



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

(21) **PI 1104600-7 A2**

(22) Data de Depósito: 19/09/2011  
(43) Data da Publicação: 22/01/2013  
(RPI 2194)



(51) *Int.Cl.:*  
A01N 25/26  
A01N 25/28  
A01N 47/36  
A01N 25/04

(54) **Título:** FORMULAÇÕES AGRÍCOLAS LÍQUIDAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA

(30) **Prioridade Unionista:** 17/09/2010 US 61/383,888

(73) **Titular(es):** Dow Agrosciences LLC

(72) **Inventor(es):** Franklin N. Keeney, John M. Atkinson, Lei Liu, Melissa G. Olds

(57) **Resumo:** FORMULAÇÕES AGRÍCOLAS LÍQUIDAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA. São revelados dispersões oleosas agrícolas de estabilidade aperfeiçoada e processo para produzir e métodos para usar tais composições. As composições são constituídas de um ingrediente ativo revestido com um ou mais polímeros não solúveis em óleo que impedem a degradação do ingrediente ativo por outros ingredientes.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**FORMULAÇÕES AGRÍCOLAS LÍQUIDAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA**".

A presente invenção refere-se a composições agrícolas líquidas de estabilidade aperfeiçoada e a processos para produzir tais composições.

5 As composições contêm ingredientes ativos revestidos com um ou mais polímeros que impendem sua interação com e a degradação por outros ingredientes. As novas composições têm estabilidade de armazenagem aperfeiçoada em comparação com as composições contendo ingredientes ativos não revestidos.

10 No projeto de um produto de formulação agrícola, uma questão importante a ser considerada é sua estabilidade. Não consegue satisfazer um conjunto de exigências de estabilidade que usualmente dependem do mercado, aplicação e regulações específicos certamente levaram a falha em sua comercialização. Há muitas causas de instabilidades de formulação, tais

15 como a) instabilidades químicas devido a reações entre ingredientes (ativos e/ou inertes, etc.), foto-degradações, e oxidações, etc., b) instabilidades físicas devido a separações de fases (Ostwald ripening, cristalização, sedimentações, corbeturas com creme, etc.) e c) fatores ambientais (temperatura, umidade/umectação, etc.). No mercado agroquímico hoje, se tornou de mo-

20 do crescente para projetar formulações que contêm múltiplos ingredientes ativos e seus solventes, protetores, e/ou auxiliares exigidos, etc., a fim de alcançar o ótimo espectro, eficácia e eficiência de fornecimento, que consequentemente torna a estabilidade de formulação mais e mais desafiantes. Portanto, tecnologias que podem eficazmente isolar, impedir ou eliminar,

25 reações ou interações adversas entre ingredientes incompatíveis são frequentemente críticos para um produto bem sucedido.

Formulações escoáveis ou líquidas estão entre os tipos de formulação mais comuns para muitos produtos agrícolas e são em geral preferidos por consumidores devido a sua facilidade de manipulação nas opera-

30 ções de medição, bombeamento, diluição e borrifamento. Formulações líquidas incluem concentrados emulsificáveis (EC), concentrados de suspensão (SC), líquidos solúveis (SL), escoáveis líquidos (F) e dispersões oleosas

(OD) onde um ou mais ingredientes ativos podem ser dissolvidos em ou suspensos no meio líquido da formulação.

Dispersões oleosas são uma inovação de formulação relativamente recente que estão percebendo o uso crescente nos produtos agroquímicos hoje. Os componentes básicos de uma dispersão oleosa são o solvente ou fase oleosa e a fase sólida dispersa. Esses componentes básicos podem incluir ingredientes ativos solúveis e insolúveis, petróleo ou solventes naturalmente derivados, protetores, aditivos de reologia, emulsificadores, dispersantes e outras co-formulações que auxiliam a fornecer os atributos desejados do produto. Formulações de dispersão oleosa são muito adequadas para os seguintes cenários: (1) ingredientes ativos sensíveis em água que podem ser suscetíveis a degradação por hidrólise, 2) questões de compatibilidade com misturas de ingredientes ativos, e 3) a necessidade de um auxiliar incorporado.

Formulações da classe de sulfoniluréia de herbicidas podem algumas vezes apresentar desafios devido a sua instabilidade química inerente. É bem conhecido que alguns membros dessa classe têm uma tendência a hidrolisar via clivagem na ponto de sulfoniluréia em ambientes de pH ácido ou alcalino. Essa instabilidade é algumas vezes considerada em termos de alcançar baixos resíduos de sujeira desses produtos, mas podem apresentar desafios relacionados com estabilidade de armazenagem dos produtos formulados. A hidrólise de tifensulfuron metila foi descrita por J.-P. Cambon and J. Bastide in, "Hydrolysis Kinetics of Thifensulfuron Methyl in Aqueous Buffer Solutions," *J. Agric. Food Chem.*, 44, pg. 333-337 (1996), e demonstrou ser relativamente rápida sob condições ácidas e básicas. Por causa dessa propriedade química, tifensulfuron metila demonstrou ser particularmente instável nas formulações agrícolas líquidas.

Alguns herbicidas sulfoniluréia são também propensos a degradação devido a incompatibilidades químicas com outros ingredientes ativos na formulação. Isso pode tornar formulações em desenvolvimento de herbicidas de sulfoniluréia contendo ingredientes ativos adicionais certamente desafiantes. Esforços para estabilizar formulações de partícula sólida con-

tendo herbicidas de sulfoniluréia e outros ingredientes ativos por adição de um revestimento de hidrofóbico ao herbicida de sulfoniluréia recentemente foi revelado, por exemplo, vide a patente de U.S. no. 6.015.773 e WO 2009/113093. No entanto, há uma necessidade contínua de métodos aperfeiçoados para a preparação de formulações líquidas estáveis contendo ingredientes ativos instáveis, tais como herbicidas de sulfoniluréia, ou sozinha ou em combinação com outros ingredientes ativos.

A presente invenção provê métodos e composições aperfeiçoados para a preparação de formulações líquidas de estabilidade aperfeiçoada contendo ingredientes ativos propensos a degradação química, opcionalmente contendo ingredientes ativos adicionais.

A presente invenção refere-se a dispersões oleosas de estabilidade aperfeiçoada que compreendem:

a) uma fase oleosa compreendendo, com relação à composição total, de 200 gramas por litro (g/L) a 999 g/L de um solvente imiscível em água; e

b) um ingrediente ativo disperso com um revestimento de polímero não solúvel em óleo compreendendo, com relação à composição total, de 1 g/L a 700 g/L;

Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um método de preparação da dispersão oleosa de estabilidade aperfeiçoada por revestimento do ingrediente ativo com o polímero não solúvel em óleo e então dispersão do ingrediente ativo revestido com polímero na fase oleosa.

Um aspecto adicional da presente invenção refere-se à adição de pelo menos um protetor ou ingrediente ativo não revestido adicional à composição.

Essa invenção provê dispersões oleosas de estabilidade aperfeiçoada, constituídas de uma fase oleosa, um ingrediente ativo disperso revestido com um polímero não solúvel em óleo e opcionalmente quaisquer outros ingredientes de formulação inertes.

Um ingrediente ativo disperso pode ser estável ou instável in uma formulação de dispersão oleosa particular dependendo da natureza

química do ingrediente ativo disperso e da composição da dispersão oleosa. O ingrediente ativo disperso em uma dispersão oleosa da presente invenção que é propenso a degradação e instabilidade química durante a armazenagem pode ser estabilizada pela adição de um revestimento de polímero não solúvel em óleo a ele. Tal revestimento de polímero sobre a superfície do ingrediente ativo disperso pode impedir ou prevenir contato com outros ingredientes ativos ou ingredientes co-formulantes da composição e degradação pode ser diminuída ou prevenida. Essa degradação pode, por exemplo, ser causada pela hidrólise do ingrediente ativo disperso uma vez que ele é muito sensível a água ou por reações do ingrediente ativo disperso com ingredientes ativos incompatíveis ou ingredientes co-formulantes que estão também presentes na composição. Adicionalmente, um ingrediente ativo disperso revestido com polímero da presente invenção pode ser menos propenso a Ostwald Ripening ou crescimento de cristal por causa de contato limitado com o solvente que pode, se não evitada, levar a instabilidade ou inadequabilidade de formulação para as aplicações de spray agrícolas por causa de obstrução de bocal.

Revestimento de polímero na presente invenção é definido como a deposição de um polímero ou mistura de polímeros sobre a superfície das partículas de ingrediente ativo dispersas que pode parcialmente ou totalmente envolver as partículas do ingrediente ativo disperso. O revestimento de polímero pode formar uma barreira ou camada de superfície protetora que inibe ou previne contato do ingrediente ativo disperso com outros ingredientes ativos ou co-formulantes que podem causar degradação química do ingrediente ativo disperso ou instabilidade física para a formulação. O polímero ou mistura de polímeros usados para formar o revestimento de polímero tem menos do que 1000 partes por milhão (ppm) de solubilidade na fase oleosa da dispersão oleosa.

O revestimento de polímero da presente invenção pode compreender um ou mais polímeros e copolímeros naturais ou produzidos pelo homem, seus derivados e suas misturas. Polímeros e copolímeros adequados podem incluir alcoóis polivinílico, acetatos de polivinila, polivinil pirrolidonas,

ésteres e ácido poliacrílico, ésteres e ácido polimetacrílico, e suas misturas, também látex, lignossulfonatos, polissacarídeos, polissacarídeos modificados, proteínas e misturas e seus derivados. Revestimentos de polímero adequados em geral têm menos do que 1000 ppm de solubilidade na fase oleosa da composição inventiva.

Exemplos de polímeros e copolímeros usados como revestimentos de polímero da presente invenção incluem, mas não são limitados a, resinas de álcool polivinílico tais como Gohsenol GL03, Gohsenol<sup>®</sup> GL05 (Gohsenol é registrado sob a marca registrada de Nippon Gohsei), Celvol<sup>®</sup> 165 e Celvol<sup>®</sup> 540 (Celvol é registrado sob a marca registrada de Sekisui Specialty Chemicals America LLC) e copolímeros de álcool polivinílico tal como Ultiloc 4007 (produto da Sekisui Specialty Chemicals America LLC) que é um copolímero de éster de metila de ácido 2-propenóico e acetato de etinila hidrolisado e tem um Chemical Abstracts Registry número de 654647-80-0; resinas de polivinilpirrolidona tal como Agrimer<sup>®</sup> 30 e copolímeros de polivinilpirrolidona com acetato de vinila tais como Agrimer<sup>®</sup> VA3, Agrimer<sup>®</sup> VA6 e Agrimer<sup>®</sup> VA7 (Agrimer é registrado sob a marca registrada de International Specialty Products); látex tais como látex acrílico, vinilacrílico, vinilmetacrílico e estireno-butadieno em que o látex contendo acrílico e metacrílico compreendem grupos éster derivados de alcoóis de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> tal como UCAR<sup>®</sup> 379G (UCAR é uma marca registrada de Arkema Inc); também polissacarídeos tais como quitosano e alginato; polissacarídeos modificados tais como celulose alquiladas como Methocel<sup>®</sup>, Ethocel<sup>®</sup> (Methocel e Ethocel são marcas registradas da The Dow Chemical Company) e semelhantes; e amidos modificados.

O revestimento de polímero da presente invenção pode compreender, com relação ao ingrediente ativo disperso da presente invenção, de 0,1% em peso a 20% em peso, de preferência de 0,5% em peso a 10% em peso.

A fase oleosa da presente invenção é em geral constituída de um solvente imiscível em água, orgânico e pode compreender um ou mais de destilados de petróleo tais como hidrocarbonetos aromáticos derivados

de benzeno, tais como tolueno, xilenos, outros benzenos alquilados e semelhantes, e derivados de naftaleno, hidrocarbonetos alifáticos tais como hexano, octano, cicloexano, e semelhantes, óleos minerais oriundos das série isoparrafínica ou alifática, e misturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos; hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos halogenados; óleos vegetais, de semente ou animal tais como óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de oliva, óleo de rícino, óleo de semente de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de rama de algodão, óleo de linhaça, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de tungue, e semelhantes, de mono-ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> derivados de óleos de vegetal, de semente ou de animal; dialquil amidas de ácidos carboxílicos saturados ou insaturados, de cadeia longa e curta; ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácidos carboxílicos aromáticos e ácidos dicarboxílicos, e ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácidos carboxílicos ciclo-alifáticos e alifáticos.

15 A fase oleosa da presente invenção pode compreender, com relação à composição total, de 200 g/L a 999 g/L, de preferência de 300 g/L a 950 g/L.

Os ingredientes ativos dispersos da presente invenção com um revestimento de polímero podem incluir as classe de ingrediente ativo agrotóxicos de inseticidas, herbicidas e fungicidas. Ingredientes ativos adequados oriundos dessas classes têm menos do que 1000 ppm de solubilidade em uma fase oleosa e podem exibir ou instabilidade física ou química em uma composição de dispersão oleosa particular. Essas instabilidades podem adversamente impactar estabilidade de armazenagem de produto e tornar o produto como inadequado para as aplicações de spray.

Herbicidas dispersas adequadas da presente invenção com um revestimento de polímero podem incluir, por exemplo, membros das classes da sulfoniluréia e sulfonamida de herbicidas tais como, mas não limitadas a tifensulfuron metila, metsulfuron metila, rimsulfuron, tribenuron metila, bensulfuron metila, clorimuron etila, azimsulfuron, piroxsulam, penoxsulam, florasulam, cloransulam metila, diclossulam e metossulam.

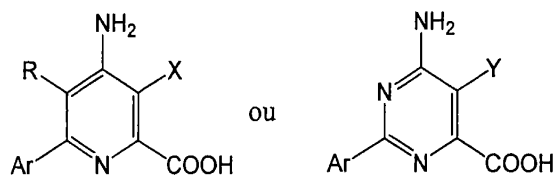
Para uma formulação de dispersão oleosa da presente invenção

os herbicidas dispersáveis com um revestimento de polímero podem compreender, com relação à composição total, de 1 g/L a 700 g/L, de preferência de 1 g/L a 500 g/L. É comumente conhecido que essa formulação concentrada pode ser diluída de 1 a 2000 vezes no ponto de uso dependendo das práticas agrícolas.

A composição da presente invenção pode opcionalmente incluir ingredientes ativos e protetores que não têm um revestimento de polímero e pode ser dispersa ou dissolvida na fase oleosa. Esses ingredientes ativos e protetores podem incluir as classes de ingrediente ativo agroquímico de inseticidas, herbicidas e fungicidas, e protetores de herbicida.

Ingredientes ativos adequados da presente invenção que não têm um revestimento de polímero e podem ser dispersos na fase oleosa, com a condição de que eles sejam quimicamente e fisicamente estáveis na composição particular e tenham menos do que 1000 ppm de solubilidade na fase oleosa, incluem um ou mais herbicidas oriundos, mas não limitados às classes de sulfonamidas, sulfoniluréias, ácidos de arilpiridina carboxílicos, ácidos arilpirimidina carboxílicos, hidroxibenzonitrilas, anilidas, imidazolinonas, carbazonas e seus derivados; também, os ácidos livre, sais de metal alcalino ou sais de amina das classes de herbicida de herbicidas de ácidos benzóicos, ácidos fenoxialcanóicos, ácidos piridinacarboxílico, ácidos piridiloxicarboxílicos, ácidos pirimidinacarboxílicos e hidroxibenzonitrilas.

Herbicidas que podem ser adequados para a dispersão na fase oleosa da presente invenção que não têm um revestimento de polímero com a condição que eles sejam quimicamente e fisicamente estáveis na composição particular e tenham menos do que 1000 ppm de solubilidade na fase oleosa, triasulfuron, tribenuron, metasulfuron, tifensulfuron, flupirsulfuron, iodossulfuron, rimsulfuron, nicossulfuron, cinossulfuron, bensulfuron, trifloxisulfuron, foramsulfuron, mesossulfuron, sulfossulfuron, tritossulfuron, além do mais flumetsulam, metossulam, cloransulam, florassulam, diclossulam, penoxsulam, proxsulam, diflufenican, imazetabenz, imazetapir, imazaquin, imazamox, flucarbazona, propoxicarbazona, amicarbazona, ou compostos da seguinte fórmula



em que

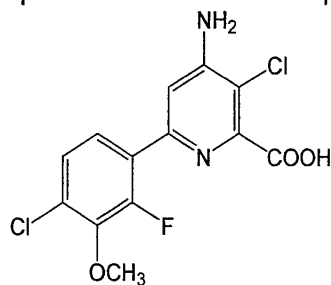
Ar representa um grupo fenila substituído com uma a quatro substituintes independentemente selecionados de halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcoxialquila, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquilcarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxialquila, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> haloalquilcarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalquiltio, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>O-, ou -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;

R representa H ou F;

X representa Cl ou vinila; e

Y representa Cl, vinila ou metóxi;

e seus sais e ésteres como revelados, por exemplo, na patente de U.S. no. 7314849 B2, na patente de U.S. no. 7300907 B2, na patente de U.S. no. 7786044 B2 e na patente de U.S. no. 7642220 B2. Um herbicida especialmente adequado para essa classe é o composto



e seus ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila ou derivados de sal tal como, por exemplo, o éster de metila.

Herbicidas adicionais que podem ser adequados para a dispersão na fase oleosa da presente invenção que não têm um revestimento de polímero com a condição que eles sejam quimicamente e fisicamente estáveis na composição particular e tenham menos do que 1000 ppm de solubilidade na fase oleosa, os ácidos livres, sais de metal alcalino e de aminociclopiraclor, dicamba, 2,4-D, MCPA, 2,4-DB, aminopiraldid, picloram, clopiraldid, fluroxipir e triclopir, e os sais de metal alcalino de bromoxinila e ioxinila. Os

sais de amina podem incluir alquilaminas, alcanolaminas, alquilalcanolaminas ou alcoialcanolaminas primárias, secundárias terciárias ou quaternárias em que os grupos alquila e alanol são saturados e contêm grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila individualmente. Os sais de metal alcalino podem incluir sódio e potássio.

Para uma formulação de dispersão oleosa da presente invenção os herbicidas dispersáveis oleosos que não têm um revestimento de polímero pode compreender, com relação à composição total, de 1 g/L a 700 g/L, de preferência de 1 g/L a 500 g/L. É comumente conhecido que essa formulação concentrada pode ser diluída de 1 a 2000 vezes no ponto de uso dependendo das práticas agrícolas.

Ingredientes ativos adequados da presente invenção que não tem um revestimento de polímero e podem ser solúveis na fase oleosa incluem um ou mais herbicidas, inseticidas ou fungicidas, mas não são limitados a, ésteres de pesticidas de carboxilato, fosfato ou sulfato. Esses ingredientes ativos solúveis em óleo podem incluir herbicidas de ácido benzóico tais como ésteres de dicamba, herbicidas de ácido fenoxialcanóico tais como ésteres de 2,4-D, MCPA e 2,4-DB, herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiônico tais como ésteres de clodinafop, cialofop, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop e quizalofop, herbicidas de ácido piridinacarboxílico tais como ésteres de aminopiraldid, picloram e clopiraldid, herbicidas de ácido piridiloxialcanóico tais como ésteres de fluroxipir e triclopir, herbicidas de hidroxibenzonitrila tais como ésteres de bromoxinila e ioxinila, inseticidas tais como clorpirifos e clorpirifos-metila, e fungicidas tais como dinocap, cresoxim-metila, e semelhantes.

Ingredientes adicionais da presente invenção que podem ser solúveis na fase oleosa podem incluir um ou mais protetores de herbicida. Protetores de herbicida adequados da presente invenção pode compreender, mas não são limitados a, cloquintocet mexila, benoxacor, ciometrinila, ciprossulfamida, diclorimid, diciclonon, dietolato, fenclorazol etila, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen etila, mafenpir dietila, mafenato, anidrido naftálico, oxabetrinila e seus derivados e análogos.

Os ótimos ingredientes solúveis em óleo opcionais e protetores de herbicida da presente invenção pode compreender, com relação à composição total, de 1 g/L a 700 g/L, de preferência de 1 g/L a 500 g/L. É comumente conhecido que essa formulação concentrada pode ser diluída de 1 a 2000 vezes no ponto de uso dependendo das práticas agrícolas.

A composição da presente revelação pode opcionalmente incluir um ou mais ingredientes co-formulantes adicionais tais como agentes de emulsificação, agentes de dispersão, agentes de umectação, auxiliares de reologia ou espessamento, agentes de anti-espuma, auxiliares, estabilizadores, solventes, fragrâncias, agentes sequestrantes, agentes de neutralização, tampões, inibidores de corrosão, corantes, odorantes e outros ingredientes comumente usados.

É usualmente desejável incorporar um ou mais agentes tensoativos nas composições da presente invenção. Os agentes tensoativos podem ser de caráter aniônico, catiônico ou não iônico e podem ser empregados como agentes de emulsificação, agentes de dispersão, agentes de umectação, agentes de suspensão, ou para outras finalidades. Tensoativos convencionalmente usados na técnica de formulação e que podem também ser usados nas presentes formulações são descritos, inter alia, in "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 e na "Enciclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical publishing Co., New York, 1980-81. Agentes tensoativos típicos incluem sais de sulfatos de alquila, tal como sulfato de laurila de dietanolamônio; sais de alquilarilsulfonato tal como dodecilbenzenossulfonato de cálcio; produtos de adição de óxido de alquifenol-alquilenos, tal como nonilfenol-C<sub>18</sub> etoxilato; produtos de adição de álcool-óxido de alquilenos, tal como álcool tridecílico - C<sub>16</sub> etoxilato; sabões, tal como estearato de sódio; sais de alquilnaftaleno-sulfonato, tal como dibutilnaftalenossulfonato de sódio; ésteres de dialquila de sais de sulfossuccinato, tal como di(2-etilexil) sulfossuccinato de sódio; ésteres de sorbitol, tal como sorbitol oleato; aminas quaternárias, tal como cloreto de lauril trimetilamônio; ésteres de polietileno glicol de ácidos graxos, tal como estearato de polietileno glicol; copolímeros por blocos de óxido de

etileno e óxido de propileno; sais de ésteres de mono e dialquil fosfato; óleos vegetais tais como óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de oliva, óleo de rícino, óleo de semente de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de rama de algodão, óleo de linhaça, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de tungue e semelhantes; e ésteres dos óleos vegetais expostos acima.

Frequentemente, alguns desses materiais, tais como óleos vegetais ou de semente e seus ésteres, podem ser usados intercambiavelmente como um auxiliar agrícola, como um veículo líquido ou como um agente tensoativo.

Em um procedimento típico para a preparação da dispersão oleosa da presente invenção, o ingrediente ativo disperso é moído ao ar para dar uma faixa de tamanho desejável (por exemplo, de 0,1-10  $\mu\text{m}$ , de preferência de 0,5-5  $\mu\text{m}$ ) e então é pré-disperso em uma solução aquosa para o auxílio de agentes de umectação e dispersantes. A dispersão aquosa é então tratada com o polímero, é homogeneizada até que for bem misturada e então for seca por spray. O ingrediente ativo disperso revestido com polímero é então adicionado como um pó seco com misturação à fase oleosa contendo o solvente, e opcionalmente outros ingredientes tais como dispersantes, emulsificadores, agentes de umectação, agentes de espessamento, e outros ingredientes ativos ou protetores dispersos ou dissolvidos, que tenham anteriormente sido preparados, até que uma dispersão misturada for obtida.

Um exemplo de uma formulação de dispersão oleosa da presente invenção em que a degradação do ingrediente ativo disperso é retardada pelo revestimento de polímero compreende:

- a) um solvente compreendendo, com relação à composição total, de 200 g/L a 950 g/L de Edenor ME C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>;
- b) tifensulfuron metila revestida com um álcool polivinílico compreendendo, com relação à composição total, de 1 g/L a 500 g/L;
- c) clopiralid etanolamina compreendendo, com relação à composição total, de 25 g/L a 500 g/L;

d) éster de fluroxipir metileptila compreendendo, com relação à composição total, de 25 g/L a 500 g/L; e

e) opcionalmente, outros ingredientes de formulação inertes.

Edenor ME C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> é uma mistura de ésteres de metila de ácido C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> graxo (Cognis).

Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um método de preparação da dispersão oleosa de estabilidade aperfeiçoada compreendendo:

a) moagem do ingrediente ativo a ser revestido e pré-dispersão dele em uma solução aquosa com o auxílio de agentes de umectação e dispersantes;

b) adição de um ou mais polímeros de revestimento não solúvel em óleo à dispersão na a);

c) remoção de água a partir da dispersão obtida no b) para prover um sólido seco; e

d) dispersão do sólido seco de c) com misturação em uma fase oleosa contendo o solvente e opcionalmente outros ingrediente inertes, ingredientes ativos ou protetores.

Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um método de uso da dispersão oleosa de estabilidade aperfeiçoada e opcionalmente diluição dela em uma mistura de spray aquosa para as aplicações agrícolas tal como com um herbicida disperso aquoso com um revestimento de polímero para o gerenciamento de erva daninha.

A quantidade eficaz da formulação de dispersão oleosa da presente invenção a ser empregada em uma aplicação agrícola típica frequentemente depende, por exemplo, do tipo de plantas, do estágio de crescimento, da severidade das condições ambientais, das ervas daninhas, dos insetos ou dos patógenos fúngicos a serem controlados e condições de aplicação. Tipicamente, uma planta que necessita de proteção contra ervas daninhas ou insetos ou eliminação ou controle de patógenos de doença, é posta em contato com uma quantidade da formulação de dispersão oleosa diluída em um veículo tal como água que proverá uma quantidade de 1 a 40,000

ppm, de preferência de 10 a 20.000 ppm do ingrediente ativo. O contato pode ser de um modo eficaz. Por exemplo, qualquer parte exposta da planta, por exemplo, folhas ou troncos podem ser borrifados com o ingrediente ativo na mistura com uma quantidade adequada de um diluente ou veículo tal como água.

As composições acima mencionadas da presente invenção podem ser aplicadas à folhagem da planta ou o solo ou área adjacente à planta. Adicionalmente, as composições da presente invenção podem ser misturadas com ou aplicadas com qualquer combinação de ingredientes ativos agrícolas tais como artropodocidas, bacteriocidas, biocidas, fungicidas, reguladores de crescimento, herbicidas, inseticidas, mitocidas, moluscidas, nematocidas, feromônios e rodenticidas.

Além das composições e usos indicados acima, a presente invenção também inclui a composição e o uso dessas dispersões oleosas em combinação com um ou mais ingredientes compatíveis adicionais. Outros ingredientes adicionais podem incluir, por exemplo, um ou mais outros pesticidas, corantes, fertilizantes e quaisquer outros ingredientes adicionais provendo utilidade funcional, tal como, por exemplo, estabilizadores, fragrâncias, aditivos de modificação de viscosidade, auxiliares de suspensão, dispersantes e depressores de ponto de congelamento.

Os seguintes exemplos ilustram a presente invenção.

### **Exemplo 1**

#### Preparação de Amostras de trifenilsulfuron metila revestidas com polímero

O seguinte procedimento geral foi usado para a preparação de amostras de trifenilsulfuron metila revestidas com polímero com os ingredientes e quantidades listadas na Tabela 1. Trifenilsulfuron metila técnico foi moído ao ar para dar um tamanho médio de partícula de 2,0-3,0  $\mu\text{m}$  (d(0,5)) e então foi adicionado a uma solução aquosa que consiste de Pluronic® P-105, Morwet® D-425 e Celvol® 165 (polímero de revestimento) em 80 mililitros (mL) de água. Esses materiais foram misturados a

Tabela 1.

Ingredientes usados para se preparar tífensulfuron metila revestida com polímero

<u>Material</u>	<u>% em peso total</u> (base em peso seco)	<u>Peso total (g)</u>
20% de Pluronic® P-105 <sup>1</sup>	3,0	3,75
Morwet® D-425 <sup>2</sup>	2,0	0,50
3% de Celvol® 165 <sup>3</sup>	5,0	41,67
tífensulfuron metila	90,0	22,50
água		36,58

<sup>1</sup> Pluronic® P-105 é um dispersante de copolímeros por blocos de EO-PO com um peso molecular médio (mw) de 6500; <sup>2</sup>Morwet® D-425<sup>R</sup> é um dispersante/agente de umectação de condensado de naftaleno sulfonato de sódio; Celvol® 165 é >99% de álcool polivinílico hidrolisado com uma viscosidade em água (4% em peso; a 20°C) de 62-72 centipoises que serve como o polímero de revestimento; Pluronic, Morwet e Celvol são marcas registradas da BASF, AkzoNobel e Sekisui Specialty Chemicals America LLC, respectivamente.

2000 rpm de uso de um misturador IKA Euro Star 6000 com uma lâmina de dispersão. Uma vez que a totalidade dos materiais foram bem dispersos, a mistura foi transferida para um homogeneizador Silverson e foi homogeneizada a 6000 rpm por um período de 20 min. A mistura homogeneizada foi então borrifada em uma secadora por spray Buchi Modelo B-290 usando-se as seguintes condições: temperatura de entrada 160°C, temperatura de saída 93°C, pressão de ar no bocal de 40-45 bar (4,000-4,500 kilopascal), taxa de aspiração de 100% e taxa de alimentação de líquido 400 mL/hr. Uma vez que a amostra total foi seca por spray, o instrumento foi deixado esfriar a temperatura ambiente e a amostra no coletor de ciclone foi removida e o tamanho de partícula foi medido e em geral demonstrou variar de 2 µm a 6 µm (d(0,5)).

## Exemplo 2

Formulação de amostras de trifenilsulfuron metila revestidas com polímero como dispersões oleosas

Dispersões oleosas contendo tifensulfuron metila revestida com polímero foram preparadas usando-se as composições listadas na Tabela 2.

- 5 Todos os ingredientes, com a exceção da tifensulfuron metila revestida com polímero, seca por spray, foram combinados e foram misturados com um misturador mecânico. A mistura foi moída por contas por passagem dela uma vez através de um moinho Eiger contendo contas de vidro de 1,0-1,25 mm. A tifensulfuron metila revestia ou não revestida com polímero (amostra
- 10 de controle) foi então adicionada à mistura moída por contas e a mistura resultante foi agitada a baixo cisalhamento com um misturador mecânico até que se tornasse homogênea. Tabela 3 lista as amostras preparadas dessa maneira.

**Tabela 2**

- 15 Ingredientes usados na preparação de dispersões oleosas Contendo tifensulfuron metila revestida com polímero

<u>Ingredientes</u>	<u>Quantidades</u> (% em peso)
clopiralid-etanolamina	12,5
éster de fluroxipir-metileptila	13,3
tifensulfuron-metitila (revestida ou não revestida)	0,46
tensoativo Tensiofix <sup>R</sup> N9824HF <sup>1</sup>	9,0
tensoativosAtlox <sup>R</sup> 4912t <sup>2</sup>	1,0
espessante Aerosil <sup>®</sup> R974 <sup>3</sup>	3,05
Agnique ME C12-C18 <sup>4</sup>	60,69
Total	100,0

- <sup>1</sup>Tensiofix<sup>™</sup> N9824HF é uma combinação de tensoativos de registrada fornecida pela OmniChem; <sup>2</sup>Atlox 4912 é um tensoativo de copolímero por blocos de ABA com um valor de HLB de 6 e um pm de 5000;
- 20 <sup>3</sup>Aerosil<sup>®</sup> R974 é um agente de espessamento de sílica obtida por vaporização hidrofóbica; <sup>4</sup>Agnique ME C12-C18 é uma mistura de ésteres de metila de ácido C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> graxo (Cognis); Tensiofix, Atlox e Aerosil são marcas regis-

tradas da OmniChem, Croda, e Evonik, respectivamente.

### Exemplo 3

#### Avaliação das formulações de dispersão oleosa de amostras de tifenilsulfuron metila revestidas com polímero quanto a degradação química

5 As amostras preparadas como descritas no Exemplo 2 foram avaliadas quanto a degradação química de tifenilsulfuron metila depois da armazenagem a 54°C por duas semanas. Os dados para as 7 amostras contendo tifenilsulfuron metila revestidas com polímero e uma amostra de controle contendo tifenilsulfuron metila não revestida na Tabela 3. Na inspeção dos dados mostrados na Tabela 3, todas as 7 amostras contendo tifenilsulfuron metila revestidas com uma variedade de polímeros mostraram estabilidade química aperfeiçoada quando comparadas com a amostra de controle não revestida, como determinado pela perda relativamente menor de tifenilsulfuron metila como indicado por cada análise química.

15

**Tabela 3**

Estabilidade química de tifenilsulfuron metila revestida com polímero mas formulações de dispersão oleosa depois de 2 semanas de armazenagem @ 54°C

Amostra	Revestimento de polímero <sup>1</sup>	Descrição de polímero <sup>2</sup>	% em peso de Revestimento de polímero	% de perda de tifenilsulfuron Me
1	UltiLoc 4007	Copolímero de PVA	5,0%	32,2
2	Celvol® 165	PVA	5,0%	44,5
3	Agrimer® 30	PVP	5,0%	56,3
4	UCAR® 379G	látex de vinil-acrílico	5,0%	65,9
5	Agrimer® VA6	copolímero de PVP / PVAc	5,0%	63,8
6	Agrimer® VA 3I	copolímero de PVP / PVAc	5,0%	68,1
7	quitosano	polissacarídeo	5,0%	78,7
Controle	não revestido		0,0%	81,5

<sup>1</sup> UltiLoc 4007 foi obtido a partir da Sekisui Specialty Chemicals America LLC; Celvol é uma marca registrada de Sekisui Specialty Chemicals

20

America LLC; Agrimer é uma marca registrada de International Specialty Products; UCAR é uma marca registrada de Arkema Inc.

<sup>2</sup>PVA = álcool polivinílico, PVP = polivinilpirrolidona, PVAc = acetato de polivinila

**REIVINDICAÇÕES**

1. Dispersão oleosa de estabilidade aperfeiçoada que compreende:

a) uma fase oleosa compreendendo, com relação à composição total, de 200 g/L a 999 g/L de um solvente não miscível em água; e

b) a ingrediente ativo disperso com um revestimento de polímero não solúvel em óleo compreendendo, com relação à composição total, de 1 g/L a 700 g/L

2. Composição da reivindicação 1, em que o ingrediente ativo disperso com um revestimento de polímero não solúvel em óleo é um inseticida, um herbicida ou um fungicida.

3. Composição da reivindicação 2, em que o herbicida com o revestimento não solúvel em óleo é tifensulfuron metila, metsulfuron metila, rimsulfuron, tribenuron metila, bensulfuron metila, clorimuron etila, azimsulfuron, piroxsulam, penoxsulam, florassulam, cloransulam metila, diclossulam, metossulam ou suas misturas.

4. Composição da reivindicação 1, em que o revestimento de polímero é um polímero natural ou produzido pelo homem, ou seus copolímeros, derivados ou misturas.

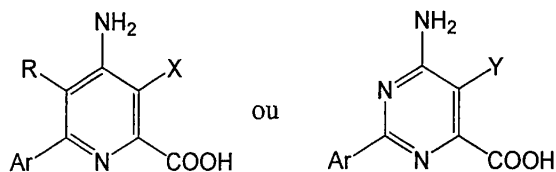
5. Composição da reivindicação 4, em que o polímero produzido pelo homem é um álcool polivinílico, um polivinil acetato, uma polivinil pirrolidona, um poli(metil acrilato), a poli(ácido acrílico) ou seus copolímeros, derivados ou misturas.

6. Composição da reivindicação 1, ulteriormente compreendendo um inseticida, herbicida, fungicida ou protetor de herbicida revestido com não polímero.

7. Composição da reivindicação 6, em que o herbicida revestido com não polímero é um sal de metal alcalino ácido ou sal de amina de 2,4-D, 2,4-DB, aminociclopiraclor, aminopirialid, bromoxinila, clopiralid, dicamba, fluroxipir, ioxinila, MCPA, picloram, triclopir ou suas misturas.

8. Composição da reivindicação 6, em que o herbicida revestido com não polímero é triasulfuron, tribenuron, metasulfuron, tifensulfuron, flu-

pirsulfuron, iodossulfuron, rimsulfuron, nicossulfuron, cinossulfuron, bensulfuron, trifloxisulfuron, foramsulfuron, mesossulfuron, sulfossulfuron, tritossulfuron, além do mais flumetsulam, metossulam, cloransulam, florassulam, diclossulam, penoxsulam, piroxsulam, diflufenican, imazetabenz, imazetapir, imazaquin, imazamox, flucarbazona, propoxicarbazona, amicarbazona ou compostos da fórmula



em que

Ar representa um grupo fenila substituído com uma a quatro substituintes independentemente selecionados de halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcoxialquila, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquilcarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxialquila, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> haloalquilcarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalquiltio, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>O-, ou -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;

R representa H ou F;  
 X representa Cl ou vinila; e  
 Y representa Cl, vinila ou metóxi;  
 e seus sais e ésteres.

9. Composição da reivindicação 6, em que o herbicida revestido com não polímero é um éster de um pesticida de carboxilato, fosfato ou sulfato.

10. Método de preparação da composição da reivindicação, 1 que compreende:

a) moagem do ingrediente ativo a ser revestido e pré-dispersão dele em uma solução aquosa com o auxílio de agentes de umectação e dispersantes;

b) adição de um ou mais polímeros de revestimento não solúvel em óleo à dispersão na a);

c) remoção de água a partir da dispersão obtida na b) para prover um sólido seco; e

d) dispersão do sólido seco a partir de c) com misturação em uma fase oleosa contendo o solvente e opcionalmente outros ingrediente inertes, ingredientes ativos ou protetores.

## RESUMO

Patente de Invenção: "FORMULAÇÕES AGRÍCOLAS LÍQUIDAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA".

São revelados dispersões oleosas agrícolas de estabilidade a-  
5 perfeiçoada e processo para produzir e métodos para usar tais composições.  
As composições são constituídas de um ingrediente ativo revestido com um  
ou mais polímeros não solúveis em óleo que impedem a degradação do in-  
grediente ativo por outros ingredientes.