peso</u>
Propanil	85,9
Reax 85A	9,5
Hisil 233	4,1
Mazu DF-1300	<u>0,5</u>
Total	100

e misturou-se durante vinte minutos

Transferiu-se a mistura mencionada antes para um micropulverizador Bantam (que se pode obter na firma Mikropul, 10 Chantaur Road, Summit, NJ 07901, Estados Unidos da América, equipado com um peneiro de 1,1 centímetros (0,42 polegada) de alimentação automática; a câmara de moagem é arrefecida com neve carbónica. O tamanho médio de partículas do produto micropulverizado foi igual a 43,8 micrómetros.

O produto micropulverizado foi então pulverizado num moinho de jacto de ar horizontal de 20,32 centímetros (8 polegadas), de Fluid Energy Processing and Equipment Co., 153 Penn Energy, Hatfield, PA 19440. Adaptou-se um alimentador Accu-Rate (Accurate Feeder, 746 E, Milwaukee St., White Water, WI 53190, Estados Unidos da América) com um alimentador de parafuso de 5 centímetros (2 polegadas), montado de maneira a fornecer material micropulverizado ao moinho de jacto de ar. Utilizou-se azoto sob alta pressão tanto para alimentar como para moer e manter uma concentração de oxigénio inferior a 10%. Recolheu-se o material moído num saco de ar.



Condições de Funcionamento do Moinho de Jacto de Ar

Pressão de alimentação de azoto	65 psig	4,55 kg/cm ²	relativ
Pressão de azoto de moagem	60 psig	4,2 kg/cm ²	relativ
Regulação rigorosa do caudal	100		

Nestas condições, a taxa de moagem foi de 3,6 a 4,5 quilogramas (8 a 10 libras)/hora. O tamanho médio das partículas foi igual a 9,1 micrômetros. Este produto constitui a pré-mistura do propanil 80 DG.

b) Preparação do Propanil 80 DG

Numa misturador Kitchen Aid (Hobart, Kitchen Aid Division, Troy, Ohio, Estados Unidos da América) misturou-se uma pré-mistura de propanil (98,0 partes em peso), Surfactant XN-45S (solução aquosa a 60%; 3,33 partes em peso) e água (16,67 partes em peso) durante aproximadamente dois a três minutos.

Transferiu-se a mistura para uma máquina de extrusão KAR 130 (Tsu Tsui Rikagaku Kikai Co., Ltd., Japão) com um parafuso de 1,0 milímetro adaptado. Depois da extrusão, o material obtido por extrusão foi seco ao ar até um teor de humidade compreendido entre 1 e 2% a uma temperatura inferior a 40°C.

c) Medição das Propriedades Físicas

1. Suspensibilidade (Variação do processo de CIPAC em duplicado)

Colocou-se 1 grama de propanil DG numa proveta graduada



rolhada com uma rolha de vidro contendo 99 ml de Army Hard Water a 25°C. Inverteu-se a proveta trinta vezes durante um intervalo de tempo de noventa segundos e deixou-se repousar durante trinta minutos. Separou-se um volume do fundo de 10 ml, evaporou-se a secou-se durante quarenta e oito horas a 60°C; e utilizou-se o resíduo resultante para calcular a suspensibilidade por meio da seguinte fórmula:

$$\% \text{ de suspensibilidade} = (1 - \text{peso do resíduo}) \times 111$$

2. Dispersibilidade (em triplicado)

Adicionou-se 1 grama de propanil DG a 100 ml de Army Hard Water numa proveta graduada de 100 ml rolhada com rolha de vidro. Inverteu-se a proveta até o DG estar completamente disperso e registou-se o número de imersões.

3. Medição da resistência ao atrito do produto

No recipiente inferior de peneiros de aço inoxidável com diâmetro de 20 centímetros (8 polegadas), colocaram-se dez esferas de aço de 1 centímetro de diâmetro (3/8 polegada) e 50 gramas de propanil DG. Sacudiu-se o recipiente num sacudidor de peneiros Ro-tap com um martelo durante dez minutos.

Retiraram-se as esferas de aço do recipiente e transferiram-se os grânulos para a parte superior dos peneiros montados pela ordem de 20, 60, 100, 200 e 325 malhas e fundo do recipiente. Inseriram-se os peneiros na Ro-tap e sacudiu-se durante quinze minutos. Determinou-se a quantidade de resíduo existente em cada peneiro e

no fundo. Determinou-se a percentagem em peso de cada fracção pe-
neirando antes e depois do ensaio de atrito.

4. Perda de humidade residual (em duplicado)

Pesaram-se aproximadamente 5 gramas de DG até à aproxima-
ção de 0,01 grama num recipiente previamente pesado e secou-se du-
rante vinte e quatro horas (+ 1 hora) a 60°C e aproximadamente a
15 mm de Hg de pressão.

Mediu-se a perda percentual de humidade pesando o resíduo.

5. Desintegração/suspensibilidade (especificada
na patente de invenção britânica
GB 1 433 882, na página 4)

Adicionou-se um grama de DG a 100 ml de Army Hard Water
num tubo de centrífuga e inverteu-se quinze vezes, lentamente. Em
seguida, colocou-se o tubo em banho-maria a 30°C e fizeram-se lei-
turas (ml de sedimento) ao fim de dois, cinco e trinta minutos.

Depois de trinta minutos, despejou-se a suspensão através
de uma rede de 120 malhas. Lavou-se a rede com 1 litro de água e to-
mou-se nota do peso do resíduo. Os resultados das medições citadas
antes foram os seguintes:

% de suspensibilidade	88,4
	88,8
(média) Dispersibilidade	(88,6)
	13
	14
	14
(média) de perda de humidade	(14)
	1,1
	1,5
(média)	(1,3)
Desintegração/Susp.	
2 min (< vestígio*)	0,05 ml
5 min (< 0,1 ml*)	0,1 ml
30 min (< 0,3 ml*)	0,3 ml
Resíduo do peneiro	0

* objectivo sugerido

Resultados do Ensaio de Atrito

Ocorreu o aumento de 2,4% de partículas com granulometria inferior a 840 micrómetros (20 malhas) a seguir ao ensaio de atrito. Este aumento estava confinado às partículas dentro do intervalo de 250 a 74 micrómetros. Não ocorreu o aumento da percentagem de partículas inferiores a 44 micrómetros. A percentagem inicial inferior a 44 micrómetros foi igual a 0,2%. Os valores obtidos no estudo estão indicados no Quadro seguinte:

	<u>Tamanho de partículas</u>	<u>Ensaio de peneiração (antes)</u>	<u>Ensaio de atrito (depois)</u>	<u>Diferença</u>
Através de 325 malhas	< 44 μ m	0,20	0,20	0
Retido a 325 malhas	44/74	0,16	0,14	-0,02
Retido a 200 malhas	74/149	0,08	0,18	0,10
Retido a 100 malhas	149/250	0,02	1,21	1,19
Retido a 60 malhas	250/840	0,10	1,23	1,13
Retido a 20 malhas	> 840 μ m	<u>99,44</u>	<u>97,04</u>	-2,40
		100,00%	100,00%	

Exemplo 2

Preparou-se um certo número de formulações de propanil DG com um teor de ingrediente activo compreendido entre 60,4% e 90,2%. Para preparar estas formulações granulares, seguiu-se a maneira de proceder geral que se descreveu no Exemplo 1, com a diferença de se ter substituído Morwet B, Polyfon H e Barden Clay por Surfactant XN-45S, Reax 85A e Hisil 233, respectivamente. Não se utilizou agente anti-espuma. Os resultados obtidos estão incluídos no Quadro II seguinte:

QUADRO II

<u>Ingredientes com % em peso</u>									
Propanil Técnico	60,4	65,4	70,4	75,4	75,4	80,2	85,2	90,	
Morwet B	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,	
Polyfon H	10,0	10,0	10,0	10,0	21,1	16,2	11,1	6,	
Argila Barden	<u>26,5</u>	<u>21,3</u>	<u>16,2</u>	<u>11,1</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	10
<u>Suspensibilidade (%)</u>	91,7	100	100	100	100	92,7	64,5	14	

Exemplo 3Comparação com produtos competitivos

1. Comparação do propanil DG com formulações que incorporam agentes desintegrantes como se descreve na patente de invenção britânica GB 1 433 882

Preparou-se propanil 80 DG com 0,2 e 4% de agentes desintegrantes bicabornato de sódio e acetato de sódio. Mediram-se várias propriedades físicas usando o produto obtido por extrusão e seco ao ar. A utilização de agentes desintegrantes a qualquer dos níveis piorou a dispersibilidade em água, muito embora houvesse uma ligeira melhoria da suspensibilidade com 2% de bicarbonato de sódio ou com 4% de acetato de sódio, ao fim de dois e cinco minutos. As amostras



que contêm acetato de sódio necessitaram de água adicional na operação de molhagem para permitir uma extrusão apropriada.

Maneira de proceder

Utilizando pré-mistura de propanil 80 DG (moída mas não submetida a extrusão), preparou-se uma formulação de controlo e formulações alternativas por extrusão contendo 2 e 4% de agentes desintegrantes. Estes prepararam-se de acordo com a maneira de proceder descrita no Exemplo 1 e todas as composições utilizaram 2% (em relação aos sólidos) de Surfactant XN-45S na fase de molhagem na proporção de 18 : 100 de água para pré-mistura. As composições completas foram as seguintes:

<u>Composição</u>	<u>Propanil DG</u> <u>Testemunha</u>	<u>Desintegrantes de acordo com GB 1 433 882</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Pré-mistura de Propanil	98,0	96,0	94,0	96,0	94,0
Surfactant XN-45S (60%)	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
Água	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
Bicarbonato de sódio	-	2,0	4,0	-	-
Acetato de sódio	-	-	-	<u>2,0</u>	<u>4,0</u>
	118,00	118,00	118,00	118,00	118,00
Água adicional adicionada para facilitar a extrusão	0	2,5	3,4	4,0	6,0

A composição da pré-mistura de propanil no quadro acima foi a seguinte:

	<u>% em peso</u>
Propanil	85,9
Hisil 233	4,1
Mazu DF-1300	0,51
Reax 85A	<u>9,5</u>
Total	100,00

Misturou-se a pré-mistura e os agentes desintegrantes, bicarbonato de sódio ou acetato de sódio, num misturador Kitchen Aid durante aproximadamente um minuto. Adicionou-se a solução de agente tensio-activo/água, enquanto se misturava e amassou-se durante dois a três minutos. As composições iniciais com agentes desintegrantes que foram formuladas com a mesma concentração de água que o controlo eram demasiadamente secas para serem submetidas a extrusão (o processo de extrusão não formou varetas). Juntou-se água adicional como se indica no quadro referido antes e continuou-se o amassamento durante mais um a dois minutos. Transferiu-se a amostra para uma máquina de extrusão de pequenas dimensões KAR 130 e submeteu-se a extrusão através de um peneiro de 1,0 milímetro. O material submetido a extrusão foi seco ao ar e realizaram-se várias determinações.

Determinações

Determinaram-se a suspensibilidade, dispersibilidade,

humidade residual e desintegração/suspensibilidade (como se especifica na patente de invenção britânica GB 1 433 882, página 4), como se descreveu no Exemplo 1. Os resultados estão indicados no Quadro III seguinte:

QUADRO III

	Propanil DG testemunha	<u>Desintegrantes de acordo com GB 1 433 882</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
% de bicarbonato de sódio	0	2	4	0	0
% de acetato de sódio	0	0	0	2	4
% de água adicional	0	0	0	4	6
% de suspensibilidade	88,4 88,8	90,2 89,6	89,7 90,0	88,0 87,7	87,6 88,6
(média)	(88,6)	(89,9)	(89,8)	(87,8)	(88,1)
Dispersibilidade					
(média)	13 14 14	16 16 16	17 17 18	21 21 23	19 19 19
(média)	(14)	(16)	(17)	(22)	(19)
% de perda de humidade	1,1 1,5	1,9 1,9	2,0 1,9	2,2 2,2	2,3 3,6
(média)	(1,3)	(1,9)	(1,9)	(2,2)	(3,4)
desintegração/susp.					
2 min (< traço*)	0,05ml	traço	0,15ml	0,05ml	traço
5 min (< 0,1ml*)	0,1ml	traço	0,15ml	0,07ml	traço
30 min (< 0,3ml*)	0,3ml	0,25ml	0,3ml	0,3ml	0,25 ml
Resíduo de peneiração	0	0	0	0	0

* alvo sugerido

Os produtos da patente de invenção britânica GB 1 433 882

que contêm agentes desintegrantes foram classificados como pulverulentos enquanto que os grânulos de controlo de acordo com a presente invenção foram classificados como não pulverulentos.

2. Comparação do Propanil 80 DG com produtos comerciais

A firma Cedar Chemical Corp., 5100 Poplar, Memphis, TN 38137, produz um produto granulado contendo 50% de propanil dispersável. A firma Terra International, Inc., Terra Centre, 600 Fourth St., Sioux City, IA 51101, produz um grânulo contendo 60% de propanil dispersável.

Comparou-se o propanil 80 DG com os produtos comerciais fornecidos pelas firmas Cedar e Terra. Mediu-se a suspensibilidade inicialmente e depois da armazenagem a 40°C e a 54°C durante uma a quatro semanas. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro IV.

O produto da firma Cedar foi considerado muito pulverulento tendo aproximadamente 5% em peso de partículas com menos de 45 micrómetros de diâmetro depois do atrito. O produto fornecido pela firma Terra foi classificado como pulverulento. Em contraste, dois lotes dos grânulos de acordo com a presente invenção tinham 0,184% e 0,239% em peso de partículas com menos do que 45 micrómetros de diâmetro depois do atrito e foram classificados como não pulverulentos.

QUADRO IV

<u>Mfg.</u>	<u>% de Propanil</u>	<u>Inicial</u>	<u>% de Suspensibilidade</u>					
			<u>1 semana</u>		<u>2 semanas</u>		<u>4 semanas</u>	
			40°C	54°C	40°C	54°C	40°C	54°C
Cedar 50		29	35,4	16,0	20,7	14,6	27,5	13,
Terra 60		41,0	21,4	16,1	27,4	7,0	14,5	6,6
Propanil DG 80 #1		89,0	91,0	88,5	88,9	88,8	89,0	88,
Propanil DG 80 #2		89,6	91,2	89,2	90,0	89,3	87,4	88,
Propanil DG 80 #3		91,2	91,3	88,7	90,8	87,8	90,6	86,
Propanil DG 80 #4		91,7	90,3	86,0	87,9	83,3	88,2	86,

As amostras números 1 a 4, de acordo com a presente invenção, prepararam-se pelo processo que se descreveu no Exemplo 1. A amostra número 4 utilizou Morwet B, em vez de Surfactant XN-45S, como agente molhante.

Muito embora a invenção tenha sido descrita em relação às suas formas de realização preferidas, que constituem a melhor maneira presentemente conhecida pelos inventores, é evidente que várias alterações e modificações são óbvias para qualquer especialista na matéria, sem afastamento do âmbito da invenção tal como é definido nas reivindicações anexas.



4

R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a preparação de formulações herbicidas granuladas dispersáveis que contêm N-(3,4-diclorofenil)-propanamida (propanil) como ingrediente activo, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

a) combinar um ou mais agentes tensioactivos com propanil e moer a mistura até uma granulometria menor do que 20 micrómetros de maneira a obter-se uma pré-mistura;

b) adicionar menos do que 25 por cento em peso de água e opcionalmente um agente molhante à referida pré-mistura e mis-

4.

turar até se obter uma pasta;

c) granular a mencionada pasta de modo a obter grânulos; e

d) secar os citados grânulos.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a quantidade de propanil empregada ser tal que os grânulos finais formados têm um teor de propanil pelo menos igual a 60% em peso, preferivelmente pelo menos 80%.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a operação de granulação c) se fazer preferivelmente por extrusão da pasta.

4.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, durante a operação b), se adicionar um ou mais aditivos escolhidos de entre agentes dispersantes, agentes de escoamento e agentes anti-espuma.

5.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

a) moer uma mistura de propanil, agente dispersante e agente auxiliar de escoamento até se obter uma granulometria das

4.

partículas compreendida entre 3 e 15 micrómetros;

b) adicionar um agente molhante dissolvido em 12-20 por cento em peso de água à mistura moída da fase a) e misturar até se obter uma pasta homogênea que se pode submeter a extrusão;

c) submeter a extrusão a referida pasta para formar grânulos; e

d) secar os mencionados grânulos obtidos por extrusão a uma temperatura menor do que 60°C , preferivelmente menor do que 40°C , até se obter um teor de humidade menor do que 2%, preferivelmente menor do que 1%.

6.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se obter um produto granulado dispersável que compreende pelo menos 60 por cento em peso de propanil e que tem uma capacidade de suspensão pelo menos igual a 70 por cento, preferivelmente pelo menos 80%, e que é dispersável mediante menos do que 15 inversões da proveta.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se obter um produto granular dispersável que compreende pelo menos 65 por cento, preferivelmente pelo menos 80% em peso de propanil.

8.- Processo de acordo com as reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo facto de se obter um produto granular disper-

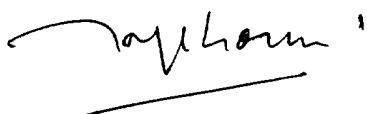
L

sável que tem menos de 0,30 por cento em peso de partículas que têm menos de 45 micrómetros de diâmetro depois de 10 minutos de atrito.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo facto de se obter um produto granular dispersável que compreende ainda um agente dispersante, preferivelmente uma lenhina sulfonada, e/ou um agente auxiliar de escoamento, preferivelmente sílica, e/ou um agente molhante, preferivelmente um naftaleno-sulfonato ou um polioxietileno-sulfato, e/ou um agente anti-espuma, preferivelmente um composto de silicone ou de sílica.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo facto de se obter um produto granular dispersável que é substancialmente isento de agente desintegrante.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES HERBICIDAS GRANULADAS DISPERSÁVEIS QUE CONTÉM N-(3,4-DICLOROFENIL)-PROPIONAMIDA (PROPANIL)"

Desenvolveu-se uma formulação granular dispersável que contém pelo menos 60% em peso de herbicida propanil. Esta formulação também possui excelentes características de suspensibilidade e de dispersabilidade e resiste ao atrito.

O processo é caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em:

a) combinar um ou mais agentes tensioactivos com propanil e moer a mistura até uma granulometria menor do que 20 micrómetros de maneira a obter-se uma pré-mistura;

b) adicionar menos do que 25 por cento em peso de água e opcionalmente um agente molhante à referida pré-mistura e misturar até se obter uma pasta;

c) granular a mencionada pasta de modo a obter grânulos; e

4

d) secar os citados grânulos.

O Agente Oficial de Propriedade Industrial

