



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 94495 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

A01N025/22 A

A01N065/00 B

A01N043/90 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.06.26

(30) *Prioridade:* 1989.06.26 US 371243

(43) *Data de publicação do pedido:*
1991.02.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
11/96 1996.11.26

(73) *Titular(es):*

THERMO TRILOGY CORPORATION
81 WYMAN STREET WALTHAM, MASSACHUSETTS
02254 US

(72) *Inventor(es):*

CHARLES GARVIE CARTER US
CLIFFORD JOSEPH HULL, JR US
NARENDAR PAL LUTHRA US
JAMES FREDERIC WALTER US

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES PESTICIDAS ESTÁVEIS À ARMAZENAGEM, À BASE DE AZADIRACTINA

(57) *Resumo:*

COMPOSIÇÕES PESTICIDAS ESTÁVEIS À ARMAZENAGEM;
EXTRACÇÃO DO ÓLEO DE AMARGOSEIRA; EXTRACÇÃO DE AZADIRACTINA
DAS SEMENTES DE AMARGOSEIRA DESENGORDURADAS; AJUSTE DO
EXTRACTO DE AZADIRACTINA; POR DILUIÇÃO COM SOLVENTES
APRÓTIOS

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

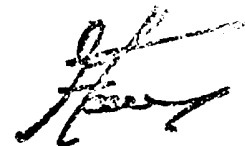
Nº 94 495

REQUERENTE: THERMO TRILOGY CORPORATION, norte-americana (Estado de Delaware), com sede em 81 Wyman Street, Waltham, Massachusetts 02254, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo de preparação de composições pesticidas estáveis à armazenagem, à base de azadiractina"

INVENTORES: Charles Garvie Carter, Clifford Joseph Hull, Jr., Narendar Pal Luthra e James Frederic Walter

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América em 26 de Junho de 1989 sob o nº 371 243.



PATENTE N° 94 495

"Processo de preparação de composições
pesticidas estáveis à armazenagem, à base
de azadiractina"

para que

THERMO TRILOGY CORPORATION, pretende
privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de composições pesticidas estáveis à armazenagem, caracterizado por compreender os passos de:

- a) extracção do óleo de amargoseira de sementes de amargoseira grosseiramente moídas com um solvente não-polar, aprótico, no qual a azadiractina é insolúvel,
- b) extracção de azadiractina das sementes de amargoseira desengorduradas com um solvente polar aprótico, e
- c) ajuste do extracto de azadiractina de (b), por diluição com solventes apróticos adicionais ou por extracção adicional com solvente aprótico imiscível com água, para se obter uma composição pesticida estável à armazenagem a por a solução ter mais do que 50% em volume de solvente aprótico e menos do que 15% em volume de água.

MEMÓRIA DESCRITIVA

Este invento refere-se ao processo de preparação de composições pesticidas e, mais especificamente, de formulações pesticidas estáveis à armazenagem, contendo azadiractina como ingrediente activo.

Descrição da Arte Anterior

As actividades biológicas das sementes da árvore da amargoseira são há muito tempo reconhecidas. De importância fundamental são as potentes propriedades pesticidas da azadiractina, o principal ingrediente activo da semente da amargoseira. A azadiractina é um tetranortriterpenóide que causa a inibição da alimentação e a interrupção do crescimento em várias ordens de insectos, ácaros, nemátodos, etc..

Existem vários processos conhecidos na arte anterior para extracção da azadiractina das sementes de amargoseira, incluindo a utilização de solventes tais como o metanol, etanol, água, cloreto de metileno, clorofórmio, hexano, metiletilcetona, butanol, benzeno do petróleo, éter, acetona, éter metil-t-butílico, dietilcarbonato, etc.. Verificou-se que, de modo geral, a eficiência do rendimento da extracção pode ser aumentada, aumentando a polaridade do solvente, i.e., do hexano para o etanol, do etanol para o metanol, do metanol para a água, etc.. No entanto, apesar de terem sido realizados vários estudos para se examinarem as eficiências relativas de extracção com vários solventes, pouca atenção foi dada à estabilidade em prateleira da azadiractina em solução.

A limitação mais significativa à utilização com sucesso da azadiractina, como um pesticida e repelente de insectos, é a labilidade da azadiractina em solução. Um estudo realizado mostrou que o calor e a luz do sol (radiação UV) provocam uma rápida degradação da azadiractina. J. Environ. Sci. Health, A17(1), 57-65 (1982) por J. B. Stokes e R. E. Redfern. A degradação provocada pela luz do sol pode ser eficazmente reduzida, adicionando aditivos que absorvem os raios UV, tais como o ácido para-aminobenzóico (PABA), óleo de amargoseira, óleo

de angélica, óleo de rícino ou óleo de cálamo.

Outros factores que se sabe afectarem a estabilidade à armazenagem da azadiractina são a concentração de azadiractina em solução e o pH da solução. A patente dos U.S. No. 4 556 562 (Larson) revela um melhoramento nas propriedades de armazenagem da azadiractina em emulsões aquosas de etanol, por ajuste da concentração de azadiractina na gama de 2000 a 4000 ppm e ajuste do pH na gama de 3,5 a 6,0.

Verificou-se agora que a estabilidade da azadiractina em solução diminui na presença de solventes próticos, em particular de água, ácidos e bases.

Sumário do Invento

Um objectivo deste invento é o de proporcionar uma formulação pesticida natural, não-tóxica, à base de um extracto de sementes de amargoseira com uma estabilidade à armazenagem melhorada.

Outro objectivo deste invento é o de proporcionar um processo de preparação de formulações de azadiractina estáveis à armazenagem, sendo a formulação caracterizada pelo seu sistema solvente não-degradante.

Um outro objectivo deste invento é o de proporcionar uma formulação de extractos de sementes de amargoseira, estáveis à armazenagem, possuindo azadiractina, como ingrediente pesticida activo, sendo a referida formulação caracterizada por incorporar solventes que não são degradantes da azadiractina.

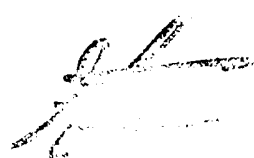
De acordo com o presente invento, são porporcionadas algumas formulações pesticidas novas contendo azadiractina como um ingrediente activo, sendo as referidas formulações caracterizadas pela natureza não-degradante particular do sistema solvente, em relação à azadiractina. Tal como aqui é utilizado, o termo não-degradante, refere-se a solventes apróticos que não causam a decomposição da azadiractina em solução. Os solventes apróticos deste invento são caracterizados pela ausência de quaisquer funcionalidades ácida ou básica. As formulações de azadiractina

deste invento, pelo facto de possuírem sistemas solventes não-degradantes, proporcionam um melhoramento da estabilidade em prateleira, em relação às formulações à base de etanol-água, da arte anterior.

Descrição Detalhada

O presente invento é dirigido a composições de azadiractina estáveis à armazenagem, que são formuladas utilizando sistemas solventes não-degradantes. Tal como é aqui usado, o termo "estável à armazenagem" refere-se a formulações que retiveram pelo menos 80% do seu teor em ingrediente activo, após um ano à temperatura ambiente (25°C). Verificou-se agora que a estabilidade da azadiractina decresce substancialmente na presença de solventes próticos, em particular dos solventes que têm grupos funcionais ácidos ou básicos, especificamente água, ácidos e bases. Basicamente existem dois sistemas solventes não-degradantes aceitáveis, para usar nas formulações de azadiractina do invento, nomeadamente, álcoois e solventes "apróticos". De acordo com o presente invento, as formulações de azadiractina com estabilidade melhorada são obtidas quando o sistema solvente da formulação é composto por mais de 50%, em volume, de solventes alcoólicos contendo menos de 5% de água, ou mais de 50%, em volume, de solventes apróticos contendo menos de 15% de água.

Os solventes apróticos são definidos como solventes polares, possuindo constantes dieléctricas moderadamente elevadas, que não contêm hidrogénio ácido, Morrison e Boyd, Organic Chemistry 3ª edição, 31 (1974). Os vários factores que determinam se um dado solvente é prótico ou aprótico, são conhecidos apenas qualitativamente. A interacção, doação de protões ou aceitação de protões, é normalmente maior quando o átomo ligado ao protão é azoto ou oxigénio. Este comportamento foi atribuído à ligação de hidrogénio. Geralmente, a força da ligação de hidrogénio aumenta com o aumento da acidez do grupo doador de protões e com o aumento da basicidade do grupo aceitador de protões. Os solventes apróticos adequados para uso neste invento serão aqueles solventes que não possuem grupos funcionais ácidos ou básicos e



não se degradam em ácidos ou bases, incluindo, mas não lhes estando limitados, cetonas, nitrilos, compostos aromáticos substituídos tais como os compostos alquil aromáticos ou aromáticos halogenados, amidas, sulfóxidos, carbonatos de alquilo, compostos alifáticos clorados, aldeídos aromáticos, éteres, ésteres/ e sulfonas, e semelhantes, ou suas misturas. Os solventes apróticos preferidos para uso neste invento incluem, mas não lhes estão limitados, acetona, 2-butanona, 3-metil-2-butanona, ciclohexanona, acetonitrilo, xilenos, clorobenzeno, cloreto de metileno, clorofórmio, tricloroetano, benzaldeído, cloreto de etileno, sulfolano, éter metil-t-butílico, éter butílico, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de amilo, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, dietilcarbonato, carbonato de propileno, carbonato de etileno e suas misturas. São conhecidos dos peritos na arte vários outros solventes, com as características apróticas referidas, e a escolha de um solvente particular não é por si crítica para o invento, com a condição de que a azadiractina possua no solvente um grau de solubilidade elevado, e que este não cause a degradação da azadiractina por interações, doação de protões ou aceitação de protões.

Solventes alcoólicos, adequados para uso neste invento, incluem, mas não lhes estão limitados, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-butanol, t-butanol, álcool benzílico e semelhantes, e suas misturas.

Solventes que não são aceitáveis para utilizar nos sistemas solventes deste invento, são os solventes próticos caracterizados pela presença de grupos funcionais ácidos ou básicos que podem sofrer reacções de transferência de protões, dando lugar a espécies carregadas tais como RCOO^- ou RNH_3^+ . Os solventes que se sabe degradarem a azadiractina incluem bases tais como as aminas ou hidróxidos, ácidos tais como os ácidos minerais ou ácidos carboxílicos. No entanto, as formulações finais de azadiractina deste invento podem conter pequenas quantidades destes solventes, tipicamente menos de 1% em volume, para controlo do pH e semelhantes.

As formulações de azadiractina estáveis à armazenagem, deste invento, podem ser preparadas por qualquer dos dois procedimentos gerais.

Uma primeira concretização deste invento é a extracção simultânea de azadiractina e óleo de amargoseira, das sementes de amargoseira secas que foram grosseiramente moídas até cerca de 5 mesh. As sementes de amargoseira moídas são extractadas usando um solvente polar, no qual a azadiractina é solúvel. Se se desejar, a extracção com solvente polar pode ser repetida, para optimização da eficiência de extracção.

Como as sementes de amargoseira secas retêm entre 6 e 15% de água, esta extracção com solvente polar, adicionada à extracção da azadiractina, também extracta uma quantidade significativa de água. Os extractos de sementes de amargoseira contêm, tipicamente, cerca de 20% em volume de água. Uma vez que a água é um solvente prótico degradante da azadiractina, a sua presença nos extractos de sementes de amargoseira, numa quantidade acima dos limites permitidos, previamente definidos, reduzirá a estabilidade à armazenagem das formulações de azadiractina. Verificou-se que o limite permitido para a quantidade de água, no extracto de sementes de amargoseira, depende do carácter aprótico/prótico do sistema solvente, particular, do extracto. Especificamente, se o sistema solvente compreende por mais do que 50%, em volume, de solventes apróticos, tais como cetonas ou ésteres, a concentração de água terá de ser menor que 15%, em volume, da solução total. Alternativamente, se o sistema solvente compreende mais do que 50% de solventes álcool (que são mais próticos), a concentração de água deverá ser menor do que 5%, preferencialmente menor do que 2%, e mais preferencialmente menor do que 1%, em volume, da solução total.

Existem várias técnicas para reduzir a concentração de água nas soluções finais dentro dos limites aceitáveis, definidos anteriormente, incluindo, mas não lhes estando limitadas, uma extracção adicional dos extractos de sementes de amargoseira, com um solvente imiscível com água, diluição dos extractos com um solvente aprótico apropriado, ou secagem dos extractos sobre um

adsorvente adequado.

Uma concretização preferida deste invento é a de extractar sementes de amargoseira secas que foram moidas até se obter um pó grosso, com cerca de 5 mesh, com um solvente aprótico, não-polar, no qual a azadiractina é insolúvel, tal como o hexano, para remoção do óleo de amargoseira, das sementes. Esta extracção de "limpeza" é depois seguida por uma segunda extracção das sementes de amargoseira desengorduradas, utilizando um solvente mais polar, no qual a azadiractina é solúvel. Como na primeira concretização, esta extracção pode ser repetida para otimizar a eficiência da extracção.

As formulações finais pesticidas de azadiractina, deste invento, contêm, preferencialmente, 5 a 50% de tensio-activo emulsionante, 0 a 40% de óleo de amargoseira, 0 a 1% de ácido para-aminobenzóico ou seus ésteres, e menos do que 1% de ácido acético ou de hidróxido de sódio, para ajustar o pH entre cerca de 3,8 e 4,2.

Pensa-se que um perito na arte usando a descrição detalhada anterior, sem mais elaboração, pode utilizar o presente invento em toda a sua extensão.

Os exemplos seguintes são fornecidos para ilustrar o invento de acordo com os princípios deste invento, mas não devem de modo algum limitar o invento, excepto no indicado nas reivindicações anexas. Todas as partes e percentagens são em peso, a não ser que seja indicada de outro modo.

Exemplo 1

Moeram-se, primeiro, dois kg de sementes de amargoseira até se obter um pó grosso, de aproximadamente 5 mesh, e depois extractaram-se com hexano, com agitação suave durante 24 horas, para remoção do óleo de amargoseira. Uma porção de 0,5 kg de sementes sem óleo foi então extractada com 1 litro de etanol a 95%, a 70°C, durante quatro horas, para remoção da azadiractina. A extracção com etanol foi repetida mais duas vezes, nas porções remanescentes de sementes de amargoseira moidas, obtendo-se um extracto final com uma composição de 4,5 g/l de azadiractina e

16,5% de H₂O. O extracto etanólico foi separado em amostras de 4-100 ml. A estas amostras foram adicionados peneiros moleculares de 3 Å a uma razão de 20, 30, 40, 80 g de peneiros, por amostra. As amostras foram seladas e analisadas depois de agitadas durante 12 horas à temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados na tabela I.

Tabela I

<u>Amostra</u>	<u>Quantidade adicionada de peneiro (gramas)</u>	<u>Teor final em H₂O %</u>	<u>AZAD (g/l)</u>	<u>Capacidade (g H₂O/g de peneiros)</u>
A	0	16,5	4,5	--
B	20	12,6	4,8	0,19
C	30	10,8	4,9	0,21
D	40	8,1	4,7	0,20
E	80	1,1	5,1	0,193

Exemplo 2

As amostras do Exemplo 1 foram, em seguida, formuladas numa formulação utilizável por mistura, em Tween-20, de óleo de amargoseira, PABA e etanol absoluto. O conteúdo final de cada formulação foi ajustado de modo a ter-se 20% de Tween-20, 10% de óleo de amargoseira, 1% de PABA e um pH de 3,8. As amostras foram então colocadas em recipientes selados, armazenados a 55°C, numa incubadora, e periodicamente analisadas quanto ao seu teor em Azadiractina A.

Tabela II

Teor em Azadiractina A, das Amostras Formuladas

Horas de Armazenagem a 55°C

<u>Amostra</u>	<u>% H₂O</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>268</u>	<u>480</u>	<u>1008</u>	<u>1280</u>
A	11,0	2,9	2,3	1,6	0,99	0,3	0,21
D	6,0	2,9	2,6	2,0	1,4	0,62	0,47
E	0,8	2,8	2,7	2,5	2,1	1,3	1,0

Os resultados mostram, conclusivamente, que a formulação com baixo teor em água é a mais estável.

Exemplo 3

Extracção Multi-Andares da Azadiractina com Metiletilcetona (MEC)

O procedimento de extracção decorreu por operação descontínua, triturando dois quilogramas de sementes de amargoseira até se terem partículas com uma dimensão de cinco mesh, extraíndo o óleo de amargoseira das sementes moídas, por sua colocação num vaso de vidro de 15 litros, com dez litros de hexano, e agitando-se durante 24 horas à temperatura ambiente. O solvente foi filtrado através de um papel Whatman #41 e o bolo de sementes secas foi retido. As sementes desengorduradas foram repartidas em cinco lotes, pesando 500 gramas cada um.

A extracção multi-andares da azadiractina com MEC, decorreu a 60°C, durante cinco horas, sob pressão atmosférica. O primeiro lote de sementes foi colocado num balão de fundo redondo de gargalo simples, de dois litros, ao qual foi adicionado um litro de MEC. O balão foi ligado a um Rotovap e operado nas condições especificadas. A recuperação do solvente foi feita por filtração, com um funil Buchner, usando papel Whatman #41. O solvente recuperado foi armazenado durante a noite, à temperatura ambiente, numa garrafa de polietileno de um litro. O volume de solvente foi ajustado a um litro, usando MEC fresco, antes de cada extracção seguinte.

O extracto com MEC foi formulado por adição de 20% de Tween-20 e de 1% de PABA, misturado e colocado numa estufa a 55°C, e amostrado periodicamente para controlo da conservação de azadiractina A. Os resultados apresentados na Tabela III mostram que o extracto com MEC possuía estabilidade em prateleira maior do que a do extracto com etanol, com 11% de H₂O.

Tabela III

Azadiractina (g/l)

<u>Tempo a 55°C</u> <u>(horas)</u>	<u>MEC</u>	<u>11% H₂O/Etanol</u>
0	3,1	2,9
100	2,9	2,3
216	3,1	1,6
480	2,7	0,99

Exemplo 4

Um extracto bruto, em etanol, de sementes de amargoseira, contendo azadiractina A e azadiractina B, foi diluído com um solvente aprótico, de maneira a proporcionar a mistura solvente desejada. Em muitos casos (linhas 5 e 6), adicionou-se água para aumentar o teor em água da mistura. A solução de acetato de propilo a 100% (linha 7) foi preparada dissolvendo uma mistura de azadiractina A e azadiractina B sólidas (isoladas usando o processo descrito por D. R. Schroeder e K. Nakanishi, J. Natural Products, 50, 241-284 (1987) em acetato de propilo, de grau reagente, que tinha sido seco sobre peneiros moleculares de 3 Angström. Em cada sistema solvente, a solução original foi dividida. Uma porção foi usada para determinar o teor inicial de água e as concentrações iniciais de azadiractina. A porção restante foi colocada num frasco pequeno, selado, e aquecida a 75°C, durante o tempo indicado. As amostras aquecidas foram então analisadas quanto ao seu teor em azadiractina. A tabela IV indica a quantidade relativa de azadiractina que permaneceu após o aquecimento.

Tabela IVEfeito do Solvente Aprótico sobre a Estabilidade da Azadiractina

	<u>% Aprótico</u>	<u>Aprótico</u>	<u>% H₂O</u>	<u>AZAD A</u> **	<u>AZAD B</u> **
1	-	-	7,6	51	77
2	25	PrOAc	5,7	66	95
3	50	PrOAc	3,8	75	100
4	75	PrOAc	1,9	84	96
5	75	PrOAc	6,2	80	92
6	75	PrOAc	10,5	80	95
7	100	PrOAc	-	116	113
8	25	2-butanona	5,7	78	95
9	50	2-butanona	3,8	71	88
10	75	2-butanona	1,9	83	90
11	-	2-butanona	-	47*	17*
12		Tween 20	-	76*	103*
13	20/10	Tween 10/ /óleo de amargoseira	-	80*	105*
14	25/15	Tween 20/ /óleo de amargoseira	4,0	50*	84*

** % da concentração original após 40 horas a 75°C.

* após 48 horas a 75°C

Exemplo 5

Uma mistura em bruto, contendo 8% de azadiractina A e 6% de azadiractina B, obtida a partir de um extracto de sementes de amargoseira purificado (preparado de acordo com o processo descrito por D. R. Schroeder e K. Nakanishi, J. Natural Products, 50, 241-284 (1987) foi dissolvida em cada um dos solventes indicados na tabela V. Os solventes de grau reagente, foram secos sobre peneiros moleculares de 3-5 Angström, antes da sua utilização. Para cada solvente ou combinação de solventes, a solução inicial foi dividida em três porções. Uma das três porções, foi utilizada na determinação do teor em água e

concentrações iniciais de azadiractina. As amostras restantes foram colocadas em frascos pequenos, selados, e aquecidas a 75-85°C, durante 48 horas. As amostras foram então analisadas quanto ao teor em azadiractina. A tabela V indica a quantidade relativa de azadiractina que permaneceu, após o aquecimento.

Tabela V

Estabilidade da Azadiractina em Diferentes Solventes

Solvente	% p/p H ₂ O	% Azadiractina**	
		AZAD A	AZAD B
1) Metanol	0,18	80	97
2) Etanol	0,23	67	90
3) n-Propanol	0,10	78	92
4) n-Butanol	0,09	78	91
5) t-Butanol	0,07	86	94
6) Acetona	0,06	99	100
7) Acetonitrilo	0,31	92	93
8) 2-Butanona/Etanol*	2,1	90	100
9) 2-Butanona/Etanol*	4,0	90	97
10) 2-Butanona/Etanol*	11,8	78	93
11) Dimetilsulfóxido	0,10	72	72
12) Dimetilformamida	0,12	78	76
13) Dimetilacetamida	0,16	110	112

* razão 3:1 de 2-Butanona/Etanol.

** % de azadiractina que permanece após 48 horas a 75-83°C.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de composições pesticidas estáveis à armazenagem, caracterizado por compreender os passos de:

- a) extracção do óleo de amargoseira de sementes de amargoseira grosseiramente moídas, com um solvente não-polar, aprótico, no qual a azadiractina é insolúvel,
- b) extracção de azadiractina das sementes de amargoseira desengorduradas, com um solvente polar aprótico, e
- c) ajuste do extracto de azadiractina de (b), por diluição com solventes apróticos adicionais ou por extracção adicional com solvente aprótico imiscível com água, para se obter uma composição pesticida estável à armazenagem, e por a solução ter mais do que 50% em volume de solvente aprótico e menos do que 15% em volume de água.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o solvente aprótico ser seleccionado do grupo constituído por cetonas, nitrilos, compostos aromáticos substituídos, compostos alifáticos clorados, aldeídos aromáticos, éteres, ésteres, amidas, sulfóxidos e sulfonas, carbonatos de alquilo e suas misturas.

3 - Processo de preparação de uma composição pesticida estável à armazenagem, caracterizado por compreender os passos de:

- a) extracção do óleo de amargoseira de sementes de amargoseira grosseiramente moídas, com um solvente não-polar, aprótico, no qual a azadiractina é insolúvel,
- b) extracção da azadiractina das sementes de amargoseira desengorduradas, com um solvente álcool, e
- c) ajuste do extracto de azadiractina de (b), por di-

luição ou por extracção adicional com um solvente aprótico imiscível com água, para se obter uma composição pesticida estável à armazenagem, e por a solução ter mais do que 50% em volume de solvente álcool e menos do que 5%, em volume, de água.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por a composição ter pelo menos 50% em volume de solvente álcool e menos do que 2% em volume de água.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por a composição ter pelo menos 50% em volume de solvente álcool e menos do que 1%, em volume, de água.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o solvente álcool ser seleccionado do grupo constituído de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-butanol, t-butanol, álcool benzílico, e suas misturas.

7 - Processo de preparação de uma composição pesticida estável à armazenagem, caracterizado por compreender os passos de:

- a) extracção de azadiractina e óleo de amargoseira das sementes de amargoseira grosseiramente moídas, com um solvente polar aprótico, e
- b) ajuste do extracto de azadiractina de (a) por diluição ou por extracção adicional com um solvente aprótico imiscível com água, para se obter uma composição pesticida estável à armazenagem, e por a solução ter mais de 50%, em volume de solvente aprótico e menos do que 15%, em volume, de água.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o solvente aprótico polar ser seleccionado do grupo constituído por cetonas, nitrilos, compostos aromáticos substituídos, compostos alifáticos clorados, aldeídos aromáticos, éteres, ésteres, amidas, sulfóxidos e sulfonas, carbonatos de alquilo, e suas misturas.

9 - Processo de preparação de uma composição pesticida estável à armazenagem, caracterizado por compreender os passos de:

- a) extracção de azadiractina e de óleo de amargoseira de sementes de amargoseira grosseiramente moídas com um solvente álcool, e
- b) ajuste do extracto de azadiractina de (a) por diluição ou por extracção adicional com um solvente aprótico imiscível com água, para se obter uma composição pesticida estável à armazenagem e por a solução ter mais do que 50%, em volume de solvente álcool e menos do que 5%, em volume, de água.

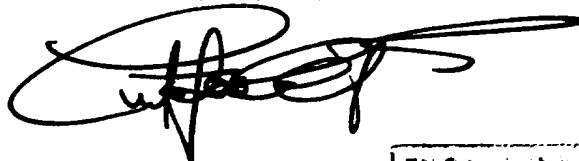
10 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a composição ter pelo menos 50%, em volume, de solvente álcool e menos do que 2%, em volume, de água.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a composição ter pelo menos 50%, em volume, de solvente álcool e menos do que 1%, em volume, de água.

Lisboa, 26. JUN 1990

Por THERMO TRILOGY CORPORATION

- O AGENTE OFICIAL -



ENG.º AVIACÃO IDAL
DA CUNHA FERREIRA
Ag. C. Tr. Ind.
Rua dos Frutos, 74 - 4.º
1200 LISBOA