



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

(21) **PI 0614111-0 A2**

(22) Data de Depósito: 25/07/2006
(43) Data da Publicação: 21/11/2012
(RPI 2185)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/04

(54) Título: USO DE RECIPIENTES DE MATERIAIS PLÁSTICOS, RECIPIENTE DE MATERIAL PLÁSTICO, E, PROCESSO PARA CONSERVAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SUBSTÂNCIA ATIVA PARA PROTEÇÃO DE SAFRA

(30) Prioridade Unionista: 26/07/2005 DE 102005034889.0

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): Detlef Döhnert, Harald Keller, Hilar Altenhofer, Winfried Mayer

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006064621 de 25/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/012640de 01/02/2007

(57) Resumo: USO DE RECIPIENTES DE MATERIAIS PLÁSTICOS, RECIPIENTES DE MATERIAL PLÁSTICO, E, PROCESSO PARA CONSERVAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SUBSTÂNCIA ATIVA PARA PROTEÇÃO DE SAFRA. A presente invenção refere-se ao uso de recipientes feitos de materiais plásticos, cujas paredes internas foram providas com um revestimento de organofluoro polimérico, com uma multiplicidade de grupos perfluoralquila em sua superfície, para formulações de composto ativo para proteção de safra ou a proteção de materiais.

“USO DE RECIPIENTES DE MATERIAIS PLÁSTICOS, RECIPIENTE DE MATERIAL PLÁSTICO, E, PROCESSO PARA CONSERVAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SUBSTÂNCIA ATIVA PARA PROTEÇÃO DE SAFRA”

5 A presente invenção refere-se a recipientes compreendendo materiais plásticos tendo um revestimento interno de organofluoro polimérico para proteção de safra ou proteção de materiais.

 As formulações de substâncias ativas para proteção de safra ou proteção de materiais, por exemplo, formulações líquidas, tais como
10 concentrados de suspensão aquosa ou não-aquosa (SC), concentrados emulsificáveis (EC), concentrados de suspoemulsão (SEC), concentrados dispersáveis contendo solvente (DC), concentrados solúveis em água (SL), emulsões aquosas (EW), mas também formulações sólidas, tais como
 grânulos dispersáveis em água (WG) e grânulos solúveis em água (SG), pós
15 dispersáveis em água (WP) e pós solúveis em água (SP), são freqüentemente acondicionadas em recipientes compreendendo materiais plásticos, para fins de armazenagem ou de transporte, bem como para venda. A vantagem dos recipientes de plástico é sua resistência à corrosão comparativamente elevada, seu efeito isolante com respeito a correntes elétricas e calor e sua simples
20 produtibilidade, além de seu baixo peso.

 Entretanto, os recipientes compreendendo materiais plásticos têm a desvantagem de que os materiais de parede destes recipientes, tais como polietileno, tereftalato de polietileno, polipropileno e poliamida são atacados por solventes orgânicos ou constituem somente uma barreira inadequada para
25 ditos solventes, de modo que quaisquer constituintes de solvente das formulações podem difundir-se através das paredes do recipiente e podem ser liberados para o meio-ambiente. Além disso, há o perigo de que os constituintes orgânicos moderadamente voláteis, presentes nas formulações de substância ativa, possam penetrar (migrar) para dentro do material da parede

do recipiente, o que complica a reutilização e descarte destes recipientes. Um outro problema é que a maior parte das formulações de substância ativa exibe alta adesão aos materiais da parede do recipiente, de modo que ocasionalmente os recipientes não podem ser completamente esvaziados e 5 quantidades residuais de formulações de substância ativa podem permanecer no recipiente e não podem ser completamente removidas por lavagem cuidadosa. Esta propriedade, também, freqüentemente evita a reutilização e aumenta os custos de descarte.

Por enquanto, são disponíveis recipientes plásticos, cujas 10 paredes internas são providas com um revestimento barreira, p. ex., copolímeros de etileno-vinil álcool (EVOH) e recipientes produzidos por co-extrusão com camadas internas de poliamida ou EVOH. Esta camada interna é destinada a reduzir a difusão de constituintes voláteis através das paredes plásticas do recipiente e tornar a migração dos constituintes orgânicos para 15 dentro da parede do recipiente mais difícil. Exemplos destes são os recipientes plásticos vendidos por Harcostar sob o nome SurfTech®.

Foram feitas várias propostas para prover as paredes internas dos recipientes com uma camada de polímeros de organofluoro (cf. por exemplo WO 01/51222 e a literatura ali citada). Os polímeros de organofluoro 20 usados são, em regra, politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de etileno-propileno fluorado (FEP), copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF) poliéteres perfluorados (freqüentemente referidos como poliperfluoroalcoxialcanos (PFA). Entretanto, a adesão de composições de substância ativa nas superfícies do recipiente é evitada 25 somente em uma extensão insuficiente por estes revestimentos.

A GB 2207368 propõe fornecer recipientes plásticos compreendendo polietileno de alta densidade (HDPE) com uma camada de organossiloxanos, para melhorar a estabilidade dos recipientes. Entretanto, estes revestimentos reduzem a adesão das formulações de substância ativa nas

paredes do recipiente somente de uma maneira insuficiente.

O EP-A 1206976 mais uma vez descreve aparelhos e partes de aparelhos tendo superfícies que têm uma microestrutura e que são tornados repelentes à água, por exemplo, com polímeros de organofluoro. Estes aparelhos e partes de aparelho servem para processar, transportar ou armazenar dispersões. Naturalmente, estas partes de aparelho não compreendem plástico porém metal, de modo que o problema da penetração de constituintes orgânicos dentro das paredes do recipiente não pode ocorrer. Aparelhos e partes de plantas similares são descritos no WO 01/73162.

10 O WO 2004/085557 mais uma vez descreve um método para aumentar a resistência à corrosão de tubos, das paredes internas dos tubos sendo revestidas com pelo menos 1 fluoropolímero. Os tubos são tipicamente aqueles compreendendo um material de alumínio. O uso de tais tubos para conter formulações de substância ativa para proteção de safra ou proteção de materiais não é ali descrito.

15 Portanto, é objetivo da presente invenção fornecer recipientes compreendendo materiais plásticos para formulações de substância ativa para proteção de safra ou proteção de materiais, que primeiramente podem ser totalmente esvaziados e dos quais formulações aderindo podem ser removidas fácil e completamente de uma maneira simples, por exemplo, por lavagem com água. Além disso, pretende-se evitar a penetração de constituintes orgânicos dentro das paredes do recipiente plástico. Além disso, os recipientes devem ser de fácil produção.

20 Este objetivo é surpreendentemente alcançado pelos recipientes compreendendo materiais plásticos, cujas paredes são providas com um revestimento de organofluoro, polimérico, que tem uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície.

Desta maneira, a presente invenção refere-se a recipientes compreendendo materiais plásticos, cujas paredes internas são providas com

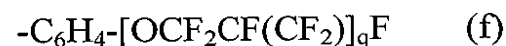
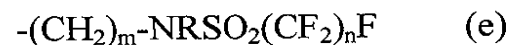
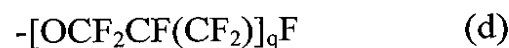
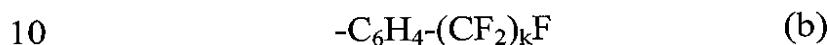
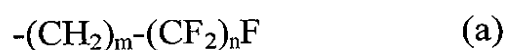
um revestimento de organofluoro, polimérico que tem uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície, e a seu uso para formulações de substância ativa para proteção de cultura ou proteção de material.

5 O revestimento das paredes internas com o revestimento de organofluoro, polimérico, de acordo com a presente invenção, assegura primeiramente que os recipientes possam ser totalmente esvaziados, devido à adesão particularmente baixa das formulações de substância ativa nas paredes do recipiente. Em segundo lugar, o revestimento de acordo com a invenção evita particularmente a penetração eficaz de constituintes orgânicos dentro
10 das paredes de recipiente formadas de material plástico e, em consequência, também a permeação de constituintes orgânicos voláteis através das paredes do recipiente e sua liberação para dentro do meio-ambiente. Além disso, os revestimentos poliméricos de acordo com a presente invenção são distinguidos por boa adesão nas paredes internas do recipiente e, em
15 consequência, por alta estabilidade. Além disso, estes revestimentos podem ser aplicados de uma maneira simples nas paredes internas dos recipientes convencionais compreendendo materiais plásticos, sem técnicas particulares sendo requeridas.

De acordo com a invenção, o revestimento de organofluoro polimérico das paredes internas do recipiente tem uma multiplicidade de
20 grupos perfluoroalquila em sua superfície. Grupos perfluoroalquila entende-se como significando grupos lineares ou ramificados de fórmula geral C_nF_{2n+1} e, em particular, grupos lineares de fórmula $(CF_2)_nF$, em que n é um inteiro, freqüentemente um número na faixa de 2 a 20, preferivelmente um número na
25 faixa de 3 a 12, em particular um número na faixa de 4 a 10 e, especialmente, um número na faixa de 6 a 8. Naturalmente, os grupos perfluoroalquila presentes na superfície podem ser idênticos ou diferentes com respeito a n . Revestimentos particularmente vantajosos são obtidos se os grupos perfluoroalquila da superfície do revestimento de organofluoro, polimérico,

de acordo com a presente invenção, tiverem em média 4 a 10 e especialmente 6 a 8 átomos de carbono, isto é, n na fórmula A é em média na faixa de 4 a 10 e especialmente na faixa de 6 a 8. O revestimento de acordo com a invenção tem particularmente boas propriedades se os grupos perfluoroalquila forem de cadeia reta, isto é, lineares.

Os grupos perfluoroalquila preferidos são freqüentemente constituintes terminais de uma unidade molecular maior, que pode ser descrita pelas fórmulas gerais a a f:



Nelas, m é 1, 2, 3 ou 4, n é de 2 a 20, preferivelmente de 3 a 12, em particular de 4 a 10 e especialmente de 6 a 8, e q é de 1 a 5. R é em particular hidrogênio ou C₁-C₄-alquila.

A fim de obterem-se as propriedades desejadas do revestimento, provou-se vantajoso se os grupos perfluoroalquila forem responsáveis por pelo menos 1% em peso, preferivelmente pelo menos 2% em peso, em particular pelo menos 5% em peso e especialmente pelo menos 10% em peso do revestimento, isto é, com base na quantidade total de todos os constituintes do revestimento. Como regra, a proporção de grupos perfluoroalquila não excederá 50% em peso e, em particular 40% em peso, com base na quantidade total de todos os constituintes do revestimento. Por conseguinte, o teor de flúor organicamente ligado, com base no peso total do revestimento, é preferivelmente na faixa de 0,5% em peso a 40% em peso, em particular na faixa de 0,5% em peso a 35% em peso e, particularmente preferível, na faixa de 10% em peso a 30% em peso.

A fim de obter-se suficiente estabilidade mecânica do revestimento, provou-se vantajoso que a espessura do revestimento seja pelo menos de 0,01 μm , em particular pelo menos 0,05 μm e especialmente pelo menos 0,1 μm (valor médio). Por razões de custo, o revestimento, como regra,
5 não excederá a 500 μm , preferivelmente 200 μm e, em particular, 100 μm . Entretanto, revestimentos mais espessos não são desvantajosos para atingir-se a finalidade de acordo com a invenção.

A espessura do revestimento pode ser determinada de uma maneira por si conhecida pela pessoa hábil na arte. A espessura da camada
10 pode, além disso, ser calculada ou pelo menos estimada com suficiente confiabilidade pela quantidade de material de revestimento usado e a área do recipiente interna, que é para ser revestida.

O revestimento de acordo com a invenção pode ser estruturado ou desestruturado. Um revestimento estruturado pode ser entendido como
15 significando que tem uma multiplicidade de elevações e entalhes na faixa de micrômetro e, portanto, tem uma aspereza de pelo menos 0,5 μm e, em particular, pelo menos 1 μm . Os valores de aspereza mencionados aqui referem-se ao quadrado médio da raiz da distância de todos os pontos da superfície à superfície média. Os valores de aspereza podem ser determinados
20 de uma maneira por si conhecida por meio de microscopia de força atômica (AFM) ou microscopia eletrônica de varredura (SEM). Tal aspereza pode ser conseguida primeiramente tornando-se mecanicamente áspero o revestimento ou o substrato, isto é, as paredes internas do recipiente a que o revestimento é aplicado, antes da aplicação do revestimento ou, alternativamente,
25 introduzindo-se constituintes concessores de estrutura, por exemplo, tendo diâmetros médios na faixa de 0,5 a 100 μm e, especialmente, na faixa de 1 a 50 μm , dentro do próprio revestimento. Entretanto, provou-se vantajoso que o revestimento de acordo com a invenção não tenha, tanto quanto possível, estruturação, isto é, seja tanto quanto possível liso. Desta maneira, a aspereza

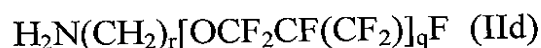
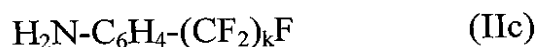
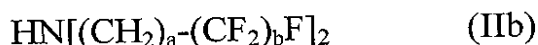
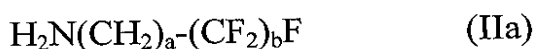
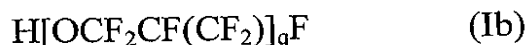
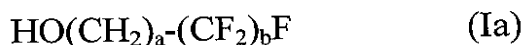
da superfície do revestimento de acordo com a presente invenção é vantajosamente menor do que $0,5 \mu\text{m}$, freqüentemente não mais do que $4 \mu\text{m}$ e, em particular, não mais do que $0,2 \mu\text{m}$. Portanto, os revestimentos de acordo com a presente invenção vantajosamente não compreendem
5 constituintes concessores de estrutura, tais como os pós supracitados.

O revestimento polimérico de organofluoro de acordo com a presente invenção pode, em princípio, ter qualquer estrutura desejada. Pode ser composto de polímeros formadores de película não-reticulados, que têm grupos perfluoroalquila, ou de misturas destes polímeros com outros
10 polímeros formadores de película, que não tenham grupos perfluoroalquila. Pode também ser composto de polímeros reticulados, que tenham grupos perfluoroalquila os polímeros reticulados sendo formados na parede do recipiente por reticulação de monômeros contendo grupos perfluoroalquila, pré-polímeros ou polímeros, se apropriado com adição de um agente de
15 reticulação. Os revestimentos de polímero reticulado são preferidos, uma vez que eles são distinguidos por adesão particularmente boa aos materiais plásticos das paredes do recipiente.

Em uma forma de realização preferida, o revestimento de organofluoro polimérico compreende pelo menos um polímero reticulado ou
20 não-reticulado, em particular um homo ou copolímero, tendo uma cadeia principal C-C que tem uma multiplicidade de cadeias laterais (polímero em forma de pente) que, por sua vez, têm grupos perfluoroalquila, por exemplo, na forma dos grupos acima mencionados a, b, c, d, e ou f. Tais polímeros são obteníveis submetendo-se pelo menos um monômero etilenicamente
25 insaturado M1, que tenha pelo menos um grupo perfluoroalquila e, se apropriado, um ou mais monômeros M2, que sejam diferentes dos monômeros M1, à homopolimerização ou copolimerização.

Exemplos de monômeros adequados M1 são os ésteres e as amidas de ácidos carboxílicos monoetilenicamente insaturados, tais como

ácido acrílico e metacrílico, com (per)fluoroalcanóis de fórmulas Ia a Ic ou com (per)fluoroalquilaminas de fórmulas IIa a IId:



10 em que a é 0, 1, 2, 3 ou 4, b tem um valor de 2 a 20, preferivelmente de 3 a 12, em particular de 4 a 10 e especialmente de 6 a 8, q e R têm os significados acima mencionados e r é 2, 3 ou 4. Exemplos de monômeros M1 são além disso derivativos de estireno que contêm um grupo perfluoroalquila ou um grupo de fórmula d no anel benzeno do estireno. Outros monômeros
15 adequados são vinil éteres dos álcoois acima mencionados Ia ou IIb. A proporção de monômeros M1, baseados na quantidade total dos monômeros formando o polímero de organofluoro é, como regra, pelo menos de 30% em mole, preferivelmente pelo menos 50% em mol e em particular pelo menos 60% em mol, p. ex. de 30 a 99% em mol. A relação em peso de monômero
20 M1 para monômero M2 é, em particular, na faixa de 1:1 a 50:1, em particular na faixa de 2:1 a 40:1 e especialmente na faixa de 3:1 a 20:1.

Comonômeros adequados são, em princípio, todos os monômeros monoetilenicamente insaturados, copolimerizáveis com os monômeros M1. Estes incluem monômeros monoetilenicamente insaturados
25 M2a que são não-polares, em particular olefinas monoetilenicamente insaturadas, ésteres de ácidos C₃-C₈-monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados, em particular ácido acrílico ou ácido metacrílico, com C₁-C₂₀-alcanóis ou com C₅-C₁₀-cicloalcanóis, compostos vinilaromáticos, tais como estireno, viniltolueno e α-metil estireno e similares. Estes além disso incluem

monômeros funcionais monoetilenicamente insaturados, tais como ácidos C₃-C₈-monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados e ácidos C₄-C₈-dicarboxílicos e seus anidridos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico e anidrido maleico e, além disso, hidroxialquil ésteres dos ácidos monocarboxílicos acima mencionados, tais como 2-hidroxiacetil acrilato e hidroxipropil acrilato, monômeros monoetilenicamente insaturados, contendo amino grupos, tais como N-(2-aminoetil)acrilamida ou -metacrilamida, N-(3-aminopropil)acrilamida ou -metacrilamida, 2-aminoetil acrilato ou metacrilato e 3-aminopropil acrilato ou metacrilato, e além disso monômeros contendo grupos oxirano, tais como glicidil acrilato ou glicidil metacrilato (monômeros M2b).

Tais polímeros em forma de pente, tendo uma cadeia principal C-C e cadeias laterais contendo grupos perfluoroalquila, são particularmente bem conhecidos da arte anterior, por exemplo, da JP 09296134, JP 04120148, JP 03287615, DE 10150954, DE 10261285 e WO 2004/013225.

Os polímeros de organofluoro adequados são além disso produtos de reação análogos a polímero de copolímeros de ácido maleico com álcoois de fórmula geral Ia a Ic e/ou com aminas de fórmula geral IIa a IIc. Comonômeros adequados são os monômeros acima mencionados M1 e os comonômeros não-polares acima mencionados M2a. Tais copolímeros são descritos, por exemplo, na DE 10150954 e WO 97/11218.

Os polímeros em forma de pente podem ser usados como tal ou, se eles compreenderem um monômero tendo grupos funcionais reativos incorporados na forma de unidades polimerizadas (polímero em forma de pente reticulável), junto com um agente de reticulação que tenha uma reatividade complementar aos grupos reativos do polímero em forma de pente, podem reagir com estes grupos com formação de ligação. Exemplos de grupos reativos do polímero em forma de pente são grupos OH, COOH e NCO, grupos anidrido, grupos oxirano ou NH₂. De acordo com uma forma de

realização particularmente preferida, os grupos reativos são COOH e grupos anidrido. Tais grupos reativos podem ser introduzidos dentro do polímero em forma de pente por comonômeros adequados M2, como mencionado acima, durante a preparação dos polímeros em forma de pente.

5 Exemplos de agentes de reticulação são di-, tri- e poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, p. ex., tetrametileno diisocianato, 2,3,3-trimetilexametileno diisocianato, 1,4-cicloexileno diisocianato, fenylene 1,4-diisocianato, toluileno 2,4- e 2,6- diisocianatos e as suas misturas isoméricas (p. ex. 80% de 2,4- e 20% de 2,6-isômeros),
 10 naftileno 1,5-diisocianato, difenil metano 2,4- e 4,4'-diisocianato, trifenil metano 4,4',4''-triisocianato, prepolímeros de isocianato e poliisocianatos que são obteníveis por uma reação de adição dos isocianatos acima mencionados com compostos polifuncionais contendo grupos hidroxina ou amino, poliisocianatos que se formam por formação de biureto, alofanato ou
 15 isocianurato, di ou poliisocianatos reversivelmente bloqueados,

- compostos contendo grupos metilol, tais como, por exemplo, oligômeros ou polímeros, por exemplo, resinas de melamina-formaldeído de baixo peso molecular (resinas MF), tais como poli(hidroximetil)melamina tendo 2, 3, 4, 5 ou 6 grupos hidroximetila, e resinas melamina-formaldeído de
 20 baixo peso molecular (resinas MF), tais como poli(hidroximetil)melamina tendo 2, 3, 4, 5 ou 6 grupos hidroximetila que foram modificados por um C₁-C₆-alcanol, um C₂-C₆-poliol, ou um oligo-C₂-C₄-alquileno glicol (resina MF modificada), resinas de uréia-formaldeído, derivativos de uréia cíclica tendo grupos N-metilol, tais como 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-di-hidroxiimidazolidin-
 25 2-ona (DMDHEU), bis(hidroximetil)-4,5-di-hidroxiimidazolidinona que foram modificados por um C₁-C₆-alcanol, um C₂-C₆-poliol, ou um oligo-C₂-C₄-alquileno glicol (DMDHEU ou mDMDHEU), 1,3-bis(hidroximetil)uréia, 1,3-bis(metoximetil)uréia; 1-hidroximetil-3-metiluréia, 1,3-bis(hidroximetil)imidazolidin-2-ona (dimetiloletilenouréia), 1,3-

bis(hidroximetil)-1,3-hexaidropirimidin-2-ona (dimetilolpropilenouréia), 1,3-bis(metoximetil)-4,5-diidroximidazolidin-2-ona (DMeDHEU), tetra(hidroximetil) acetilenodiuréia,

5 - compostos contendo grupos oxirano, p. ex., compostos de poliglicidila, p. ex., glicidil éteres de di ou polióis alifáticos e glicidil ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos.

10 O agente de reticulação é preferivelmente usado em uma quantidade de modo que primeiramente reticulação eficaz é obtida e, em segundo lugar, a proporção em peso dos grupos perfluoroalquila, baseados na quantidade total de polímero ponte + agente de reticulação, é nas faixas acima mencionadas. Tipicamente, as quantidades de agente de reticulação são de 10 a 90% em peso, freqüentemente de 20 a 80% em peso, em particular de 70 a 30% em peso e, especialmente, de 40 a 60% em peso, com base na quantidade total do polímero em forma de pente + agente de reticulação.

15 Em uma forma de realização preferida da invenção, um polímero em forma de pente contendo grupos carboxila e tendo grupos perfluoroalquila, em particular um copolímero que compreenda, como monômeros M1, pelo menos um éster de ácido acrílico ou de ácido metacrílico com um álcool de fórmulas Ia, Ib ou Ic, em particular com um
20 álcool de fórmula Ia e, como monômeros M2, pelo menos um ácido mono ou dicarboxílico monoetilenicamente insaturado, p. ex., ácido acrílico ou ácido metacrílico e, se apropriado um ou mais monômeros M2 diferindo deles, é usado para a produção do revestimento, junto com um agente de reticulação. Agentes de reticulação adequados são, em particular, agentes de reticulação
25 contendo grupos OH e especialmente agentes de reticulação contendo grupos N-metilol.

Os revestimentos são produzidos de uma maneira por si conhecida, aplicando-se um material de revestimento líquido, que compreende os constituintes formadores de revestimento, nas paredes internas

do recipiente e então solidificando-se o revestimento assim obtido, por exemplo, por secagem e/ou realizando-se uma reação de reticulação (cura).

O revestimento de organofluoro polimérico de acordo com a presente invenção pode ser aplicado de uma maneira por si conhecida
5 naquelas paredes internas dos recipientes que são para ser revestidos, por exemplo, por pulverização, pincelamento, revestimento por rolo, imersão e similares.

De acordo com uma primeira forma de realização, polímeros que têm grupos perfluoroalquila, p. ex., polímeros em forma de pente, na
10 forma de um material de revestimento líquido, por exemplo, de uma fusão destes polímeros, de uma solução diluída ou de uma dispersão destes polímeros em um dispersante ou solvente líquido adequado, são aplicados na quantidade desejada às superfícies internas do recipiente, que são para ser
15 revestidas. Na solidificação ou na secagem do material de revestimento líquido, uma camada do polímero de organofluoro que tem os desejados grupos perfluoroalquila em sua superfície, é então obtida.

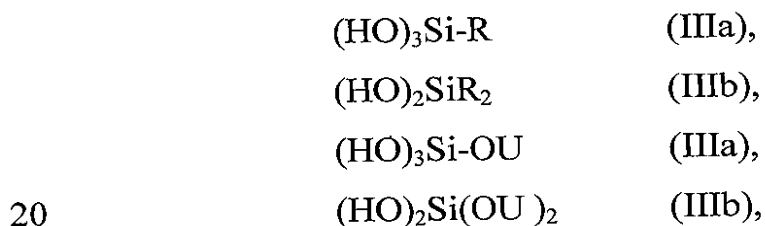
De acordo com uma segunda forma de realização preferida da invenção, uma composição de revestimento líquida é aplicada às paredes
internas dos recipientes plásticos, composição de revestimento esta
20 compreendendo pelo menos um polímero reticulável, que tem grupos perfluoroalquila e pelo menos um agente de reticulação que reage com o em peso e, especialmente, de 40 a 60% em peso, com base na quantidade polímero reticulável contendo grupos perfluoro com formação de ligação e, assim, forma um revestimento polimérico, reticulado sobre a superfície
25 interna das paredes do recipiente. A reticulação pode ser induzida fotoquímica ou termicamente.

Alternativamente, é possível adotar um procedimento em que substâncias polimerizáveis, de baixo peso molecular, isto é monômeros ou oligômeros, que têm grupos perfluoroalquila, são aplicadas na forma de um

material de revestimento líquido nas paredes internas do recipiente que tem que ser revestida e uma polimerização dos constituintes de baixo peso molecular é então realizada de uma maneira por si conhecida, por exemplo, fotoquímica ou termicamente ou por adição de agentes de condensação. Aqui também um revestimento de organofluoro polimérico reticulado, que tem os desejados grupos perfluoroalquila em sua superfície, forma-se sobre as paredes internas dos recipientes plásticos.

Exemplos de substâncias de baixo peso molecular polimerizáveis adequadas são compostos etilenicamente insaturados, que têm pelo menos um grupo perfluoroalquila, por exemplo, os ésteres e amidas acima mencionados de ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados com os álcoois Ia, Ib ou Ic ou com as amidas IIa, IIb, IIc ou IId.

Outros exemplos de substâncias de baixo peso molecular polimerizáveis são siloxanos e oligômeros de siloxano que têm grupos OH ligados-Si livres e grupos perfluoroalquila, por exemplo, compostos de fórmulas IIIa a IIId, misturas deles e seus oligômeros:



em que R is um radical tendo pelo menos um grupo perfluoroalquila, por exemplo, um radical de fórmulas a, b, c, e ou f.

Nesta terceira forma de realização, o material de revestimento pode, se apropriado, também compreender compostos reativos que não têm grupos organofluoro, chamados diluentes reativos, mas que reagem com as substâncias de organofluoro de baixo peso molecular com formação de ligação sob condições de reticulação. No caso de compostos de organofluoro etilenicamente insaturados, estes são, por exemplo, chamados diluentes reativos, isto é, compostos de baixo peso molecular mono ou

polietilenicamente insaturados, sem grupos perfluoroalquila. No caso de siloxanos, estes são, por exemplo, alquil siloxanos, por exemplo, tetra-C₁-C₄-alcóxi silanos, tais como tetraetoxissilano, tri-C₁-C₄-alcóxi-C₁-C₂₀-alquil silanos, tais como trietoxietilsilano, trietoxioctilsilano ou trietóxi-octadecilsilano, ou di(C₁-C₄-alcóxi)-di(C₁-C₂₀ alquil) silanos, tais como dimetildietóxi-silano e similares.

Com respeito às pequenas espessuras de camada desejadas, provou-se vantajoso no caso de todas três formas de realização utilizar uma solução ou dispersão diluída dos constituintes formadores de revestimento como material de revestimento. A concentração de constituintes formadores de revestimento destas soluções ou dispersões é, como regra, na faixa de 0,5 a 30% em peso, freqüentemente na faixa de 1 a 25% em peso, preferivelmente em particular na faixa de 1 a 10% em peso, particularmente preferível na faixa de 2 a 6% em peso.

Diluentes adequados podem ser aquosos ou não-aquosos. Exemplos de diluentes adequados são

- água e misturas de água com solventes, que são miscíveis com água, por exemplo, com C₁-C₄ alcanóis, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol ou terc-butanol, dióis tendo 2 a 6 átomos de carbono, tais como glicol, propanodiol, butil glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, e além disso glicerol, acetonitrila, amidas e lactamas, tais como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, lactonas tais como butirólactona, cetonas tendo 3 ou 4 átomos de carbono, tais como acetona;

- álcoois, p. ex. C₁-C₄-alcanóis, dióis tendo 2 a 6 átomos de carbono e glicerol;

- haloidrocarbonetos, em particular fluoroidrocarbonetos e chlorofluoroidrocarbonetos e suas misturas com hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos;

- ésteres ácidos carboxílicos alifáticos, tendo 1 a 6 átomos de carbono com C₁-C₄-alcanóis ou C₂-C₆-alcano dióis, tais como etil acetato, etil propionato, etil butirato ou hidroxietil acetato;

5 - cetonas, tais como acetona, metil etil cetona, ciclohexanona e similares;

- éteres, tais como dietil éter, diisopropil éter, metil terc-butil éter, metildiglicol, butildiglicol e similares.

Solventes e diluentes preferidos, além de água, são solventes que são miscíveis com água e misturas destes solventes com água. Miscíveis
10 com água é preferivelmente entendido como significando aqueles solventes que podem ser homogeneamente misturados com água a 20 °C em uma quantidade de pelo menos 100 ml/l.

Se apropriado, pode ser necessário, após aplicação do material de revestimento de organofluór, realizar a cura/reticulação dos constituintes
15 de revestimento aplicados. Dependendo dos materiais de partida escolhidos, a cura/reticulação pode ser efetuada fotoquimicamente, isto é, por exposição a radiação de alta energia, tal como luz UV ou feixes eletrônicos, ou termicamente, isto é, pela aplicação de temperatura elevada, p. ex., temperaturas na faixa de 40 a 200 °C, em particular de 60 a 120 °C.
20 Naturalmente, as condições escolhidas são aquelas sob as quais o material plástico dos recipientes não é destruído ou atacado. No caso de reticulação fotoquímica, podem ser adicionados fotoiniciadores ao material de revestimento. No caso de cura termicamente induzida, catalisadores que catalisam a reação de reticulação, p. ex., ácidos de Brönstedt ou Lewis, são
25 freqüentemente adicionados. No caso de revestimentos baseados em siloxano, a reticulação é realizada como regra simplesmente sob a ação de umidade atmosférica em temperatura ambiente.

De acordo com a invenção, os recipientes são aqueles compreendendo materiais plásticos, isto é, a parte predominante do recipiente,

em particular as paredes do recipiente que entram em contato com a
formulação de substância ativa são formadas de materiais plásticos. Além dos
materiais plásticos, o recipiente pode também compreender outros materiais,
tais como metais, por exemplo, composições compreendendo metal para
5 melhorar a estabilidade dimensional e/ou para proteção de avaria, por
exemplo, composições para reforçar as bordas, composições para reforçar o
recipiente na região de orifícios para enchimento e/ou esvaziamento do
recipiente e aparelhos de transporte que são conectados ao recipiente, e meios
de fechamento, por exemplo, tampas ou fechos de parafuso compreendendo
10 metal. Os recipientes de acordo com a presente invenção que compreendem
materiais plásticos incluem aqueles recipientes compreendendo materiais
plásticos que são destinados como recipientes internos para inserção dentro de
um recipiente metálico.

Dependendo do projeto, os recipientes de acordo com a
15 presente invenção podem ser dimensionalmente estáveis ou flexíveis. Neste
contexto, dimensionalmente estáveis significa que o recipiente muda seu
formato somente ligeiramente durante o enchimento ou sob carga mecânica e
substancial ou completamente retém seu formato original no estado vazio ou
livre de carga.

20 Recipientes flexíveis por outro lado são aqueles recipientes
cujo formato é determinado pela quantidade de conteúdo ou por um recipiente
externo dentro do qual eles são encaixados. Em particular, a presente
invenção refere-se ao uso de recipientes dimensionalmente estáveis,
compreendendo materiais plásticos e, em particular, aqueles recipientes
25 dimensionalmente estáveis que são substancial ou exclusivamente compostos
de materiais plásticos.

Recipientes dimensionalmente estáveis típicos são vasilhas,
garrafas, barris, baldes, tambores e similares.

Exemplos de recipientes flexíveis são sacos de folha metálica,

tubos, sacos, incluindo sacos de válvula, sacos de fundos cruzados, sacos planos, revestimentos internos, sacos grandes e similares.

Os recipientes acima mencionados têm como regra pelo menos um ou dois orifícios para encher o recipiente e/ou para remover a formulação de substância ativa. Como regra, estes orifícios são providos com meios de fechamento convencionais, tais como tampas de atarraxar, tampões, tampas coroa, torneiras, acoplamentos secos e similares. O tamanho dos recipientes pode variar em largas faixas e seu volume interno é freqüentemente na faixa de 0,01 a 1000 l, dependendo do tipo de recipiente. Em particular, recipientes tendo volumes internos na faixa de 0,1 a 100 l e especialmente na faixa de 0,5 a 50 l são usados. Estes recipientes são freqüentemente na forma de vasilhas, tambores, sacos grandes ou revestimentos internos.

A invenção refere-se a recipientes compreendendo materiais plásticos, isto é, os materiais de parede dos recipientes que entram em contato com a composição de substância ativa consistem de um material plástico costumeiro na construção de recipiente. Exemplos de materiais plásticos típicos são polietileno, em particular polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno, incluindo polipropileno sindiotático, atático e isotático, tereftalato de polietileno e, além disso, co-extrudados de polietileno ou polipropileno com poliamidas, co-extrudados de polietileno ou polipropileno com copolímeros de etileno, tais como copolímeros de etileno vinil acetato, copolímeros de etileno-vinil álcool, co-extrudados de polietileno ou polipropileno com tereftalato de polietileno, poliácridonitrila, estireno-acridonitrila e similares. Materiais de parede de recipiente preferidos são em particular co-extrudados de polietileno, polipropileno e polietileno, p. ex., co-extrudados de etileno copoliâmica ou com copolímeros de etileno, tais como etileno-vinil álcool, o polietileno preferivelmente formando o lado externo dos recipientes.

A espessura das paredes do recipiente depende, naturalmente

do tamanho ou do volume interno dos recipientes e é tipicamente na faixa de 0,1 a 10 mm e em particular na faixa de 0,5 a 5 mm (média, exceto para aquelas áreas em que orifícios ou meios para transportar os recipientes, tais como alças, estão presentes).

5 Os recipientes de acordo com a presente invenção são particularmente adequados para conter formulações de substância ativa, tais como concentrados de suspensão aquosa (WSC), emulsões aquosas (EW), concentrados solúveis em água (WL), suspoemulsões aquosas (SEC) e para
10 formulações de substância ativa que diferem delas e são dispersáveis ou emulsificáveis em água, por exemplo, concentrados de suspensão não-aquosos (SC), concentrados emulsificáveis (EC), concentrados dispersáveis contendo solvente (DC), concentrados de suspensão de óleo, concentrados solúveis em água (SL), grânulos dispersáveis em água (WG) e grânulos solúveis em água (SG), pós dispersáveis em água (WP) e pós solúveis em
15 água (SP). Eles são adequados em particular para conter formulações líquidas e especialmente formulações aquosas líquidas.

Não há restrições referentes ao tipo de substâncias ativas. As formulações de substância ativa podem ser formulações de herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, reguladores do crescimento,
20 bactericidas e outras formulações como tipicamente usadas na proteção de safra, incluindo tratamento de semente e em proteção de material, por exemplo, na proteção de madeira, mas também para controle preventivo de organismos parasíticos, que infestam animais de sangue quente.

Tipicamente, as substâncias ativas são compostos orgânicos
25 que tipicamente têm um peso molecular na faixa de 150 a 1000 dalton e, em particular, substâncias ativas que são insolúveis ou têm somente solubilidade limitada em água e, tipicamente, têm solubilidade em água menor do que 10 g/l, em particular menos do que 1 g/l (a 25 °C e 1 bar).

As formulações destinadas a serem contidas nos recipientes de

acordo com a presente invenção compreendem, como regra, a substância ou substâncias ativas em quantidade total de 1 a 90% em peso, freqüentemente de 5 a 80% em peso, em particular de 10 a 70% em peso e, especialmente, de 20 a 60% em peso, com base no peso total da formulação. Além disso, as
5 formulações também compreendem como regra uma substância tensoativa, em particular tensoativos aniônicos e/ou não-iônicos, incluindo adjuvantes de aumento da atividade, tipicamente em uma quantidade total de 0,5 a 60% em peso, se apropriado aditivos de formulação convencionais, tais como antiespumantes, anticongelamento, espessantes, biocidas em uma quantidade
10 total de até 10% em peso e pelo menos uma substância (veículo) portadora sólida, em uma quantidade de tipicamente 15 a 75% em peso, com base em cada caso no peso total da formulação. Nas formulações aquosas, a substância portadora tipicamente compreende água, se apropriado como uma mistura com um ou mais solventes orgânicos.

15 Os recipientes de acordo com a presente invenção são adequados em particular para conter formulações de substância ativa, tais como concentrações de suspensão aquosos, suspoemulsões aquosas e emulsões aquosas, porém também soluções de substância ativa aquosas. Tais formulações compreendem água como um veículo e, se apropriado, solventes
20 orgânicos, tais como alcanóis e alcanodióis e, se apropriado, os outros constituintes acima mencionados, tais como substâncias tensoativas, incluindo adjuvantes e aditivos de formulação.

Os recipientes de acordo com a presente invenção são também particularmente adequados para conter formulações de substância ativa, que
25 compreendem um solvente hidrofóbico orgânico, isto é, aqueles que são imiscíveis em ou têm somente miscibilidade limitada com água (como regra, < 50 g/l a 25 °C e 1 bar), por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, C₁-C₁₀ alquil ésteres de ácido graxo, em particular metil ésteres, N-C₄-C₁₀-alquilpirrolidonas ou misturas deles, em uma quantidade de pelo

menos 1% em peso, p. ex., de 1 a 90% em peso, em particular de 5 a 80% em peso. Os exemplos de tais formulações incluem em particular concentrados emulsificáveis ou dispersáveis em água, isto é, concentrados não-aquosos, cujo veículo líquido substancialmente compreende solventes orgânicos e nenhuma água ou somente pequenas quantidades (isto é, $\leq 1\%$ em peso, com base na formulação) de água, porém também formulações aquosas tais como suspoemulsões ou emulsões que, além de água, também compreendem um solvente orgânico hidrofóbico, tipicamente em uma quantidade de 1 a 50% em peso.

10 Uma vantagem particular dos recipientes de acordo com a presente invenção é que as formulações de substância ativa, em particular as formulações de substância ativa aquosa, não apresentam adesão ou somente pouca adesão às paredes do recipiente, e a possibilidade de esvaziamento substancial ou completo é portanto assegurada. Além disso, quantidades residuais destas formulações de substância ativa que permanecem no recipiente podem ser muito substancial ou completamente removidas do recipiente de uma maneira simples pela lavagem com água, sem significativas quantidades residuais da formulação ou água de lavagem permanecendo aderindo às paredes do recipiente.

20 Os recipientes de acordo com a presente invenção são também adequados em particular para conter formulações de substância ativa, que compreendem pelo menos um solvente orgânico, não-polar, por exemplo, em uma quantidade de pelo menos 1% em volume, em particular pelo menos 5% em volume. No caso destas composições de substância ativa, os revestimentos de acordo com a invenção particularmente evitam eficazmente a penetração do solvente através das paredes do recipiente e penetração de constituintes orgânicos nas paredes do recipiente.

25 Os recipientes de acordo com a presente invenção são, portanto, adequados em particular para a conservação de formulações de

substância ativa. Aqui, a expressão conservação compreende tanto a armazenagem como o transporte dos recipientes enchidos com as formulações de substância ativa.

Os seguintes exemplos são destinados a ilustrar a invenção, porém sem limitá-la.

Materiais de partida:

Polímero em forma de pente P1: copolímero aleatório de ácido metacrílico e um metacrilato de perfluoroalquila M1 de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_6\text{F}$, tendo uma relação em peso de ácido metacrílico para M1 de 1:9 e um peso molecular médio numérico de 3000 g/mol (cromatografia de permeação em gel).

Resina de melamina-formaldeído: condensado de melamina-formaldeído modificado por metanol, tendo uma relação molar de melamina:formaldeído de 1:5:3

Exemplos

Exemplo 1: Produção de um recipiente de polietileno de acordo com a presente invenção

1.1 Preparação de um material de revestimento

100 g de uma dispersão aquosa de um polímero em forma de pente P1, tendo grupos carboxila e grupos perfluoroalquila, que têm um teor de sólidos de 10% em peso, foram misturados com 100 g de uma solução aquosa com a concentração 10% em peso de uma resina de melamina/formaldeído com agitação. 0,2 g de cloreto de amônio foram adicionados e a agitação foi realizada por 10 minutos a 20°C.

1.2 Produção de um recipiente

100 g do material de revestimento de 1:1 foram introduzidos em um frasco de polietileno (volume 1 l). O frasco foi fechado e então agitado vigorosamente por 1 minuto, de modo que a solução de revestimento fosse uniformemente distribuída sobre a parede interna do frasco. Em seguida, o

frasco foi aberto e o conteúdo foi vertido para fora e o material de revestimento foi permitido gotejar para fora completamente segurando-se o frasco com o orifício faceando para baixo. Em seguida, o frasco foi secado soprando-se para dentro ar e o frasco foi então aquecido a 110 °C por 20 minutos em um forno de circulação completa.

Exemplo 2: Produção de um recipiente de um co-extrudado de polietileno/poliamida

De uma maneira análoga ao exemplo 1, a superfície interna de um frasco de plástico, compreendendo um co-extrudado de polietileno/poliamida, tendo uma parede interna de poliamida, foi revestida usando-se 100 g do material de revestimento de 1.1.

Exemplo 3: Produção de um recipiente de polietileno de acordo com a presente invenção

3.1. Preparação de um material de revestimento

5 g de sílica pirogênica, repelente a água, tendo uma área de superfície BET de 225 m²/g (determinada de acordo com DIN 66131, tratada na superfície com grupos trimetilsilila) foram dispersos em 70 g de isopropanol com agitação. Uma solução de 20 g do polímero em forma de pente P1 em 56 g de água e 24 g de isopropanol foi adicionada. Uma solução de 20 g da resina de melamina/formaldeído em 50 g de água e 24 g de isopropanol foi adicionada a esta solução. 0,2 g de cloreto de amônio foram adicionados e a agitação foi realizada por 10 minutos a 20 °C.

3.2. Produção do recipiente

De uma maneira análoga ao exemplo 1.2, um frasco de polietileno, tendo um volume interno de 1 l, foi revestido usando-se 100 g do material de revestimento de 3.1. ___

Exemplo 4: Produção de um recipiente de um co-extrudado de polietileno/poliamida

De uma maneira análoga ao exemplo 1, um frasco plástico

compreendendo um co-extrudado de polietileno/poliamida, tendo paredes internas de poliamida, foi revestido usando-se 100 g do material de revestimento de 3.1.

5 Os revestimentos plásticos dos exemplos 1 a 4, revestidos de acordo com a presente invenção, foram trazidos em contato com um concentrado de suspensão aquoso livre de solvente, comercialmente disponível, de cloridazon, tendo uma teor de substância ativa de cerca de 37% em peso e um conteúdo de cerca de 4,5% em peso de substâncias tensoativas e pequenas quantidades de aditivos de formulação convencionais. Os
10 recipientes foram então esvaziados e foram suspensos com a cabeça para baixo por um aparelho pesador registrador, para determinar o comportamento de esvaziamento. Os recipientes revestidos de acordo com a invenção esvaziaram mais rápida e completamente do que os recipientes não revestidos.

No caso do recipiente do exemplo 4, a quantidade residual
15 permanecendo no recipiente após esvaziamento foi de 0,54% em peso, com base na quantidade requerida para completamente encher o recipiente. Após lavar com água, a quantidade aderente de água era de cerca de 0,25% em peso. Enquanto vertendo para fora, ficou claramente evidente como a película de formulação desprende-se da parede do vaso, enquanto que as paredes
20 internas dos frascos não revestidos estavam completamente umedecidas pela película líquida durante a vertedura para fora.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de recipientes de materiais plásticos, cujas paredes internas são providas com um revestimento de organoflúor polimérico, que tem uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície, dito uso caracterizado pelo fato de ser para formulações de substância ativa para proteção de safra ou proteção de materiais.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os grupos perfluoroalquila serem responsáveis por de 1 a 50 % em peso do revestimento.

3. Uso de acordo com uma ou outra das reivindicações precedentes, dito uso caracterizado pelo fato de os grupos perfluoroalquila terem 4 a 10 átomos de carbono.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, dito uso caracterizado pelo fato de o revestimento ter uma aspereza de superfície de não mais do que 0,2 μm .

5. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, dito uso caracterizado pelo fato de a espessura da camada do revestimento sendo na faixa de 0,01 a 500 μm .

6. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o revestimento compreende pelo menos um polímero em forma de pente, cujas cadeias laterais têm grupos perfluoroalquila.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, dito uso caracterizado pelo fato de o polímero em forma de pente ser composto de monômeros etilenicamente insaturados M, compreendendo

i) pelo menos um primeiro monômero monoetilenicamente insaturado M1, que tem pelo menos um grupo perfluoroalquila e

ii) pelo menos um segundo monômero monoetilenicamente insaturado M2, que não tem grupo perfluoroalquila.

8. Uso de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de o revestimento ser composto de pelo menos um polímero em forma de pente reticulável e pelo menos um agente de reticulação.

5 9. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de o material de parede dos recipientes serem selecionados de polietileno, polipropileno, polietileno tereftalato, co-extrudados de polietileno ou polipropileno com um polímero selecionado de poliamidas, copolímeros de etileno e polietileno tereftalato.

10 10. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser um recipiente dimensionalmente estável.

15 11. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a formulação de substância ativa é selecionada de formulações de substância ativa aquosas e formulações de substância ativa dispersiva em água ou emulsificável em água.

12. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, dito uso caracterizado pelo fato de a formulação de substância ativa compreender pelo menos um solvente orgânico, não-polar, em uma quantidade de pelo menos 1 % em volume.

20 13. Recipiente de material plástico, caracterizado pelo fato de suas paredes internas serem providas com um revestimento de organoflúor polimérico, que tem uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície, em que o revestimento compreende pelo menos um polímero em forma de pente, cujas cadeias laterais têm grupos perfluoroalquila, e o
25 polímero em forma de pente sendo composto de monômeros etilenicamente insaturado M, compreendendo

i) pelo menos um primeiro monômero monoetilenicamente insaturado M1, que tem pelo menos um grupo perfluoroalquila e

ii) pelo menos um segundo monômero monoetilenicamente

insaturado M2, que não tem grupo perfluoroalquila.

14. Processo para conservação de formulações de substância ativa para proteção de safra, dito método caracterizado pelo fato de a formulação de substância ativa a ser conservada sendo introduzida em um recipiente, que é selecionado de recipientes compreendendo materiais plásticos, cujas paredes internas são providas com um revestimento organoflúor polimérico que tem uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície.

RESUMO

“USO DE RECIPIENTES DE MATERIAIS PLÁSTICOS, RECIPIENTE DE MATERIAL PLÁSTICO, E, PROCESSO PARA CONSERVAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SUBSTÂNCIA ATIVA PARA PROTEÇÃO DE SAFRA”

5

A presente invenção refere-se ao uso de recipientes feitos de materiais plásticos, cujas paredes internas foram providas com um revestimento de organofluoro polimérico, com uma multiplicidade de grupos perfluoroalquila em sua superfície, para formulações de composto ativo para proteção de safra ou a proteção de materiais.

10