



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112012004563-6 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/09/2010**

**(45) Data de Concessão: 16/04/2019**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO INSETICIDA PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES COMPREENDENDO DIAMIDA ANTRANÍLICA E COPOLÍMERO EM BLOCO DE ÓXIDO DE ETILENO-ÓXIDO DE PROPILENO NÃO IÔNICO

**(51) Int.Cl.:** A01N 25/00; A01N 43/56; A01N 25/24; A01N 25/30; A01P 7/04.

**(52) CPC:** A01N 25/00; A01N 43/56; A01N 25/24; A01N 25/30.

**(30) Prioridade Unionista:** 04/09/2009 US 61/239,909.

**(73) Titular(es):** FMC CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** WILSON TAM.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2010047802 de 03/09/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/028996 de 10/03/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/02/2012

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO INSETICIDA, COMPOSIÇÃO LÍQUIDA E MÉTODO PARA PROTEGER UM PROPÁGULO GEOTRÓPICO A presente invenção refere-se a uma composição inseticida que compreende, em peso, com base no peso total da composição: (a) de cerca de 9 a cerca de 91% de um ou mais inseticidas de diamida antranílica; e (b) de cerca de 9 a cerca de 91 % de um componente de copolímero em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno não iônico que tem uma solubilidade de água de pelo menos cerca de 5% em peso a 20 °C, um valor de equilíbrio hidrofílico-lipofílico de pelo menos cerca de 5 e um peso molecular médio na faixa de cerca de 1.500 a cerca de 20.000 daltons; em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é de cerca de 1:10 a cerca de 10:1 em peso. Também é descrito um propágulo geotrópico revestido com uma quantidade eficaz como inseticida da composição descrita anteriormente. É adicionalmente descrita uma composição líquida que consiste em cerca de 5 a 80% em peso da composição descrita anteriormente e cerca de 20 a 95% em peso de um veículo líquido aquoso volátil, e um método para proteger um propágulo geotrópico e uma planta derivada a partir do mesmo de uma praga de inseto fitófago,(...).

**“COMPOSIÇÃO INSETICIDA PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES  
COMPREENDENDO DIAMIDA ANTRANÍLICA E COPOLÍMERO EM BLOCO  
DE ÓXIDO DE ETILENO-ÓXIDO DE PROPILENO NÃO IÔNICO”**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção refere-se a composições que compreendem inseticidas de diamida antranílica e copolímeros em bloco de óxido de propileno-óxido de etileno não iônicos. A presente invenção também se refere a propágulos geotrópicos revestidos com tais composições e a proteger propágulos e plantas derivadas de pragas de insetos fitófagos através do contato de propágulos com essas composições.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Os danos de pragas de insetos fitófagos em propágulos geotrópicos como sementes, rizomas, tubérculos, bulbos ou cormos, e plantas derivadas dos mesmos causa perdas econômicas significativas.

[003] Diamidas antranílicas, alternativamente denominadas antranilamidas, são uma classe recém-reveladas de inseticidas que tem atividade contra inúmeras pragas de insetos de importância econômica. A publicação PCT nº WO 03/024222 divulga um tratamento com diamidas antranílicas que é útil para proteger propágulos de pragas invertebradas fitófagas. Ademais, devido à habilidade de diamidas antranílicas em translocar dentro de plantas, não apenas os propágulos, como também novo crescimento que se desenvolve a partir dos propágulos pode ser protegido.

[004] Embora as diamidas antranílicas tenham propriedades que as tornem adequadas para proteger propágulos e desenvolver crescimento, atingir absorção suficiente de diamidas antranílicas no propágulo e desenvolver raízes para causar concentrações eficazes de inseticidas em partes da planta em desenvolvimento para as quais a proteção é desejada pode ser problemático. Embora revestimentos de diamida antranílica em propágulos

sejam expostos à hidratação a partir dos propágulos e cerquem o meio de crescimento da planta (por exemplo, solo), a baixa solubilidade em água de inseticidas de diamida antranílica impede sua mobilização através de hidratação. Também, até que as diamidas antranílicas sejam absorvidas nos propágulos e desenvolvam raízes, as mesmas são vulneráveis a absorção e dissipação através do meio de crescimento.

[005] Atingir concentrações eficazes como inseticidas de diamidas antranílicas na folhagem ao tratar propágulos exige que maiores quantidades de diamidas antranílicas estejam disponíveis para transporte já que as distâncias dentro da planta aumentam. Como o volume em expansão rápida do tecido de planta em folhagem crescente dilui de modo inerente concentrações de diamida antranílica, absorção de quantidades maiores de diamidas antranílicas são exigidas para a proteção de folhagem, particularmente se a proteção de folhagem para além da primeira dupla sai e durante uma parte substancial da estação de crescimento é desejada.

[006] Consequentemente, há a necessidade por novas composições que promovam a absorção de inseticidas de diamida antranílica em propágulos e desenvolva raízes. Tais composições foram, agora, encontradas.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[007] Um aspecto da presente invenção é uma composição inseticida que compreende em peso com base no peso total da composição:

(a) de cerca de 9 a cerca de 91% de um ou mais inseticidas de diamida antranílica; e

(b) de cerca de 9 a cerca de 91% de um componente de copolímero em bloco de óxido de propileno-óxido de etileno não iônico que tem uma solubilidade em água de pelo menos cerca de 5% em peso a 20°C, um valor de equilíbrio hidrofílico-liofílico de pelo menos cerca de 5 e um peso

molecular médio que varia entre cerca de 1500 a cerca de 20000 dáltons;

sendo que a razão do componente (b) em relação ao componente (a) é de cerca de 1:10 a cerca de 10:1 em peso.

[008] Outro aspecto da presente invenção é um propágulo geotrópico revestido com uma quantidade eficaz como inseticida da composição previamente descrita.

[009] Outro aspecto da presente invenção é uma composição líquida que consiste em cerca de 5 a 80 % em peso da composição previamente descrita e cerca de 20 a 95 % em peso de um veículo líquido aquoso volátil.

[0010] Outro aspecto da presente invenção é um método para proteger um propágulo geotrópico e planta derivados dos mesmos a partir de uma praga de inseto fitófago, sendo que o método compreende revestir o propágulo com uma quantidade eficaz como inseticida da composição líquida previamente descrita e então evaporar o veículo líquido aquoso volátil da composição.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[0011] Conforme usado no presente documento, os termos "compreende," "que compreende," "inclui," "que inclui," "tem," "que tem," "contém", "que contém," "caracterizado por" ou qualquer outra variação dos mesmos, destinam-se a cobrir uma inclusão não exclusiva, sujeita a qualquer limitação explicitamente indicada. Por exemplo, uma composição, mistura, processo ou método que compreende uma lista de elementos não é necessariamente limitada a apenas aqueles elementos, mas pode incluir outros elementos não expressamente listados ou inerentes a tal composição, mistura, processo ou método.

[0012] A frase de transição "que consiste em" geralmente exclui qualquer elemento, etapa, ou ingrediente não especificado. Se em uma

reivindicação, "que consiste em" encerraria a reivindicação à inclusão de materiais além daqueles citados, exceto por impurezas comumente associadas aos mesmos. Entretanto, quando a frase "que consiste em" surge imediatamente após o preâmbulo em uma reivindicação de composição que inclui um próprio componente (por exemplo, ingrediente) definido com o uso das palavras "que compreende", então dito componente pode incluir, também, constituintes não expressamente listados, sujeitos à limitação que a quantidade total de todos os constituintes em dito componente deve estar dentro de quaisquer quantidades delimitantes declaradas para dito componente na composição. Ademais, quando a frase "que consiste em" surge em uma cláusula do corpo da reivindicação, ao invés de seguir imediatamente o preâmbulo, a mesma limita apenas o elemento apresentado naquela cláusula; outros elementos não são excluídos da reivindicação como um todo.

[0013] A frase de transição "que consiste essencialmente em" é usada para definir uma composição, ou método que inclui materiais, etapas, recursos, componentes, ou elementos, em adição àqueles literalmente divulgados, contanto que esses materiais, etapas, recursos, componentes, ou elementos adicionais não afetem materialmente a(s) característica(s) básica(s) e inovadora(s) da invenção reivindicada. O termo "que consiste essencialmente em" ocupa um meio termo entre "que compreende" e "que consiste em".

[0014] Onde os depositantes tiverem definido uma invenção ou uma porção da mesma com um termo em aberto como "que compreende," deve-se entender prontamente que (exceto se declarado o inverso) a descrição deve ser interpretada por também descrever tal uma invenção com o uso dos termos "que consiste essencialmente em" ou "que consiste em."

[0015] Adicionalmente, exceto se expressamente declarado o inverso, "ou" refere-se a um ou inclusivo, e não exclusivo. Por exemplo, uma condição A ou B é satisfeita por qualquer um dos seguintes: A é verdadeiro (ou

presente) e B é falso (ou não presente), A é falso (ou não presente) e B é verdadeiro (ou presente), e ambos A e B são verdadeiros (ou presentes).

[0016] Ademais, os artigos indefinidos "um" e "uma" que precedem um elemento ou componente da invenção destinam-se a serem não restritivos em relação ao número de casos (isto é, ocorrências) do elemento ou componente. Portanto, "um" ou "uma" deve ser lido como incluindo um ou pelo menos um, e a forma singular da palavra do elemento ou componente também inclui o plural exceto se o número for obviamente destinado a ser singular.

[0017] Conforme referido na presente divulgação e reivindicações, o termo "propágulo" significa uma semente ou uma parte de planta regenerável. O termo "parte de planta regenerável" significa uma parte de uma planta que não uma semente a partir da qual uma planta inteira possa crescer ou regenerar quando a parte de planta é colocada meio de crescimento agrícola ou horticultural como solo hidratado, musgo da turfa, areia, vermiculite, perlite, lã de rocha, fibra de vidro, fibra de casca de coco, fibra de feto arbóreo e similares, ou mesmo um meio completamente líquido, como água. O termo "propágulo geotrópico" significa uma semente ou uma parte de planta regenerável obtida a partir da porção de uma planta comumente disposta abaixo da superfície do meio de crescimento. Partes de planta regeneráveis geotrópicas incluem divisões viáveis de rizomas, tubérculos, bulbos e cormos que retêm tecido meristemático, como um olho. Partes de planta regeneráveis, como caules e folhas cortados ou separados derivados da folhagem de uma planta não são geotrópicos e, desse modo, não são considerados propágulos geotrópicos. Conforme referido na presente divulgação e reivindicações, exceto se indicado de outra forma, o termo "semente" refere-se especificamente a uma semente ou sementes não germinadas. O termo "folhagem" refere-se a partes de uma planta expostas acima do chão. Portanto, folhagem inclui folhas, caules, galhos, flores, frutas e

brotos.

[0018] No contexto da presente divulgação e reivindicações, a proteção de uma semente ou planta crescida a partir da mesma de uma praga de inseto fitófago significa proteção da semente ou planta de lesões ou danos potencialmente causados pela praga de inseto. Essa proteção é alcançada através do controle da praga de inseto. O controle de uma praga de inseto pode incluir exterminar a praga de inseto, interferir em seu crescimento, desenvolvimento ou reprodução, e/ou inibir sua alimentação. Na presente divulgação e reivindicações os termos "inseticida" e "como um inseticida" referem-se a qualquer forma de controle de insetos.

[0019] Os termos "concentrado de suspensão" e "composição de concentrado de suspensão" referem-se a composições que compreendem partículas sólidas finamente divididas de um ingrediente ativo disperso em uma fase líquida contínua. Ditas partículas retêm identidade e podem ser fisicamente separadas da fase líquida contínua. A viscosidade da fase líquida contínua pode variar de baixa para alta, e pode ser realmente tão alta de modo a fazer com que a composição de concentrado de suspensão tenha uma consistência similar a gel ou similar a pasta.

[0020] O termo "tamanho de partícula" refere-se ao diâmetro esférico equivalente de uma partícula, isto é, o diâmetro de uma esfera que encerra o mesmo volume que a partícula. "Tamanho de partícula médio" é o tamanho de partícula que corresponde à metade das partículas que são maiores do que o tamanho de partícula médio e metade que é menor. Com referência à distribuição do tamanho de partícula, porcentagens de partículas são também em uma base de volume (por exemplo, "pelo menos 95% das partículas são menores do que cerca de 10 microns" significa que pelo menos 95% do volume agregado de partículas consiste em partículas que tem diâmetro esférico equivalente a menor do que cerca de 10 microns). Os

princípios de análise de tamanho de partícula são bem conhecidos por aqueles versados na técnica; para um sumário fornecido em um artigo técnico, consulte A. Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis" (documento MRK034 publicado por Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, Reino Unido). As distribuições de volume de partículas em pós podem ser convenientemente mensuradas por tais tecnologias como Dispersão de Luz Laser de Baixo Ângulo (também conhecido como LALLS e Difração à Laser), que depende do fato de que o ângulo de difração seja inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

[0021] Nas enumerações do presente documento, o termo "alquila" usado tanto sozinho ou em palavras compostas como "haloalquila" ou "fluoroalquila" inclui alquila de cadeia normal ou ramificada, como metila, etila, n-propila, i-propila, ou os diferentes isômeros de butila. "Alcóxi" inclui, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propilóxi, isopropilóxi e os diferentes isômeros de butóxi. O termo "halogênio", tanto sozinho ou em palavras compostas como "haloalquila", inclui flúor, cloro, bromo ou iodo. Adicionalmente, quando usado em palavras compostas como "haloalquila" ou "haloalcóxi", dita alquila pode ser parcialmente ou totalmente substituída por átomos de halogênio, que podem ser iguais ou diferentes. Exemplos de "haloalquila" incluem  $CF_3$ ,  $CH_2Cl$ ,  $CH_2CF_3$  e  $CCl_2CF_3$ . Os termos "haloalcóxi", e similares, são definidos de modo análogo ao termo "haloalquila". Exemplos de "haloalcóxi" incluem  $OCF_3$ ,  $OCH_2Cl$ ,  $OCH_2CH_2CHF_2$  e  $OCH_2CF_3$ .

[0022] O número total de átomos de carbono em um grupo substituinte é indicado através do prefixo "C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>" em que i e j são números de 1 a 4. Por exemplo, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> designa metila através de butila, que inclui os diversos isômeros.

[0023] Na presente divulgação e reivindicações, "EO/PO" é uma abreviação para "óxido de etileno-óxido de propileno". Nas faixas de

porcentagem, se o sinal de porcentagem "%" é mostrado após apenas o segundo número que delimita uma faixa, o mesmo refere-se a ambos os números que delimitam a faixa. Por exemplo, "desde cerca de 9 a cerca de 91%" significa "desde cerca de 9% a cerca de 91%".

[0024] Realizações da presente invenção incluem:

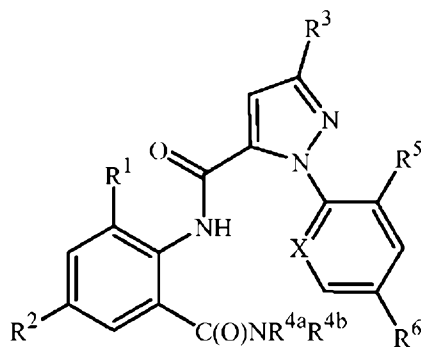
Realização 1. A composição inseticida descrita na Descrição Resumida da Invenção que compreende em peso com base no peso total da composição:

(a) de cerca de 9 a cerca de 91% de um ou mais inseticidas de diamida antranílica; e

(b) de cerca de 9 a cerca de 91% de um de um componente de copolímero em bloco óxido de etileno-óxido de propileno não iônico (EO/PO) que tem uma solubilidade em água de pelo menos cerca de 5% em peso a 20°C, um valor de equilíbrio hidrofílico-lifílico de pelo menos cerca de 5 e um peso molecular médio que varia entre cerca de 1500 a cerca de 20000 dáltons;

sendo que a razão do componente (b) para o componente (a) é cerca de 1:10 a cerca de 10:1 em peso.

Realização 2. A composição da Realização 1, em que o componente (a) (isto é, um ou mais inseticidas de diamida antranílica) compreende pelo menos um composto selecionado a partir de diamidas antranílicas da Fórmula 1, *N*-óxidos, e sais dos mesmos,



em que

X é N, CF, CCl, CBr ou Cl;

R<sup>1</sup> é CH<sub>3</sub>, Cl, Br ou F;

R<sup>2</sup> é H, F, Cl, Br ou -CN;

R<sup>3</sup> é F, Cl, Br, haloalquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou haloalcóxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>4a</sup> é H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetila ou 1-ciclopropiletila;

R<sup>4b</sup> é H ou CH<sub>3</sub>;

R<sup>5</sup> é H, F, Cl ou Br; e

R<sup>6</sup> é H, F, Cl ou Br.

Realização 3. A composição da Realização 2, em que o componente (a) é selecionado a partir de diamidas antranílicas da Fórmula 1, *N*-óxidos, e sais dos mesmos.

Realização 3a. A composição da Realização 3, em que o componente (a) é selecionado a partir de diamidas antranílicas da Fórmula 1 e sais dos mesmos.

Realização 4. A composição da Realização 3a, em que o componente (a) é selecionado a partir de diamidas antranílicas da Fórmula 1.

Realização 5. A composição de qualquer uma das Realizações 2 a 4, sendo que X é

N; R<sup>1</sup> é CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> é Cl ou -CN; R<sup>3</sup> é Cl, Br ou CF<sub>3</sub>; R<sup>4a</sup> é alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>4b</sup> é H; R<sup>5</sup> é Cl; e R<sup>6</sup> é H.

Realização 6. A composição da Realização 5, em que R<sup>4a</sup> é CH<sub>3</sub> ou CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Realização 7. A composição da Realização 6 sendo que R<sup>3</sup> é Br; e R<sup>4a</sup> é CH<sub>3</sub>

(isto é o composto da Fórmula 1 é clorantraniliprol ou ciantraniliprol, ou opcionalmente um *N*-óxido ou sal dos mesmos).

Realização 7a. A composição (inseticida) descrita na Descrição

Resumida da Invenção ou Realização 1 sendo que o componente (a) (isto é o um ou mais inseticidas de diamida antranílica) compreende clorantraniliprol, ciantraniliprol ou uma mistura dos mesmos.

Realização 8. A composição da Realização 7, em que R<sup>2</sup> é Cl (isto é o composto da Fórmula 1 é clorantraniliprol, ou opcionalmente um N-óxido ou sal dos mesmos).

Realização 8a. A composição (inseticida) descrita na Descrição Resumida da Invenção ou Realização 1, em que o componente (a) compreende clorantraniliprol.

Realização 9. A composição da Realização 7, em que R<sup>2</sup> é -CN (isto é o composto da Fórmula 1 é ciantraniliprol, ou opcionalmente um N-óxido ou sal dos mesmos).

Realização 9a. A composição (inseticida) descrita na Descrição Resumida da Invenção ou Realização 1, em que o componente (a) compreende ciantraniliprol.

Realização 10. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 9a, sendo que o componente (a) é pelo menos cerca de 10% da composição em peso.

Realização 11. A composição da Realização 10, em que o componente (a) é pelo menos cerca de 20% da composição em peso.

Realização 12. A composição da Realização 11, em que o componente (a) é pelo menos cerca de 30%) da composição em peso.

Realização 13. A composição da Realização 12, em que o componente (a) é pelo menos cerca de 40%) da composição em peso.

Realização 14. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 13, em que o componente (a) não é mais do que cerca de 90% da composição em peso.

Realização 15. A composição da Realização 14, em que o

componente (a) não é mais do que cerca de 80% da composição em peso.

Realização 16. A composição da Realização 15, em que o componente (a) não é mais do que cerca de 70% da composição em peso.

Realização 17. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 16, sendo que não mais do que cerca de 30% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas que tem um tamanho de partícula maior do que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

Realização 18. A composição da Realização 17, sendo que não mais do que cerca de 20% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas que tem um tamanho de partícula maior do que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

Realização 19. A composição da Realização 18, sendo que não mais do que cerca de 10% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas que tem um tamanho de partícula maior do que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

Realização 20. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 19, em que o componente (b) (isto é o componente de copolímero em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno (EO/PO)) tem uma solubilidade em água de pelo menos cerca de 10% a 20°C.

Realização 21. A composição da Realização 20, em que o componente (b) tem uma solubilidade em água de pelo menos cerca de 25% a 20°C.

Realização 22. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 21, em que o componente (b) tem um valor de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de pelo menos cerca de 6.

Realização 23. A composição da Realização 22, em que o componente (b) tem um valor de HLB de pelo menos cerca de 7.

Realização 24. A composição da Realização 23 em que o

componente (b) tem um valor de HLB de pelo menos cerca de 8.

Realização 25. A composição da Realização 24 em que o componente (b) tem um valor de HLB de pelo menos cerca de 10.

Realização 26. A composição da Realização 25 em que o componente (b) tem um valor de HLB de pelo menos cerca de 20.

Realização 27. A composição da Realização 26 em que o componente (b) tem um valor de HLB de pelo menos cerca de 22.

Realização 28. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 27, em que o componente (b) tem um valor de HLB de não mais do que cerca de 40.

Realização 29. A composição da Realização 28, em que o componente (b) tem um valor de HLB de não mais do que cerca de 35.

Realização 30. A composição da Realização 29, em que o componente (b) tem um valor de HLB de não mais do que cerca de 31.

Realização 31. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 26, em que o componente (b) tem um valor de HLB de não mais do que cerca de 20.

Realização 32. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 25 em que o componente (b) tem um valor de HLB de não mais que cerca de 15.

Realização 33. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 32 em que o componente (b) (separado da composição) é uma pasta ou sólido a 20 °C.

Realização 34. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 31 em que o componente (b) (separado da composição) é um sólido a 20 °C.

Realização 35. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 34 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 3.000 daltons.

Realização 36. A composição da Realização 35 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 5.000 daltons.

Realização 37. A composição da Realização 36 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 10.000 daltons.

Realização 38. A composição da Realização 37 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 15.000 daltons.

Realização 39. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 37 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de não mais que cerca de 10.000 daltons.

Realização 40. A composição da Realização 36 em que o componente (b) tem um peso molecular médio de não mais que cerca de 7.000 daltons.

Realização 41. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 40 em que o componente (b) (isto é, o componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico) é ao menos cerca de 10% da composição em peso.

Realização 42. A composição da Realização 41 em que o componente (b) é ao menos cerca de 15% da composição em peso.

Realização 43. A composição da Realização 42 em que o componente (b) é ao menos cerca de 20% da composição em peso.

Realização 44. A composição da Realização 43 em que o componente (b) é ao menos cerca de 25% da composição em peso.

Realização 45. A composição da Realização 44 em que o componente (b) é ao menos cerca de 30% da composição em peso.

Realização 46. A composição da Realização 45 em que o componente (b) é ao menos cerca de 35% da composição em peso.

Realização 47. A composição da Realização 46 em que o componente (b) é ao menos cerca de 40% da composição em peso.

Realização 48. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 47 em que o componente (b) não é mais que cerca de 80% da composição em peso.

Realização 49. A composição da Realização 48 em que o componente (b) não é mais que cerca de 70% da composição em peso.

Realização 50. A composição da Realização 49 em que o componente (b) não é mais que cerca de 60% da composição em peso.

Realização 51. A composição da Realização 50 em que o componente (b) não é mais que cerca de 50% da composição em peso.

Realização 52. A composição da Realização 51 em que o componente (b) não é mais que cerca de 40% da composição em peso.

Realização 53. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 52 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:8 (em peso).

Realização 54. A composição da Realização 53 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:5.

Realização 55. A composição da Realização 54 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:4.

Realização 56. A composição da Realização 55 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:3.

Realização 57. A composição da Realização 56 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:2.

Realização 58. A composição da Realização 57 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:1.

Realização 59. A composição da Realização 58 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 2:1.

Realização 60. A composição da Realização 59 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 3:1.

Realização 61. A composição da Realização 60 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 4:1.

Realização 61a. A composição da Realização 61 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 5:1.

Realização 62. A composição da Realização 61a em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 8:1.

Realização 63. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 58 em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) não é mais que cerca de 1:1.

Realização 64. A composição (inseticida) descrita no Sumário da Invenção ou em qualquer uma das Realizações 1 a 63 em que o componente (b) compreende um ou mais copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos selecionados do grupo que consiste em poloxâmeros, poloxâmeros reversos, poloxaminas e poloxaminas reversas.

Realização 65. A composição da Realização 64 em que o componente (b) compreende um ou mais copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos selecionados do grupo que consiste em poloxâmeros e poloxaminas.

Realização 66. A composição da Realização 64 em que o componente (b) compreende um ou mais copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos selecionados do grupo que consiste em poloxâmeros e poloxâmeros reversos.

Realização 67. A composição de qualquer uma das Realizações 64 a 66 em que o componente (b) compreende um ou mais copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos selecionados de poloxâmeros.

Realização 68. A composição da Realização 67 em que o componente (b) consiste essencialmente em um ou mais poloxâmeros.

Realização 69. A composição da Realização 67 ou 68 em que os poloxâmeros têm uma cadeia de polioxipropileno com um peso molecular médio de ao menos cerca de 900 daltons.

Realização 70. A composição da Realização 69 em que a cadeia de polioxipropileno tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 1.200 daltons.

Realização 71. A composição da Realização 70 em que a cadeia de polioxipropileno tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 1.700 daltons.

Realização 72. A composição da Realização 71 em que a cadeia de polioxipropileno tem um peso molecular médio de ao menos cerca de 2000 daltons.

Realização 73. A composição de qualquer uma das Realizações 67 a 72 em que os poloxâmeros têm uma cadeia de polioxipropileno com um peso molecular médio de não mais que cerca de 4.000 daltons.

Realização 74. A composição da Realização 73 em que a cadeia de polioxipropileno tem um peso molecular médio de não mais que cerca de 3.000 daltons.

Realização 75. A composição da Realização 74 em que a cadeia de polioxipropileno tem um peso molecular médio de não mais que cerca de 2.000 daltons.

Realização 76. A composição de qualquer uma das Realizações 64 a 75 em que os poloxâmeros, poloxaminas, poloxâmeros reversos e poloxaminas reversas têm um teor de polioxietileno de ao menos cerca de 20% em peso.

Realização 77. A composição da Realização 76 em que o teor de polioxietileno é ao menos cerca de 30% em peso.

Realização 78. A composição da Realização 77 em que o teor de

polioxietileno é ao menos cerca de 40% em peso.

Realização 79. A composição da Realização 78 em que o teor de polioxietileno é ao menos cerca de 50% em peso.

Realização 80. A composição da Realização 79 em que o teor de polioxietileno é ao menos cerca de 60% em peso.

Realização 81. A composição da Realização 80 em que o teor de polioxietileno é ao menos cerca de 70% em peso.

Realização 82. A composição de qualquer uma das Realizações 64 a 81 em que os poloxâmeros, poloxaminas, poloxâmeros reversos e poloxaminas reversas têm um teor de polioxietileno de não mais que cerca de 90% em peso.

Realização 83. A composição da Realização 82 em que o teor de polioxietileno não é mais que cerca de 80% em peso.

Realização 84. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 83 que compreende ainda (c) até cerca de 80 a 82% em peso de um ou mais agentes biologicamente ativos outros que inseticidas de diamida antranílica.

Realização 85. A composição da Realização 84 em que o componente (c) (isto é, o um ou mais agentes biologicamente ativos outros que inseticidas de diamida antranílica) é ao menos 0,1 % da composição em peso.

Realização 86. A composição da Realização 85 em que o componente (c) é ao menos 1% da composição em peso.

Realização 87. A composição de qualquer uma das Realizações 84 a 86 em que o componente (c) não é mais que cerca de 60% da composição em peso.

Realização 88. A composição da Realização 87 em que o componente (c) não é mais que cerca de 20% da composição em peso.

Realização 89. A composição de qualquer uma das Realizações 84 a 88 em que o componente (c) compreende ao menos um fungicida ou

inseticida (outro que inseticidas de diamida antranílica).

Realização 90. A composição da Realização 89 em que o componente (c) compreende ao menos um inseticida.

Realização 91. A composição da Realização 89 ou 90 em que o componente (c) compreende ao menos um fungicida.

Realização 91a. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 83 em que a composição não compreende um agente biologicamente ativo outro que o componente (a).

Realização 92. A composição de qualquer uma das Realizações 1 a 91a em que a composição compreende ainda (d) até cerca de 80% em peso de um ou mais ingredientes de formulação inertes outros que copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos.

Realização 93. A composição da Realização 92 em que o componente (d) (isto é, o um ou mais ingredientes de formulação inertes outros que copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos) é ao menos cerca de 0,01% da composição em peso.

Realização 93a. A composição da Realização 93 em que o componente (d) é ao menos cerca de 0,1 % da composição em peso.

Realização 94. A composição de qualquer uma das Realizações 92 a 93 a em que o componente (d) não é mais que cerca de 20% da composição em peso.

Realização 95. A composição de qualquer uma das Realizações 92 a 94 em que o componente (d) compreende ao menos um ingrediente de formulação inerte selecionado do grupo que consiste em adesivos, diluentes líquidos, diluentes sólidos, tensoativos, agentes anticongelantes, conservantes, agentes espessantes e fertilizantes.

Realização 96. O propágulo geotrópico descrito no sumário da Invenção que é revestido com uma quantidade eficaz como inseticida de uma

composição de qualquer uma das Realizações 1 a 95.

Realização 97. O propágulo geotrópico da Realização 96 que é uma semente.

Realização 98. A semente da Realização 97 que é uma semente de algodão, milho, soja, colza ou arroz.

Realização 99. A semente da Realização 98 que é uma semente de milho ou colza.

Realização 100. A semente da Realização 99 que é uma semente de milho.

Realização 101. A semente da Realização 99 que é uma semente de colza.

Realização 102. A composição líquida descrita no Sumário da Invenção que consiste em cerca de 5 a 80 % em peso da composição de qualquer uma das Realizações 1 a 95 e cerca de 20 a 95 % em peso de um veículo líquido aquoso volátil.

Realização 103. A composição líquida da Realização 102 em que o veículo líquido aquoso volátil é ao menos cerca de 25% da composição (líquida) em peso.

Realização 104. A composição líquida da Realização 103 em que o veículo líquido aquoso volátil é ao menos cerca de 30% da composição (líquida) em peso.

Realização 105. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 102 a 104 em que o veículo líquido aquoso volátil não é mais que cerca de 70% da composição (líquida) em peso.

Realização 106. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 102 a 105 em que o veículo líquido aquoso volátil compreende ao menos cerca de 80% de água em peso.

Realização 107. A composição líquida da Realização 106 em que

o veículo líquido aquoso volátil compreende ao menos cerca de 90% de água em peso.

Realização 108. A composição líquida da Realização 107 em que o veículo líquido aquoso volátil compreende ao menos cerca de 95% de água em peso.

Realização 109. A composição líquida da Realização 108 em que o veículo líquido aquoso volátil consiste essencialmente em água.

Realização 110. A composição líquida da Realização 109 em que o veículo líquido aquoso volátil é água.

Realização 111. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 102 a 110 em que ao menos algum componente (a) está presente em uma composição líquida como partículas sólidas.

Realização 112. A composição líquida da Realização 111 em que ao menos cerca de 90% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas.

Realização 113. A composição líquida da Realização 112 em que ao menos cerca de 95% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas.

Realização 114. A composição líquida da Realização 113 em que ao menos cerca de 98% do componente (a) está presente na composição como partículas sólidas.

Realização 115. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 111 a 114 em que mais que 95% em peso das partículas têm um tamanho de partícula menor que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

Realização 116. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 111 a 115 em que o tamanho de partícula médio das partículas não é mais que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

Realização 117. A composição líquida da Realização 115 ou 116

em que o tamanho de partícula médio das partículas não é mais que cerca de 4  $\mu\text{m}$ .

Realização 118. A composição líquida da Realização 117 em que o tamanho de partícula médio das partículas não é mais que cerca de 3  $\mu\text{m}$ .

Realização 119. A composição líquida da Realização 118 em que o tamanho de partícula médio das partículas não é mais que cerca de 2  $\mu\text{m}$ .

Realização 120. A composição líquida da Realização 119 em que o tamanho de partícula médio das partículas não é mais que cerca de 1  $\mu\text{m}$ .

Realização 121. A composição líquida de qualquer uma das Realizações 111 a 120 em que o tamanho de partícula médio das partículas é ao menos cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Realização 122. O método descrito no Sumário da Invenção para proteger um propágulo geotrópico e planta derivada do mesmo de uma praga de inseto fitófago, sendo que o método compreende revestir o propágulo com uma quantidade eficaz como inseticida de uma composição líquida de qualquer uma das Realizações 102 a 121 e então evaporar o veículo líquido aquoso volátil.

Realização 123. O método da Realização 122 em que a praga de inseto está em uma ordem taxonômica selecionada dentre Hemípteros e Lepidópteros.

Realização 124. O método da Realização 123 em que a praga de inseto está em uma família taxonômica selecionada dentre Aleyrodidae, Aphididae, Cicadellidae, Delphacidae, Gelechiidae, Lymantriidae, Noctuidae, Plutellidae, Pyralidae e Tortricidae.

Realização 125. O método da Realização 124 em que a praga de inseto está na família Noctuidae.

Realização 126. O método de qualquer uma das Realizações 122 a 125 em que o propágulo geotrópico é uma semente.

Realização 127. O método da Realização 126 em que a semente é uma semente de algodão, milho, soja, colza ou arroz.

Realização 128. O método da Realização 127 em que a semente é uma semente de milho ou colza.

Realização 129. O método da Realização 128 em que a semente de milho.

Realização 130. O método da Realização 128 em que a semente é uma semente de colza.

[0025] As Realizações desta invenção podem ser combinadas de qualquer maneira. Um exemplo de tal combinação é a composição inseticida descrita no Sumário da Invenção que compreende em peso (a) de cerca de 9 a cerca de 91% de um ou mais inseticidas de diamida antranílica; e (b) de cerca de 9 a cerca de 91% de um componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico que tem uma solubilidade em água de ao menos cerca de 5% em peso a 20 °C, um valor de HLB na faixa de cerca de 5 a cerca de 31 e um peso molecular médio na faixa de cerca de 3.000 a cerca de 15.000 daltons; em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é de cerca de 1:5 a cerca de 5:1 em peso.

[0026] A presente invenção se refere à proteção de um propágulo geotrópico e planta derivada da mesma contra uma praga de inseto fitofágico por revestimento do propágulo com uma quantidade eficaz como inseticida de uma composição inseticida que compreende em peso com base no peso total da composição:

(a) de cerca de 9 a cerca de 91% de um ou mais inseticidas de diamida antranílica; e

(b) de cerca de 9 a cerca de 91% de um componente de copolímero em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno não iônico que tem uma solubilidade em água de ao menos cerca de 5% em peso a 20 °C, um

valor de equilíbrio hidrofílico/lipofílico de ao menos cerca de 5 e um peso molecular médio na faixa de cerca de 1.500 a cerca de 20.000 daltons;

em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é cerca de 1:10 a cerca de 10:1 em peso.

[0027] A inclusão de copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno não iônicos na composição de revestimento de acordo com a presente invenção revelou facilitar consideravelmente a absorção de diamidas antranílicas inseticidas em propágulos geotrópicos (por exemplo, sementes) e/ou raízes que se desenvolvem dos propágulos (por exemplo, sementes germinadas) para permitir a distribuição de concentrações eficazes como inseticidas das diamidas antranílicas não somente nos propágulos e partes de planta geotrópica derivadas, mas também a folhagem que se desenvolve dos propágulos.

[0028] Os Inseticidas de diamida antranílica, também conhecidos como inseticidas de antranilamida, são membros de uma classe de compostos inseticidas caracterizados quimicamente por estruturas moleculares que compreendem substituintes de carboxamida vicinal ligadas aos átomos de carbono de um anel de arila, tipicamente fenila, em que uma porção química de carboxamida é ligada através do carbono da carbonila e a outra porção química de carboxamida é ligada através do átomo de nitrogênio e caracterizada biologicamente por se ligar aos receptores de rianodina em células musculares de inseto, fazendo com que o canal abra e libere íons de cálcio no citoplasma. A depleção de armazenamentos de íons de cálcio resulta em paralisia e morte do inseto. A Publicação PCT WO 2004/027042 descreve um ensaio para ligantes de receptor de rianodina. Os inseticidas de diamida antranílica ilustrativos são compostos de Fórmula 1, N-óxidos, e sais dos mesmos, descritos na Realização 2. Uma variedade de inseticidas de diamida antranílica e métodos para sua preparação é descrita na literatura. Por exemplo, os

compostos da Fórmula 1 e métodos para sua preparação são relatados nas Patentes nº U.S. 6747047 e 7247647, e Publicações PCT WO 2003/015518, WO 2003/015519, WO 2004/067528, WO 2006/062978 e WO 2008/069990.

[0029] Merecem destaque em particular para as presentes composições e métodos de seu uso os compostos de Fórmula 1 em que X é N; R1 é CH<sub>3</sub>; R2 é Cl ou -CN; R3 é Br; R4a é CH<sub>3</sub>; R4b é H; R5 é Cl; e R6 é H. O composto em que R2 é Cl tem o nome sistemático do Chemical Abstracts 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida e o nome comum clorantraniliprol, e tem marca registrada como um ingrediente ativo inseticida por DuPont como RYNAXYPYR. O composto em que R2 é -CN tem o nome sistêmico do Chemical Abstracts 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]-fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida e o nome comum proposto ciantraniliprol, e tem marca registrada como um ingrediente ativo inseticida por DuPont como CYAZYPYR. Conforme revelado no Exemplo 15 de WO 2006/062978, ciantraniliprol está na forma de sólidos que se fundem a 177 a 181 °C ou 217 a 219 °C, isto é, dois polimorfos diferentes. Ambos os polimorfos são adequados para as presentes composições e métodos.

[0030] De forma mais geral, o componente (a) é de cerca de 9 a cerca de 91% da composição em peso. Tipicamente componente (a) é ao menos cerca de 20%>, mais tipicamente ao menos cerca de 30%, e o mais tipicamente ao menos 40% da composição em peso. O componente (a) é tipicamente não mais que cerca de 80% e mais tipicamente não mais que cerca de 70% da composição em peso. Para fornecer disponibilidade biológica ideal, tipicamente não mais que cerca de 30% de componente (a), mais tipicamente não mais que cerca de 20%, e o mais tipicamente não mais que cerca de 10% de componente (a) em peso está presente na composição como partículas que têm um tamanho de partícula maior que cerca de 10 µm. Os tamanhos de

partícula de 10 µm ou menos podem ser facilmente alcançados através de tais técnicas como moagem.

[0031] A presente composição contém como componente (b) um componente de copolímero em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) não iônico que tem uma solubilidade em água de ao menos cerca de 5% a 20 °C, um valor de equilíbrio hidrofílico/lipofílico (HLB) de ao menos cerca de 5 e um peso molecular médio na faixa de cerca de 1.500 a cerca de 20.000 daltons. Este componente consiste essencialmente em um ou mais copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno não iônicos. A inclusão na composição da presente invenção de ao menos cerca de 9% em peso e em uma razão de ao menos cerca de 1:10 em relação ao componente (a) de um copolímero em bloco de EO/PO não iônico que têm a solubilidade em água descrita acima, o valor de HLB e o peso molecular médio foram revelados quando a composição é revestida em um propágulo para promover consideravelmente a absorção do ingrediente ativo de componente (a) no propágulo ou diretamente ou através das raízes que emergem, assim fornecendo mais absorção de inseticidas de diamida antranílica na planta em desenvolvimento, incluindo folhagem que emerge. A absorção crescente de inseticidas de diamida antranílica fornece concentrações eficazes como inseticida dos inseticidas não somente no propágulo, raízes e folhagem próxima ao nível do solo, mas também em folhagem mais distante da planta em crescimento.

[0032] Os copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) não iônicos são polímeros que compreendem uma ou mais cadeias que consistem essencialmente de unidade de oxietileno (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) e uma ou mais cadeias que consistem essencialmente em unidades de oxipropileno (-OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-). Mais particularmente no contexto da presente revelação e reivindicações, considera-se que as moléculas de copolímeros em

bloco de EO/PO não iônicos consistem essencialmente em cadeias de polioxietileno e polioxipropileno, exceto que as cadeias podem ser conectadas e/ou terminadas por outras unidades moleculares não iônicas, cada uma contendo não mais que 4 átomos, não contando hidrogênio. Como os copolímeros em bloco de EO/PO do componente (b) não são iônicos, não compreende uma porção química não iônica capaz de se tornar aniônica através de dissociação (por exemplo, um grupo funcional de ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido sulfúrico, ácido fosfônico ou ácido fosfórico, ou um sal de um desses grupos funcionais de ácido). Além disso, os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b) não compreendem porções químicas catiônicas (por exemplo, sais de amônio quaternário), mas os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos podem conter funcionalidade de amina primária, secundária ou terciária, submetidos à limitação que as unidades moleculares outras que as unidades de oxietileno ou oxipropileno não contêm mais que 4 átomos, não contando o hidrogênio. No entanto, a funcionalidade de amina não é essencial para os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b). Sendo assim, destaca-se que o componente (b) compreende ao menos um copolímero em bloco de EO/PO não iônico excluindo a funcionalidade de amina. Destaca-se também o componente (b) excluindo os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que contêm a funcionalidade de amina.

[0033] As cadeias de polioxipropileno são lipofílicas enquanto as cadeias de polioxietileno são hidrofílicas. A combinação de uma cadeia de polioxietileno com uma cadeia de polioxipropileno resulta em uma estrutura molecular anfifílica que fornece propriedades de tensoativo. A uma ou mais cadeias de polioxietileno nessas moléculas podem ser descritas como o hidrófilo, e a uma ou mais cadeias de polioxipropileno nessas moléculas podem ser descritas como o lipofílico. Os números de unidades de oxietileno e

oxipropileno podem ser selecionados para atingir as propriedades físicas necessárias (por exemplo, solubilidade em água, HLB, peso molecular) para este componente.

[0034] Na presente composição, o componente (b) (isto é, o componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico) deve ter uma solubilidade em água de ao menos cerca de 5% em peso a 20 °C. Desta forma, o componente (b) deve ser solúvel em água a 20 °C na extensão de ao menos cerca de 5% (em peso), o que significa que uma solução saturada ou fase líquida cristalina do componente (b) em água a 20 °C contém ao menos cerca de 5% em peso do componente (b). (Para simplificação, a solubilidade em água é desta forma definida na presente revelação como uma porcentagem em peso mesmo se "em peso" não for expressamente declarado). Se o componente (b) contiver múltiplos constituintes de copolímero em bloco de EO/PO não iônico, tipicamente cada constituinte tem uma solubilidade em água de ao menos cerca de 5% a 20 °C. A maioria dos copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos adequados para o componente (b) tem solubilidades em água significativamente maiores (por exemplo, maior que 10%) e muitos são miscíveis em água (por exemplo, solúveis em água em todas as proporções). A absorção diminuída de inseticidas de diamida antranílica em um propágulo e/ou que desenvolve raízes é observada quando PLURONIC L101 ou PLURONIC L121 insolúvel em água é substituído por um poloxâmero que tem solubilidade em água de ao menos cerca de 5% como o componente (b) em uma composição que reveste uma semente no solo.

[0035] No contexto da presente invenção, "solubilidade em água" significa que o componente (b) é capaz de ser completamente dissolvido em água pura (isto é, as misturas consistem somente de água e o componente (b)) na quantidade de porcentagem de peso indicada para formar (1) uma solução que consiste em separar moléculas de copolímero em bloco de EO/PO

(comumente referidos como unímeros) dispersa na fase de água, e/ou moléculas de copolímero em bloco de EO/PO agregadas em agrupamentos com componentes hidrofílicos das moléculas que formam o exterior e componentes hidrofílicos que formam o interior dos agrupamentos (isto é, micelas) aleatoriamente dispersos na fase de água, e/ou (2) uma fase cristalina líquida liotrópica que contém agrupamentos de moléculas de copolímero em bloco de EO/PO agregadas de forma que os componentes hidrofílicos das moléculas formem o agrupamento exterior e os componentes hidrofóbicos formem o agrupamento interior em que os agrupamentos são ordenados de forma isotrópica ou anisotrópica em relação um ao outro com respeito à posição e/ou orientação na presença de água. As fases cristalinas líquidas são normalmente viscosas ou até mesmo similares a gel, mas todavia claras. As fases cristalinas líquidas anisotrópicas são de forma geral birrefringentes, enquanto as fases cristalinas líquidas isotrópicas não são. As fases cristalinas líquidas de certos copolímeros em bloco de EO/PO são descritas em P. Alexandridis et al., *Langmuir* **1996**, 12, 2690 a 2700 e P. Alexandridis, *Macromolecules* **1998**, 31, 6935 a 6942. Embora uma dispersão de micelas em um meio aquoso seja uma manifestação de solubilidade em água, as dispersões e emulsões de gotas (tais como de óleos e outros líquidos imiscíveis em água) que carecem de ambas as ordens exterior e interior de micelas não são exemplos de solubilidade em água. As microemulsões de gotas que diferem das micelas por ter interiores que consistem em constituintes além dos componentes hidrofóbicos de moléculas de copolímero em bloco de EO/PO não são exemplos de soluções ou solubilidade em água de acordo com a presente definição. Para referência adicional à solubilidade de copolímeros em bloco de EO/PO, consulte a Seção 4.1 "Surfactant Solubility" em Drew Myers, *Surfactant Science and Technology*, Terceira Edição, John Wiley, 2005.

[0036] A inclusão de cadeias polioxietileno e polioxipropileno

fornece moléculas de copolímero em bloco de EO/PO não iônico com uma combinação anfifílica de regiões hidrofílicas e lipofílicas bem definidas, assim resultando na habilidade de funcionar como um tensoativo. O equilíbrio hidrofílico/lipofílico (HLB) de um tensoativo é uma medida geral do grau ao qual este é hidrofílico ou lipofílico, e é determinado pela razão de grupos polares e não polares na molécula de tensoativo. O valor de HLB (isto é, número) de um tensoativo indica a polaridade das moléculas de tensoativo em uma faixa arbitrária de 1 a 40, em que o número aumenta com a hidrofilicidade crescente. O valor de HLB para um tensoativo pode ser determinada pelo "método de comparação de emulsão" de Griffin (W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311 a 326). Alternativamente, o valor de HLB pode ser estimado numericamente ou previsto por uma variedade de técnicas experimentais; consulte X. Guo et al, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 298, 441 a 450; G. Ben-Et e D. Tatarsky, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1972**, 49(8), 499 a 500; G. Trapani et al, *International Journal of Pharmaceutics* **1995**, 116, 95 a 99; e as referências citadas na presente invenção. Listas de tensoativos e seus respectivos valores de HLB têm sido publicadas amplamente, por exemplo em A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley e Sons, 1982.

[0037] O componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico (isto é, o componente (b)) da presente composição tem um valor de HLB na faixa de ao menos cerca de 5. Os componentes de copolímero em bloco de EO/PO não iônico que têm valores de HLB menores que cerca de 5 tipicamente têm solubilidade em água limitada, que pode ser menor que 5% a 20 °C. Os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que têm valores de HLB próximos a 1 são de forma geral observados como insolúveis em água. Embora os componentes de copolímero em bloco de EO/PO não iônico que têm valores de HLB menores que cerca de 5 podem promover a absorção dos

ingredientes ativos de componente (a) em propágulos e raízes em desenvolvimento, sua habilidade de promover a absorção desejada em um meio de solo é observada como sendo significativamente menor que para componentes que têm valores de HLB de ao menos cerca de 5. Tipicamente o valor de HLB do componente (b) é maior que 5, tal como 6, 7 ou 8. Em certas realizações, o valor de HLB do componente (b) é ao menos cerca de 10. As Realizações em que o valor de HLB do componente (b) é ao menos cerca de 20 se destacam particularmente, devido ao fato de que os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que têm valores de HLB ao menos cerca de 20 são tipicamente muito solúveis em água (isto é, > 25% de solubilidade em água a 20 °C). A alta solubilidade em água facilita a preparação de composições líquidas altamente concentradas a partir de quantidades moderadas de água, o que reduz a quantidade de água que precisa ser evaporada após revestir os propágulos. Embora o componente (b) que tem um alto valor de HLB seja particularmente útil na presente composição, a faixa de HLB é limitada a 40. Usualmente, o componente (b) tem um valor de HLB de não mais que cerca de 35, conforme comercialmente disponíveis copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos não têm um valor de HLB de mais que cerca de 31. O componente (b) pode ter um valor de HLB de não mais que cerca de 20 ou não mais que cerca de 15.

[0038] O valor de HLB desejado para o componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico pode ser atingido por mistura na razão apropriada de dois ou mais copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que têm valores de HLB acima e abaixo do valor de HLB desejado. O valor de HLB para uma combinação de tensoativos é de forma geral próximo ao valor calculado com base nas contribuições de HLB dos tensoativos constituintes de acordo com suas porcentagens em peso. O componente (b) pode conter um copolímero em bloco de EO/PO não iônico que tem um valor de HLB de menos

que 5 de o componente (b) também contiver uma quantidade suficiente de um ou mais outros copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que têm valores de HLB maiores que 5, de forma que o valor de HLB resultante do componente (b) é ao menos cerca de 5. Por exemplo, uma mistura de dois copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos que têm valores de HLB de 1 e 15 (por exemplo, poloxâmero 331 e poloxâmero 335) em uma razão em peso de 1:8 tem um valor de HLB maior que 5. Tipicamente o valor de HLB de cada constituinte em uma mistura de copolímeros de EO/PO não iônicos que formam o componente (b) é ao menos cerca de 5.

[0039] O componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico (b) tem um peso molecular médio na faixa de cerca de 1.500 a cerca de 20.000 daltons. Em algumas realizações, o peso molecular médio do componente (b) é ao menos cerca de 3.000, 5.000, 10.000 ou 15.000 daltons. Em algumas realizações, o peso molecular médio do componente (b) não é mais que cerca de 15.000 ou 10.000 daltons.

[0040] Na presente revelação e reivindicações, o peso molecular médio do componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico é a média numérica, que corresponde (para um dado peso do componente) para multiplicar o número de moléculas de copolímeros em bloco de EO/PO não iônico de cada peso molecular por seu peso molecular, então adicionar os produtos da multiplicação, e finalmente dividir a soma calculada pelo número total de moléculas de copolímero em bloco de EO/PO não iônico. No entanto, outras definições de peso molecular médio tipicamente geram valores de ordem similar de magnitude. O peso molecular médio de copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos pode ser medido por métodos conhecidos na técnica, tal como cromatografia de permeação de gel citada por Nelson e Cosgrove, *Langmuir* 2005, 21, 9176 a 9182. Além disso, os fabricantes de produtos de copolímero em bloco de EO/PO não iônico de forma geral revelam informações

de peso molecular médio, que podem ser convenientemente usadas para selecionar copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos apropriados para o componente (b) da presente composição.

[0041] Tipicamente as moléculas que formam o componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico (isto é, o componente (b)) não têm todas o mesmo peso molecular, mas, ao invés, os pesos moleculares formam uma distribuição (por exemplo, normal Gaussian). De forma geral, processos de síntese química para preparar copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos geram distribuições unimodais de pesos moleculares. No entanto, o componente (b) da presente composição pode compreender copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos preparados em diferentes lotes de processo de quantidades que diferem a partir de óxido de etileno e óxido de propileno. Sendo assim, a distribuição do peso molecular do componente (b) pode ser bimodal ou até mesmo multimodal. Um peso molecular médio de cerca de 20.000 daltons para moléculas de copolímero em bloco de EO/PO acomoda algumas moléculas que têm pesos moleculares consideravelmente maiores. Tipicamente ao menos cerca de 90%, mais tipicamente ao menos cerca de 95% e o mais tipicamente ao menos cerca de 98% das moléculas de copolímero em bloco de EO/PO não iônico que formam o componente (b) têm pesos moleculares que não excedem cerca de 40.000 daltons.

[0042] De forma geral, aumentar a razão ponderal entre o componente (b) e o componente (a) aumenta a absorção do componente (a) no propágulo e/ou raízes em desenvolvimento para proteger também a folhagem de um planta que cresceu a partir de um propágulo revestido com uma composição que compreende os componentes (a) e (b). No entanto, aumentar o componente (b) também reduz a quantidade de componente (a) que pode estar incluída na composição. De forma geral, a razão ponderal entre o componente (b) e o componente (a) é ao menos cerca de 1:10, tipicamente ao

menos cerca de 1:8, mais tipicamente de ao menos cerca de 1:5 ou 1:4, e o mais tipicamente ao menos cerca de 1:3. Em algumas realizações a razão ponderal entre o componente (a) e o componente (b) é ao menos cerca de 1:2 ou 1:1. De forma geral, a razão ponderal entre o componente (b) e o componente (a) não é mais que cerca de 10:1, tipicamente não mais que cerca de 8:1, mais tipicamente não mais que cerca de 5:1 ou 4:1, e o mais tipicamente não mais que cerca de 3:1. Em algumas realizações, a razão ponderal entre o componente (a) e o componente (b) não é mais que cerca de 2:1 ou 1:1.

[0043] De forma mais geral, o componente (b) é de cerca de 9 a cerca de 91% da composição em peso. Aumentar a quantidade do componente (b) pode aumentar uma razão entre o componente (b) e o componente (a) para facilitar a absorção do componente (a) a partir do revestimento de propágulo no propágulo e/ou raízes em desenvolvimento, mas também reduz a concentração do componente (a) no revestimento e desta forma requer um revestimento mais espesso para fornecer uma quantidade desejada do componente (a) para cada propágulo. Tipicamente, o componente (b) é ao menos cerca de 15%, mais tipicamente ao menos cerca de 20%, e o mais tipicamente ao menos 25% da composição em peso. Em algumas realizações, o componente (b) é ao menos cerca de 30%, 35% ou 40% da composição em peso. O componente (b) é tipicamente não mais que cerca de 80%, mais tipicamente não mais que cerca de 70%, e o mais tipicamente não mais que cerca de 60% da composição em peso. Em algumas realizações, o componente (b) não é mais que cerca de 50% ou 40% da composição em peso.

[0044] Os copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno não iônicos incluem poloxâmeros, poloxâmeros reversos, poloxaminas e poloxaminas reversas. Em poloxâmeros e poloxaminas, a porção central da molécula compreende um ou mais cadeia de

polioxipropilenos para tornar este lipofílico, e à porção central são ligadas ao menos duas cadeias de polioxietileno para fornecer o hidrófilo. Em poloxâmeros e poloxaminas, as cadeias de polioxietileno são terminadas por grupos hidroxila primários. Em poloxâmeros reversos e poloxaminas reversas, a porção central das moléculas compreende uma ou mais cadeias de polioxietileno para fornecer o hidrófilo, e à porção central são ligadas ao menos duas cadeias de polioxipropileno para fornecer o lipofílico (alternativamente, chamado de um hidrófobo). Em poloxâmeros reversos e poloxaminas reversas, as cadeias de polioxipropileno são terminadas por grupos hidroxila secundários.

[0045] Para os poloxâmeros e poloxaminas usados no componente (b), o peso molecular total do hidrófilo periférico (isto é, combinação de cadeias de polioxietileno) está tipicamente na faixa de cerca de 20% a cerca de 90% do peso da molécula. Um teor de hidrófilo de ao menos cerca de 20% fornece solubilidade em água de ao menos cerca de 5% a 20 °C. Um teor de hidrófilo de ao menos cerca de 60% tipicamente fornece alta solubilidade em água (isto é > 25% de solubilidade em água a 20 °C), o que facilita a preparação de composições líquidas aquosas concentradas. Embora o teor de hidrófilo possa ser 90% ou até mais alto, mais tipicamente o peso molecular total do hidrófilo não é mais que cerca de 80% do peso da molécula.

[0046] Para poloxâmeros reversos e poloxaminas reversas usados no componente (b), o peso molecular total do hidrófilo central (isto é, cadeia ou cadeias de polioxietileno) é tipicamente na faixa de cerca de 20% a cerca de 90% do peso da molécula. No entanto, com médio a alto pesos moleculares médios altos (isto é, acima de cerca de 2.300 daltons) ao menos cerca de 30% em peso de hidrófilo são usados para garantir solubilidade em água de ao menos cerca de 5% a 20 °C. Embora o teor de hidrófilo possa ser 90% ou até mesmo maior, mais tipicamente o peso molecular do hidrófilo não é

mais que cerca de 80% do peso da molécula.

[0047] Os poloxâmeros são de destaque particular, devido ao fato de que têm um valor de HLB de ao menos cerca de 5 revelaram ser inesperadamente eficazes em promover absorção de diamidas antranílicas a partir de uma composição que reveste um propágulo no propágulo e/ou raízes em desenvolvimento a partir do propágulo. Essa absorção acentuada facilita o transporte de concentrações eficazes como inseticida das diamidas antranílicas em folhagem em desenvolvimento para proteger contra praga de insetos fitofágicos.

[0048] O termo "poloxâmero" se refere a um copolímero tribloco não iônico que consiste em uma cadeia de polioxipropileno central como lipofílico conectada em cada extremidade a cadeias de polioxietileno que fornecem o hidrófilo. Os poloxâmeros correspondem à Fórmula 2 conforme mostrado.



**2**

em que m, n e p são variáveis numéricas consistentes com polímeros. Os valores adequados de m, n e p podem ser facilmente calculados para o peso molecular total e percentagem de hidrófilo com base nos pesos moleculares das subunidades derivadas do óxido de etileno ou óxido de propileno.

[0049] A consistência física dos poloxâmeros em sua forma pura está na faixa de líquidos a pastas a sólidos (tipicamente descritos como flocos) a 20 °C. Os poloxâmeros que têm um valor de HLB de ao menos cerca de 20 (ou 22 quando seu peso molecular é menor que cerca de 3.000 daltons) são tipicamente sólidos a 20 °C, enquanto poloxâmeros que têm valores de HLB mais baixos são tipicamente líquidos ou pastas dependendo de ambos o valor de HLB e o peso molecular (HLB mais baixo e peso molecular mais baixo

favorecendo líquido versus pasta). Os poloxâmeros que são pastas ou sólidos facilitam que o componente (b) funcione como um adesivo para afixar a composição a um propágulo. Os poloxâmeros que são sólidos são de destaque particular como constituintes do componente (b), devido ao fato de que fornecem revestimentos duráveis sem necessidade de incluir adesivos adicionais tais como formadores de filme na composição.

[0050] A Patente U.S. 2.674.619 de Lundsted descreve a preparação de poloxâmeros por adição sequencial de óxido de propileno e então óxido de etileno oxide a propilenoglicol. Devido ao fato de que os poloxâmeros são os produtos de uma série sequencial de reações, os pesos moleculares de moléculas de poloxâmero individuais são distribuições estatísticas sobre o peso molecular médio. Nelson e Cosgove, Langmuir 2005, 21, 9176 a 9182 relata que alguns de poloxâmero comerciais são bimodais e podem conter bibloco PEO-PPO (isto é, polioxietileno-polioxipropileno) como uma impureza.

[0051] Conforme descrito por L. E. Reeve, "The Poloxamers: Their Chemistry and Medical Applications" em Handbook of Biodegradable Polymers; A. J. Domb et al, Eds., Harward Academic Publishers, OPA: Amsterdam, 1997; Capítulo 12, páginas 232 a 249, um sistema de nomenclatura foi desenvolvido em que cada poloxâmero em que  $m$  é igual a  $p$  foi designado um número composto de três dígitos. Esse número indica o peso molecular do hidrófobo e o teor de polioxietileno do respectivo poloxâmero. O peso molecular médio do bloco de polioxipropileno hidrofóbico é obtido multiplicando-se os primeiros dois dígitos por 100. A porcentagem de peso aproximado do polioxietileno é obtida multiplicando-se o terceiro dígito por 10. Por exemplo, o poloxâmero 188 é composto de um bloco de centro de polioxipropileno que tem um peso molecular médio aproximado de cerca de 1.800 daltons e um teor de óxido de etileno de aproximadamente 80% da molécula total. Como o número de

substituintes de óxido de etileno em cada bloco de polioxietileno é estatisticamente similar àquele no outro bloco, o poloxâmero 188 deve consistir em um bloco de polioxipropileno que tem um peso molecular de cerca de 1.800 daltons, flanqueado em qualquer uma das extremidades por segmentos de polioxietileno com pesos molecular de cerca de 3.600 daltons. Os pesos moleculares nominais e razões entre polioxietileno e polioxipropileno variam entre os lotes de fabricação e entre fornecedores.

[0052] Os poloxômeros estão disponíveis junto a fornecedores comerciais como BASF, que os comercializa sob o nome comercial "PLURONIC", e Croda, que os comercializa sob o nome comercial "SYNPERONIC".

[0053] Conforme descrito no artigo "Poloxamer" na Wikipedia (a partir de 8 de julho de 2009, <http://en.wikipedia.org/wiki/Poloxamer>), seguinte ao nome comercial PLURONIC, onde m é igual a p, a codificação de produto começa com uma letra que descreve sua forma física à temperatura ambiente ("L" significa líquido, "P" significa pasta, "F" significa floco (sólido)) seguida por dois ou três dígitos. O primeiro (à esquerda) dígito (ou dois dígitos em um número de três dígitos) na designação numérica multiplicado por 300 indica o peso molecular aproximado da cadeia de polioxipropileno, e o último dígito multiplicado por 10 fornece o percentual de peso de conteúdo de polioxietileno. Por exemplo, P103 e P104 fornecem o mesmo peso molecular de polioxipropileno de cerca de 3000, mas P103 tem 30% em peso e P104 tem 40% em peso de polioxietileno.

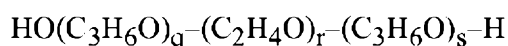
[0054] Os poloxâmeros úteis como copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno não iônicos no componente (b) da presente composição têm, tipicamente, uma cadeia de polioxipropileno central com um peso molecular médio de pelo menos cerca de 900 daltons, que corresponde ao valor médio para a variável subscrita "n" na Fórmula 2 que é pelo menos

cerca de 15. Mais tipicamente, o peso molecular médio da cadeia de polioxipropileno central se situa na faixa de cerca de 1200 daltons a cerca de 4000 daltons.

[0055] Em moléculas de poloxômero, as duas cadeias de polioxietileno fornecem, juntas, o hidrófilo. Tipicamente, a soma das variáveis subscritas "m" e "p" na Fórmula 2 se situa na faixa de cerca de 2 a cerca de 300.

[0056] Os exemplos de poloxômeros adequados para o componente (b) da presente composição incluem PLURONIC F68, P85, F87, F98, P104, P105, F108, P123 e F127, que corresponde à designação de poloxômero de 188, 235, 237, 288, 334, 335, 338, 403 e 407.

[0057] O termo "poloxômero inverso" refere-se a um copolímero tribloco não iônico que consiste em uma cadeia de polioxietileno central como hidrófilo conectada a cada extremidade de cadeias de polioxipropileno que fornecem o lipófilo. Os poloxômeros inversos correspondem à Fórmula 3 conforme mostrado.



### 3

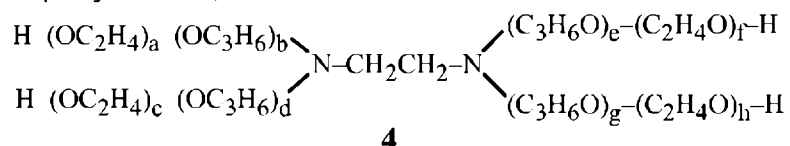
em que q, r e s são variáveis numéricas consistentes com polímeros. Os valores adequados de q, r e s podem ser facilmente calculados para peso molecular total desejado e hidrófilo porcentual com base nos pesos moleculares das subunidades derivadas de óxido de etileno ou óxido de propileno.

[0058] O processo da Patente U.S. 2.674.619, por Lundsted, para o preparo de poloxômeros pode ser adaptado para preparar poloxômeros inversos ao iniciar com etileno glicol ao invés de propileno glicol e trocando a ordem de adição de óxido de etileno e óxido de propileno. Os poloxômeros reversos estão disponíveis junto a fornecedores comerciais como BASF, que

os comercializa sob o nome comercial "PLURONIC" com a letra "R" inserida entre os dois dígitos à esquerda indicando (quando multiplicado por 100) o peso molecular do lipófilo de polioxipropileno e o dígito à direita indicando (quando multiplicado por 10) o conteúdo percentual de peso de polioxietileno como hidrófilo. Os códigos de produto PLURONIC para poloxômeros inversos omitem as designações à esquerda "L", "P" e "F" de forma física.

[0059] Os exemplos de poloxômeros inversos adequados para o componente (b) da presente composição incluem PLURONIC 10R5, 12R3, 17R2, 17R4, 17R8, 22R4, 25R4, 25R5, 25R8 e 31R4.

[0060] As poloxaminas estão estruturalmente relacionadas a poloxômeros, mas, conforme mostrado na Fórmula 4, têm quatro cadeias presas a uma porção de 1,2-diaminoetano.



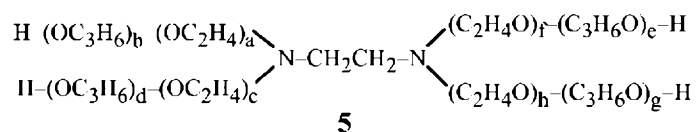
em que a, b, c, d, e, f, g e h são variáveis numéricas consistentes com polímeros. Os valores adequados de a, b, c, d, e, f, g e h podem ser facilmente calculados para o peso molecular total desejado e hidrófilo percentual com base nos pesos moleculares das subunidades derivadas de óxido de etileno ou óxido de propileno.

[0061] Enquanto poloxômeros são preparados através de adição sequencial de óxido de propileno então óxido de etileno ao propileno glicol, as poloxaminas são preparadas através de adição sequencial de óxido de propileno então óxido de etileno a etilenodiamina. As poloxaminas estão comercialmente disponíveis junto a BASF, que as comercializa sob o nome comercial "TETRONIC". O dígito à direita do número TETRONIC multiplicado por 10 indica o conteúdo percentual de peso de polioxietileno como hidrófilo.

[0062] Os exemplos de poloxaminas adequadas para o

componente (b) da presente composição incluem TETRONIC 304 e 904. Destaca-se, particularmente, TETRONIC 304. Publicação de Pedido de Patente U.S. 2003/0073583 revela que TETRONIC 304 tem um peso molecular médio de 1650 daltons, um conteúdo de hidrófilo de 40% e um valor HLB de 16.

[0063] As poloxaminas inversas estão estruturalmente relacionadas a poloxaminas, mas, conforme mostrado na Fórmula 5 mudam o polioxietileno e as cadeias de polioxipropileno presas à porção de 1,2-diamino-etano.



em que a, b, c, d, e, f, g e h são variáveis numéricas consistentes com polímeros. Os valores adequados de a, b, c, d, e, f, g e h podem ser facilmente calculados para o peso molecular total desejado e hidrófilo percentual com base nos pesos moleculares das subunidades derivadas de óxido de etileno ou óxido de propileno.

[0064] Enquanto as poloxaminas são preparadas através de adição sequencial de óxido de propileno então óxido de etileno em etilenodiamina, as poloxaminas inversas são preparadas através de adição sequencial de óxido de etileno então óxido de propileno em etilenodiamina. As poloxaminas inversas estão comercialmente disponíveis junto a BASF, que as comercializa sob o nome comercial "TETRONIC" com a letra "R" inserida antes do dígito à direita indicando (quando multiplicado por 10) o conteúdo percentual de peso de polioxietileno como hidrófilo.

[0065] As propriedades físicas de poloxômeros, poloxômeros inversos, poloxaminas, e poloxaminas inversas são bem conhecidas. Guo et al., Journal of Colloid e Interface Science 2006, 298, 441 a 450 lista valores de

pesos moleculares médios e equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) para poloxômeros PLURONIC e poloxômeros PLURONIC inversos, e também revela um método geral para cálculo de valores HLB de poloxômeros, poloxômeros inversos, poloxaminas e poloxaminas inversas adequados para o componente (b).

[0066] A presente composição pode compreender adicionalmente de forma opcional (c) até cerca de 80 a 82% em peso de um ou mais agentes biologicamente ativos exceto inseticidas de diamida antranílica. Os agentes biologicamente ativos do componente (c) não incluem biocidas cujo efeito principal é preservar a presente composição ao invés de proteger uma planta em contato com a presente composição.

[0067] Se presente, o componente (c) representa tipicamente pelo menos cerca de 0,1% e mais tipicamente pelo menos cerca de 1% da composição em peso. Tipicamente, o componente (c) não representa mais que cerca de 60%, mais tipicamente não mais que cerca de 50%, 40% ou 30%, e mais tipicamente não mais que cerca de 20% da composição em peso. Os agentes biologicamente ativos que formam o componente (c) são diferentes dos inseticidas de diamida antranílica do componente (a) e podem incluir compostos químicos ou organismos biológicos selecionados das seguintes classes: inseticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, reguladores de crescimento como estimulantes de enraizamento, quimioesterilizante, semioquímicos, repelentes, atrativos, feromônios e estimulante alimentar (incluindo agentes químicos e biológicos, e misturas de diversos compostos ou organismos selecionados das classes acima).

[0068] As composições que compreendem diferentes agentes biologicamente ativos podem ter um espectro mais amplo de atividade que um único agente sozinho. Além disso, tais misturas podem exibir um efeito sinérgico.

[0069] Os exemplos do componente (c) (isto é, o um ou mais agentes biologicamente ativos exceto inseticidas de diamida antranílica) são: inseticidas como abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrin, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metil, bifentrin, bifenazato, buprofezin, carbofuran, cartap, clorfenapir, clorfluazuron, clorpirifos, clorpirifos-metil, cromafenzida, clotianidin, ciflumetofen, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiuron, diazinon, dieldrin, diflubenzuron, dimeflutrin, dimetoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina (incluindo benzoato de emamectina), endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrin, fenvalerato, fipronil, flonicamida, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701), flufenoxuron, fonofos, halofenzida, hexaflumuron, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenuron, malation, metaflumizona, metaldeído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno, metoxiclor, metoflutrin, óxima de milbemicina, monocrotofos, metoxifenzida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novaluron, noviflumuron (XDE-007), oxamil, paration, paration-metil, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, pirimicarb, profenofos, proflutrin, pimeprozina, pirafuprol, piretrin, piridilil, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifen, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen (BSN 2060), espirotetramat, sulprofos, tebufenzida, teflubenzuron, teflutrin, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sódio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfon e triflumuron; e agentes biológicos incluindo bactérias entomopatogênicas, como *Bacillus turingiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus turingiensis* subsp. *kurstaki*, e as delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus turingiensis* (por exemplo, Cellcap, MPV, MPVII); fungos entomopatogênicos, como fungo da muscardina verde; e vírus entomopatogênicos incluindo baculovírus, vírus nucleopolihedro (NPV) como HzNPV e AfNPV, e vírus de granulose (GV) como CpGV; fungicidas como

acibenzolar, aldimorf, ametoctradina, amisulbrom, azaconazol, azoxistrobin, benalaxil, benomil, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropil, binomial, bifenil, bitertanol, bixafen, blasticidin-S, mistura Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), boscalid/nicobifen, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxin, carpropamida, captafol, captan, carbendazim, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, clotrimazol, oxiclreto de cobre, sais de cobre como sulfato de cobre e hidróxido de cobre, ciazofamida, ciflunamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-diidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, discostrobin, ditianon, dodemorf, dodina, econazol, etaconazol, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramida, fenfuram, fenhexamida, fenoxanil, fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferfurazoato, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopicolida, fluopiram, fluoxastrobin, fluquinconazol, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-alumínio, fuberidazol, furalaxil, furametapir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, iodcarb, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isoprotiolana, isopirazam, casugamicina, cresoxim-metil, mancozeb, mandipropamida, maneb, mapanipirin, mefenoxam, mepronil, metalaxil, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobin/fenominostrobin, mepanipirim, metrafenona, miconazol, miclobutanil, neo-asozin (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, orisastrobin, oxadixil, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, paclobutrazol, penconazol, pencicuron, penflufen, pentiopirad, perfurazoato, ácido fosfônico, ftalida, picobenzamida, picoxistrobin, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propamocarb-cloridrato, propiconazol, propineb,

proquinazid, protioconazol, piraclostrobin, pirametrostrobil, piraoxistrobin, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, pirifenox, pirolnitrina, piroquilon, quinconazol, quinoxifen, quintozeno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomicina, enxofre, tebuconazol, tebufloquin, tecrazeno, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato, tiofanato-metil, tiram, tiadinil, tolclofos-metil, tolifluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazoxida, tridemorf, trimopramid, triciclazol, trifloxistrobin, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato, vinclozolin, zineb, ziram e zoxamida; nematocidas como aldicarb, imiciafos, oxamil e fenamifos; bactericidas como estreptomicina; e acaricidas como amitraz, quinometionat, clorobenzilato, cihexatin, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquin, óxido de fenbutatina, fenpropatrin, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben e tebufenpirad.

[0070] As referências gerais para protetores agrícolas (isto é, inseticidas, nematocidas, acaricidas e agentes biológicos) incluem The Pesticide Manual, 13a edição, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2003 e The BioPesticide Manual, 2a edição, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2001.

[0071] Destacam-se, particularmente, os agentes biologicamente ativos selecionados do grupo que consiste nos inseticidas abamectina, acetamiprid, acrinatrin, avermectina, azadiractina, azinfos-metil, bifentrin, buprofezin, cartap, clorfenapir, clorpirifos, clotianidin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiuron, dieldrin, diflubenzuron, dimetoato, dinotefuran, benzoato de emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronil, flonicamida, flubendiamida, flufenoxuron, hexaflumuron, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, lufenuron, metaflumizona, metomil, metoxifenoazida, milbemicina oxime, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novaluron, oxamil, pimetozina, piretrin, piridaben, piridalil, pirifluquinazon, piriproxifen,

rianodina, espinetoram, espinosad, espiroclorfen, espiromesifen, espirotetramat, tebufenozida, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sódio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triflumuron, Bacillus turingiensis subsp. aizawai, Bacillus turingiensis subsp. kurstaki, vírus nucleopolihedro e uma delta-endotoxina encapsulada of Bacillus turingiensisaki, vírus nucleopolihedro e uma delta-endotoxina encapsulada de Bacillus turingiensis, e os fungicidas amisulbrom, azoxistrobin, bitertanol, bixafen, boscalid/nicobifen, bromuconazol, carboxina, carpropamida, captan, carbendazim, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, diclocimet, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etirimol, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, ferimzona, fludioxonil, fluopicolida, fluopiram, fluoxastrobin, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, hexaconazol, himexazol, guazatine, imazalil, ipconazol, isoprotilano, mancozeb, mefenoxam, mepronil, metalaxil, metconazol, nuarimol, ofurace, orisastrobin, oxadixil, oxicarboxin, paclobutrazol, penconazol, pencicuron, penflufen, pentiopirad, perfurazoato, ftalida, picobenzamida, picoxistrobin, probenazol, procloraz, propiconazol, proquinazid, protioconazol, piraclostrobin, pirametostrobin, piraoxistrobin, pirimetanil, piroquilon, quintozeno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanate-metil, tiram, tiadinil, tolclófos-metil, triadimefon, triadimenol, triarimol, tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforina e triticonazol.

[0072] Destaca-se o componente (c) selecionado de agentes biologicamente ativos exceto organismos biológicos (isto é, excluindo, por exemplo, vírus, bactérias e fungos).

[0073] Como uma alternativa à inclusão de outros agentes biologicamente ativos como componente (c) na presente composição, outros ingredientes biologicamente ativos podem ser separadamente aplicados a prapágulos.

[0074] A presente composição pode compreender adicionalmente

de modo opcional (d) até cerca de 80% em peso de um ou mais de ingredientes de formulação inerte exceto copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos. Para uso no presente documento, o termo "ingrediente de formulação inerte" se refere a ingredientes incluídos em composições exceto os produtos químicos ou outros agentes que fornecem a atividade biológica para controlar as pragas previstas (por exemplo, conforme descrito para o componente (c)). Tais ingredientes de formulação inerte também são conhecidos como auxílio de formulação. Quando presente, o componente (d) represente tipicamente pelo menos 0,1% da composição em peso. Exceto quando a composição está destinada a peletizar sementes (isto é, aplicar um revestimento de pélete em sementes), a quantidade do componente (d) representa tipicamente não mais que cerca de 20% da composição em peso.

[0075] O componente (d) pode compreender uma ampla variedade de ingredientes de formulação inerte exceto os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b), incluindo, por exemplo, mas sem limitação, adesivos, diluentes líquidos, diluentes sólidos, tensoativos (por exemplo, que têm agentes umectantes, propriedades antiespuma e/ou dispersantes), agentes anticongelamento, conservantes como estabilizantes químicos ou biocidas, agentes de aglomeração e fertilizantes. Os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b) podem funcionar como tensoativos (por exemplo, agentes umectantes, dispersantes) e/ou adesivos. De fato, os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos são bem conhecidos por suas propriedades umectantes e dispersantes, embora os mesmos sejam geralmente incluídos em formulações a concentrações substancialmente menores que as especificadas no presente documento. Portanto, o componente (b) pode reduzir ou eliminar o benefício de inclusão de certos ingredientes de formulação inerte adicionais como constituintes do componente (d). Todavia, a inclusão de ingredientes uniformes como tensoativos e adesivos

no componente (d) também pode ser desejável.

[0076] No contexto da presente revelação e reivindicações, o termo "adesivo" refere-se a uma substância capaz de ligar o componente (a) a um propágulo como uma semente. Os adesivos incluem substâncias que exibem pegajosidade como metilcelulose ou goma arábica, que são bem conhecidos como agentes de aglomeração. Os adesivos também incluem substâncias conhecidas como formadores de filme, que fornecem um filme uniforme durável quando aplicados a uma superfície. Embora uma substância adesiva possa sempre ser incluída como um constituinte do componente (d) na presente composição, tal inclusão não é vantajosa com frequência, devido ao fato de que os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b) possuem propriedades adesivas. No entanto, incluir substância adesiva adicional é mais provável ser vantajoso quando o componente (b) é um líquido ou pasta (isto é, não sólido), e particularmente quando o componente (b) é um líquido.

[0077] O agente adesivo pode compreender um polímero adesivo que pode ser natural ou sintético e não tem efeito fitotóxico sobre a semente a ser revestida. O agente adesivo pode ser selecionado do grupo que consiste em acetatos polivinílicos, copolímeros de acetato polivinílico, acetatos polivinílicos hidrolisados, copolímeros de acetato de polivinilpirrolidona-vinílico, álcoois polivinílicos, copolímeros de álcool polivinílico, metil éter polivinílico, copolímeros anidro de metil éter-maleico polivinílicos, ceras, polímeros de látex, celuloses incluindo etilceluloses e metilceluloses, hidroximetilceluloses, hidroxipropilceluloses, hidroximetilpropil- celuloses, polivinilpirrolidonas, alginatos, dextrinas, malto-dextrinas, polissacarídeos, gorduras, óleos, proteínas, goma caraia, goma de jaguar, goma de tragacanto, gomas de polissacarídeo, mucilagem, gomas aráveis, goma-laca, polímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno, polímeros e copolímeros à base de

proteína de soja, lignossulfonatos, copolímeros acrílicos, amidas, polivinilacrilatos, zeínas, gelatina, carboximetilcelulose, quitosano, polióxido de etileno, polímeros e copolímeros de acrilimida, acrilato de polihidroxietil, monômeros de metilacrilimida, alginato, etilcelulose, policloroprene, e xaropes ou misturas disto. Os polímeros identificados acima incluem aqueles conhecidos na técnica, como AGRIMER VA 6 e LICOWAX KST. Destacam-se como adesivos os copolímeros de acetato polivinilpirrolidona-vinílico e ceras solúveis em água (por exemplo, polietileno glicol).

[0078] A quantidade total de adesivo (isto é, a soma do componente (b) e adesivos no componente (d)) na composição que adere a um propágulo revestido se situa, geralmente, na faixa de cerca de 0,001 a 100% do peso do propágulo. Para sementes grandes, a quantidade de adesivo total se situa tipicamente na faixa de cerca de 0,05 a 5% do peso da semente; para sementes pequenas, a quantidade total se situa tipicamente na faixa de cerca de 1 a 100%, mas pode ser superior a 100% do peso da semente se a semente estiver peletizada (isto é, um pélete revestindo a semente). Para outros propágulos, a quantidade de adesivo total se situa tipicamente na faixa de 0,001 a 2% do peso de propágulo.

[0079] Opcionalmente, a presente composição pode conter até cerca de 10% (com base no peso da composição) de diluentes líquidos como um constituinte do componente (d). No contexto da presente revelação e reivindicações, o termo "diluente líquido" exclui água exceto se indicado o contrário. Quando a presente composição compreende um ou mais diluentes líquidos, os mesmos representam geralmente pelo menos 0,1% da composição em peso. Tipicamente, como um constituinte em uma composição que reveste um propágulo, os diluentes líquidos são relativamente não voláteis, isto é, têm um ponto de ebulição normal superior a cerca de 100°C, mais tipicamente, superior a cerca de 160°C, e, de preferência, superior a cerca de 200°C. Os

exemplos de diluentes líquidos incluem N-alquil-pirrolidonas, sulfóxido de dimetila, etileno glicol, polipropileno glicol, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, parafinas, alquilnaftalenos, óleos de oliva, rícino, semente de linho, tungue, gergelim, milho, amendoim, semente de algodão, soja, colza e coco, ésteres de ácido graxo, cetonas como isoforona e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, e álcoois como ciclohexanol, decanol, benzil e tetrahidrofurfuril álcool. Os diluentes líquidos típicos estão descritos em Marsden, Solvents Guide, 2a Ed., Interscience, New York, 1950. Como a presença de diluentes líquidos pode amolecer uma composição que reveste um propágulo, a presente composição tipicamente compreende não mais que cerca de 5% de diluentes líquidos em peso.

[0080] Opcionalmente, a presente composição pode conter até cerca de 75% (com base no peso da composição) de diluentes sólidos como um constituinte do componente (d). Quando a presente composição compreende um ou mais diluentes sólidos, as mesmas geralmente representam pelo menos cerca de 0,01%, mais tipicamente pelo menos cerca de 0,1% da composição em peso. No contexto da presente revelação e reivindicações, os diluentes sólidos são considerados substâncias sólidas que fornecem, principalmente, massa ao invés de outra propriedade útil (por exemplo, adesivo, tensoativo). Os diluentes sólidos típicos estão descritos em Watkins et al, Handbook of Insecticide Dust Diluents e Carriers, 2a Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Os diluentes sólidos incluem, por exemplo, argilas como bentonita, montmorillonita, atapulgita e caolina, amido, açúcar, sílica, talco, terra diatomácea, ureia, carbonato de cálcio, carbonato e bicarbonato de sódio e sulfato de sódio. Concentrações elevadas de diluentes sólidos (isto é até cerca de 75%) estão tipicamente incluídas em uma composição da presente invenção para peletizar sementes. Para peletizar sementes, os diluentes sólidos são, de preferência, insolúveis, por exemplo,

bentonita, montmorillonita, atapulgita e caolina (argilas), sílica (por exemplo, sílica em pó) e carbonato de cálcio (por exemplo, rocha calcária moeda). Quando a presente composição não se destina ao uso na peletização de sementes, a quantidade de diluentes sólidos representa tipicamente não mais que cerca de 10% da composição em peso.

[0081] Os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b) tipicamente evitam a necessidade de inclusão de tensoativos adicionais como agentes umectantes e dispersantes, mas um ou mais desses tensoativos podem ser incluídos na composição como um constituinte do componente (d). Se a presente composição inclui agentes umectantes ou dispersantes adicionais, os mesmos estão tipicamente presentes em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1% da composição em peso. Tipicamente, a presente composição não inclui mais que cerca de 15%, mais tipicamente não mais que cerca de 10%, e mais tipicamente não mais que cerca de 5% de tensoativos adicionais em peso.

[0082] Os exemplos de agentes dispersantes incluem tensoativos aniônicos como ésteres de fosfato de tristirilfenol etoxilados (por exemplo, SOPROPHOR 3D33), ácidos alquilarilsulfônico e seus sais (por exemplo, SUPRAGIL MNS90), sulfonatos de lignina (por exemplo, lignossulfonato de amônio ou lignossulfonato de sódio), sulfonatos de polifenol, ácidos poliacrílicos, copolímeros de enxerto de acrílico como copolímeros de enxerto de ácido acrílico /metil metacrilato/polioxietileno (por exemplo, ATLOX 4913), e outros polímeros que combinam polioxialquileno com funcionalidade de ácido como ATLOX 4912 (copolímero em bloco de polioxi etileno e ácido hidroxisteárico).

[0083] Os exemplos de agentes umectantes (alguns dos quais se sobrepõem a agentes dispersantes) incluem sais de sulfato de alquila (por exemplo, SIPON LC 98 (lauril sulfato de sódio)), sais de alquil éter sulfato (por

exemplo, lauril éter sulfato de sódio), alquilarilsulfonatos (isto é, sais de ácidos alquilarilsulfônicos, incluindo ácidos arilsulfônicos substituído por mais que uma porção de alquila) como alquilbenzenesulfonatos de sódio ou cálcio (por exemplo, RHODACAL DS1) e alquilnaftalenossulfonatos (por exemplo, RHODACAL BX-78), sais de sulfonato a-olefina, sais de dialquil sulfosuccinato e sais de ácidos policarboxílicos.

[0084] Os tensoativos adicionais incluem, por exemplo, álcoois etoxilados, alquilfenóis etoxilados, ésteres de ácido graxo de sorbitano etoxilados, ésteres de ácido graxo de sorbitol etoxilados, aminas etoxiladas, ácido graxos e ésteres etoxilados (incluindo vegetais etoxilados), organossilicones, N,N-dialquiltauratos, glicol ésteres, condensados de formaldeído, e polímeros em bloco exceto copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno não iônicos.

[0085] O componente (d) também pode compreender um ou mais agentes antiespumantes. Os agentes antiespumantes são tensoativos que podem, de forma eficaz, evitar formação de espuma ou reduzir ou eliminar isto uma vez formado. Os exemplos de agentes antiespumantes incluem óleos de silicone, óleos minerais, polidialquilsiloxanos como polidimetilsiloxanos, ácido graxos e seus sais com cátions polivalentes como cálcio, magnésio e alumínio, alcino dióis (por exemplo, SURFYNOL 104), e ésteres fluoroalifáticos, ácidos perfluoroalquilfosfônico e perfluoro- alquilfosfínico, e sais disto. Quando a presente composição compreende um ou mais agentes antiespumantes, os mesmos representam tipicamente pelo menos cerca de 0,01% e não mais que cerca de 3% da composição em peso. Mais tipicamente, os agentes antiespumantes representam não mais que cerca de 2% e mais tipicamente não mais que cerca de 1% da composição em peso.

[0086] Os documentos McCutcheon's Emulsifiers and Detergents and McCutcheon's Functional Materials (Edições norte-americana e

internacional, 2001), The Manufacturing Confection Publ. Co., Glen Rock, Nova Jersey, bem como Sisely e Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., Nova York, 1964, listam tensoativos e usos recomendados.

[0087] O componente (d) pode compreender um ou mais agentes anticongelamento. Os agentes anticongelamento evitam congelamento da composição da presente invenção prolongado com um veículo líquido aquoso antes de revestimento sobre prapágulos. Os exemplos de agentes anticongelamento, que podem ser sobrepor com diluentes líquidos, incluem glicóis como etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, glicerol, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol ou polietileno glicol de peso molecular na faixa de cerca de 200 a cerca de 1000 daltons. Os agentes anticongelamento de destaque para a composição da presente invenção incluem etileno glicol, propileno glicol, glicerol, 1,3-propanediol e 1,2-propanediol. Quando o componente (d) compreende um ou mais agentes anticongelamento, os mesmos tipicamente representam pelo menos cerca de 0,1% e não mais que cerca de 14% da composição em peso. Mais tipicamente, os agentes anticongelamento não representam mais que 10% e mais tipicamente não mais que cerca de 8% do peso total da composição.

[0088] O componente (d) pode compreender um ou mais agentes de aglomeração. Os agentes espessantes (isto é, espessantes) aumentam a viscosidade do meio líquido contínuo formado quando a presente composição é estendida com um veículo líquido aquoso. Ao aumentar a viscosidade, a tendência de partículas sólidas (por exemplo, do componente (a)) se assentarem é reduzida. Devido ao fato de que o componente (b) também aumenta a viscosidade, incluindo um ou mais agentes de aglomeração no componente (d) geralmente não é necessário e, de fato, pode ser pouco prestativo se a viscosidade da composição já estiver na medida desejada.

Incluir um ou mais agentes de aglomeração no componente (d) pode ser benéfico para diminuir o assentamento de partículas do componente (a) se a composição se estender com uma grande quantidade de veículo líquido aquoso em relação ao componente (b), particularmente quando o componente (b) compreende principalmente copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos de peso molecular relativamente baixo (isto é, menos que cerca de 3500 daltons). Os exemplos de agentes de aglomeração úteis para a presente composição incluem polióis como glicerol, polissacarídeos incluindo heteropolissacarídeos como goma de xantana, e argilas hidratadas com tamanhos de partícula muito pequenos (por exemplo, 2 nm) como o aluminossilicato de magnésio hidratado ACTI-GEL 208 (Active Minerals). Destaca-se o glicerol que tem propriedades anticongelamento e espessante. Uma lista extensiva de espessantes e suas aplicações pode ser encontrada em 2005, Volume 2: Functional Materials por McCutcheon publicado por MC Publishing Company. Se o componente (d) compreende um ou mais agentes de aglomeração, os mesmos tipicamente representam pelo menos cerca de 0,1% e não mais que cerca de 5% da composição em peso.

[0089] O componente (d) pode compreender um constituinte preservativo que consistem essencialmente em um ou mais agentes estabilizantes ou biocidas, a quantidade do constituinte conservante representa tipicamente até cerca de 1% da composição em peso. Quando um constituinte conservante está presente, o mesmo representa tipicamente pelo menos cerca de 0,01% da composição em peso. O constituinte conservante não excede tipicamente cerca de 1%, mais tipicamente cerca de 0,5% e mais tipicamente cerca de 0,3% do peso total da composição.

[0090] Os agentes estabilizantes evitam a decomposição de ingredientes ativos (isto é, componente (a) e/ou componente (c)) durante armazenamento, por exemplo, antioxidantes (como butilhidroxitolueno) ou

modificadores de pH (como ácido cítrico ou ácido acético). Os biocidas podem evitar ou reduzir contaminação microbiana em uma composição formulada. Os biocidas particularmente adequados são bactericidas como LEGEND MK (mistura de 5-cloro-2-metil-3(2H)-isotiazolona com 2-metil-3(2H)-isotiazolona), EDTA (ácido etilenodiaminatetraacético), formaldeído, ácido benzoico, ou 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona ou seus sais, por exemplo, PROXEL BD ou PROXEL GXL (Arch). Destaca-se a presente composição em que o componente (d) compreende um biocida, em particular, um bactericida como 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona ou um de seus sais.

[0091] O componente (d) também pode compreender um ou mais fertilizantes. Os fertilizantes incluídos no componente (d) podem fornecer nutrientes de planta como nitrogênio, fósforo e potássio e/ou micronutrientes como manganês, ferro, zinco e molibdênio. Destaca-se, para a inclusão no componente (d) os micronutrientes como manganês, ferro, zinco e molibdênio. Se um ou mais dentre os fertilizantes estiverem presentes, os mesmos representam tipicamente pelo menos cerca de 0,1% e não mais que cerca de 20% da composição em peso, embora possam ser incluídas quantidades superiores.

[0092] Outros ingredientes de formulação podem ser incluídos na presente composição como componente (d) como modificadores de reologia, corantes e similares. Esses ingredientes são conhecidos por um versado na técnica e podem ser encontrados descritos, por exemplo, em Volume 2: Functional Materials, de McCutcheon, publicado por MC Publishing Company anualmente.

[0093] Um aspecto da presente invenção é um propágulo geotrópico revestido com uma quantidade eficaz como inseticida da composição mencionada acima. Os propágulos geotrópicos incluem sementes. A presente invenção é virtualmente aplicável a todas sementes, incluindo

sementes de trigo (*Triticum aestivum* L.), trigo duro (*Triticum durum* Desf), cevada (*Hordeum vulgare* L.), aveia (*Avena sativa* L.), centeio (*Secale cereale* L.), milho (*Zea mays* L.), sorgo (*Sorghum vulgare* Pers.), arroz (*Oriza sativa* L.), arroz selvagem (*Zizania aquatica* L.), algodão (*Gossypium barbadense* L. e *G. hirsutum* L.), linho (*Linum usitatissimum* L.), girassol (*Heliantus annuus* L.), soja (*Glycine max* Merr.), feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), feijão de lima (*Phaseolus limensis* Macf), fava (*Vicia faba* L.), ervilha (*Pisum sativum* L.), amendoim (*Arachis hypogaea* L.), alfalfa (*Medicago sativa* L.), beterraba (*Beta vulgaris* L.), alface (*Lactuca sativa* L.), colza (*Brassica rapa* L. e *B. napus* L.), safas de couve como repolho, couve-em-flor e brócolis (*Brassica oleracea* L.), nabo (*Brassica rapa* L.), folha (oriental) mostarda (*Brassica juncea* Coss.), mostarda escura (*Brassica nigra* Koch), tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.), batata (*Solanum tuberosum* L.), pimenta (*Capsicum frutescens* L.), berinjela (*Solanum melongena* L.), tabaco (*Nicotiana tabacum*), pepino (*Cucumis sativus* L.), melão (*Cucumis melo* L.), melancia (*Citrullus vulgaris* Schrad.), abóbora (*Curcubita pepo* L., *C. moschata* Duchesne, e *C. maxima* Duchesne.), cenoura (*Daucus carota* L.), zínia (*Zinnia elegans* Jacq.), cosmos (por exemplo, *Cosmos bipinnatus* Cav.), crisântemo (*Chrisantemum* spp.), Escabiosa (*Scabiosa atropurpurea* L.), boca de dragão (*Antirrhinum majus* L.), gérbera (*Gerbera jamesonii* Bolus), mosquitinho (*Gypsophila paniculata* L., *G. repens* L. e *G. elegans* Bieb.), estátice (por exemplo, *Limonium sinuatum* Mill., *L. sinense* Kuntze.), estrela brilhante (por exemplo, *Liatris spicata* Willd., *L. picnostachya* Michx., *L. scariosa* Willd.), lisianto (por exemplo, *Eustoma grandiflorum* (Raf.) Shinn), alquiléia (por exemplo, *Achillea filipendulina* Lam., *A. millefolium* L.), cravo de defunto (por exemplo, *Tagetes patula* L., *T. erecta* L.), tilápia (por exemplo, *Viola cornuta* L., *V. tricolor* L.), não-me-toque (por exemplo, *Impatiens balsamina* L.), petúnia (*Petunia* spp.), gerânio (*Geranium* spp.) e coléus (por exemplo, *Solenostemon scutellarioides* L. Codd). Os

propágulos geotrópicos incluem rizomas, tubérculos, bulbos ou cormos, ou divisões viáveis disto. Rizomas, tubérculos, bulbos e cormos apropriados, ou divisões viáveis disto incluem aqueles de batata (*Solanum tuberosum* L.), batata doce (*Ipomoea potatoes* L.), inhame (*Dioscorea cayenensis* Lam. e *D. rotundata* Poir.), cebola (por exemplo, *Allium cepa* L.), tulipa (*Tulipa* spp.), palma de Santa Rita (*Gladiolus* spp.), lírio (*Lilium* spp.), narciso (*Narcissus* spp.), dália (por exemplo, *Dahlia pinnata* Cav.), íris (*Iris germanica* L. e outras espécies), açafrão (*Crocus* spp.), anêmona (*Anemone* spp.), jacinto (*Hyacinth* spp.), parreira (*Muscari* spp.), iridácea (por exemplo, *Freesia refracta* Klatt., *F. armstrongii* W. Wats), cebola ornamental (*Allium* spp.), erva azeda (*Oxalis* spp.), cila (*Scilla peruviana* L. e outras espécies), ciclame (*Cyclamen persicum* Mill, e outras espécies), glória-da-neve (*Chionodoxa luciliae* Boiss. e outras espécies), cila listrada (*Puschkinia scilloides* Adams), copo de leite (*Zantedeschia aetiopica* Spreng., *Z. elliotiana* Engler e outras espécies), gloxínia (*Sinningia speciosa* Bent. & Hook.) e begônia tuberosa (*Begonia tuberhybrida* Voss.). O cereal, vegetal, plantas ornamentais (incluindo flor) e safras de fruta citados acima são ilustrativos, e não devem ser considerados uma limitação de qualquer forma. Por razões de espectro de controle de inseto e importância econômica, as realizações de revestimento de sementes de algodão, milho, soja, colza e arroz, e revestimento de tubérculos e bulbos de batata, batata doce, cebola, tulipa, narciso, açafrão e jacinto se destacam. Também se destacam as realizações nas quais o propágulo geotrópico é uma semente, por exemplo, de algodão, milho, soja, colza ou arroz.

[0094] A presente composição pode ser revestida sobre propágulos geotrópicos que contêm material genético introduzido por modificação genética (isto é, de forma transgênica) ou modificado por mutagênese para fornecer traços vantajosos. Os exemplos de tais traços incluem tolerância a herbicidas, resistência a pragas fitofagoras (por exemplo,

insetos, aracnídeos, afídeos, aranhas, nematódeos, lesmas, vírus, bactérias e fungos patogênicos de planta), crescimento de planta aperfeiçoado, tolerância aumentada de condições de crescimento adversas como temperaturas baixas e elevadas, umidade do solo baixa e elevada, e salinidade elevada, frutificação ou florescimento aumentado, rendimentos de colheita mais satisfatórios, maturação mais rápida, qualidade superior e/ou valor nutricional do produto colhido, ou propriedades de processo ou armazenamento aperfeiçoadas dos produtos colhidos. As plantas transgênicas podem ser modificadas para expressar múltiplos traços. Os exemplos de plantas que contêm traços fornecidos por modificação genética ou mutagênese incluem variedades de milho, algodão, soja e batata que expressam uma toxina inseticida de *Bacillus thuringiensis* como YIELD GARD, KNOCKOUT, STARLINK, BOLLGARD, NuCOTN e NEWLEAF, e variedades tolerantes a herbicida de milho, algodão, soja e colza como ROUNDUP READY, LIBERTY LINK, IMI, STS e CLEARFIELD, bem como safras que expressam N-acetiltransferase (GAT) para fornecer resistência a herbicida glifosato, ou safras que contêm o gene HRA que fornece resistência a herbicidas que inibem acetolactato sintase (ALS). A presente composição inseticida pode interagir sinergicamente com traços introduzidos por modificação genética ou modificados por mutagênese, intensificando assim a expressão fenotípica ou eficácia dos traços ou aumento da eficácia de controle de inseto da presente composição. Em particular, a presente composição inseticida pode interagir sinergicamente com a expressão fenotípica de proteínas ou outros produtos naturais tóxicos a pragas invertebradas para fornecer controle superior ao aditivo dessas pragas.

[0095] A espessura de revestimentos da presente composição em propágulos geotrópicos pode variar de filmes delgados com 0,001 mm de espessura a camadas de cerca de 0,5 a 5 mm de espessura. De modo geral, um revestimento que aumenta o peso de uma semente em até 25% é definido

como um revestimento de filme. As sementes revestidas com filme retêm o formato da semente não revestida. Um revestimento que aumenta o peso da semente em mais que 25% é denominado um revestimento de pélete. Tipicamente, um revestimento de pélete aumenta o peso de semente em pelo menos cerca de 100%. Um processo para aplicar um revestimento de pélete a uma semente é denominado como peletização. O revestimento sobre propágulos geotrópicos pode compreender mais que uma camada de aderência, em que apenas uma precisa compreender a presente composição. De modo geral, os péletes são mais satisfatórios para pequenas sementes, devido a sua capacidade de fornecer uma quantidade eficaz como inseticida da presente composição não se limitar à área de superfície da semente, e peletizar pequenas sementes também facilita a transferência de sementes e operações de plantio. Devido a ser grande o tamanho e área de superfície, as grandes sementes e bulbos, tubérculos, cormos e rizomas e seus cortes viáveis geralmente não são peletizados, mas, ao invés disso, são revestidos com um filme delgado.

[0096] Para aplicação de um revestimento da composição descrita acima a um propágulo geotrópico, a composição se estende, tipicamente, em primeiro lugar, com um veículo líquido aquoso volátil para fornecer uma composição líquida que consiste em cerca de 5 a 80% em peso da composição mencionada acima (não estendido) (isto é, mistura que compreende componentes (a), (b) e opcionalmente (c) e (d)) e cerca de 20 a 95% em peso do veículo líquido aquoso volátil. Alternativa e mais tipicamente, um ou mais dentre componentes de composição são, em primeiro lugar, misturados com o veículo líquido aquoso volátil antes dos componentes serem combinados para fornecer a composição líquida que contém os componentes (a), (b) e opcionalmente (c) e (d) em combinação com cerca de 20 a 95% em peso do veículo líquido aquoso volátil. A quantidade de veículo líquido aquoso volátil

representa mais tipicamente pelo menos cerca de 25% e mais tipicamente pelo menos cerca de 30% da composição líquida em peso. Além disso, a quantidade de veículo líquido aquoso volátil representa mais tipicamente não mais que cerca de 70% da composição líquida em peso.

[0097] No contexto da presente revelação e reivindicações, a expressão "veículo líquido aquoso volátil" se refere a uma composição que consiste em pelo menos cerca de 50% de água em peso e opcionalmente um ou mais compostos solúveis em água que são líquidos a 20°C e têm um ponto de ebulição normal não superior a cerca de 100°C. Esses compostos líquidos solúveis em água deveriam ser não fitotóxicos ao propágulo geotrópico a ser revestido. Os exemplos de tais compostos líquidos solúveis em água são acetona, acetato metílico, metanol e etanol. No entanto, um veículo líquido aquoso volátil principal ou completamente de água é tipicamente preferencial, devido ao fato de a água ser pouco dispendiosa, não inflamável, ecológica e não fitotóxica. Tipicamente, o veículo líquido aquoso volátil compreende pelo menos cerca de 80%, mais tipicamente pelo menos cerca de 90%, e mais tipicamente pelo menos cerca de 95% de água em peso. Em algumas realizações, o veículo líquido aquoso volátil consiste essencialmente em água. Em algumas realizações, o veículo líquido volátil é água.

[0098] Na composição líquida que compreende o veículo líquido aquoso volátil, o veículo líquido aquoso volátil forma uma fase líquida contínua na qual outros componentes (por exemplo, componentes (a), (b) e opcionalmente (c) e (d)) são suspensos ou dissolvidos. Notar que a composição líquida consiste em um veículo líquido aquoso volátil junto com uma composição inseticida definida com o uso do termo aberto "que compreende", a composição inseticida pode introduzir constituintes sólidos ou líquidos não especificados na composição líquida. Além disso, os componentes (b), (c) e (d) podem incluir constituintes líquidos (por exemplo, diluentes

líquidos relativamente não voláteis, agentes anticongelamento) que pode dissolver e fazer parte da fase líquida contínua. Tipicamente, pelo menos parte do componente (a) está presente como partículas suspensas na fase líquida contínua e, portanto, a composição líquida pode ser descrita como uma composição de concentrado de suspensão. Em algumas realizações, pelo menos cerca de 90%, ou 95% ou 98% do componente (a) estão presentes como partículas suspensas na fase líquida contínua. Tipicamente, mais que 95% em peso das partículas têm um tamanho de partícula menor que cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

[0099] O estado de agregação do componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico (isto é, o componente (b)) na composição líquida depende de tais parâmetros como ingredientes, concentração, temperatura e força iônica. A composição líquida tipicamente compreende partículas suspensas do componente (a) que tem grandes áreas de superfície em relação a seus volumes. As moléculas de copolímero em bloco de EO/PO não iônicas são geralmente adsorvidas em tais interfaces (por exemplo, como monocamadas, bicamadas ou hemimicelas) de preferência para permanecer na solução, e apenas quando as interfaces estão saturadas as concentrações elevadas das moléculas permanecem na fase aquosa. Portanto, a presença de partículas do componente (a) permite que a composição líquida acomode mais componentes (b) sem a formação de uma fase componente separada (b) o que seria esperado com base apenas na solubilidade da água. Se a composição líquida contiver componente (b) em excesso de sua adsorção sobre as partículas de componente (a) e sua solubilidade na fase veículo aquosa, uma porção do componente (b) estará presente em uma fase distinta, como partículas sólidas ou como gotículas líquidas dependendo das propriedades físicas (por exemplo, ponto de fusão) do componente (b).

[00100] A composição líquida que compreende o veículo líquido

aquoso volátil é, de modo frequente, preparada de forma mais conveniente através da mistura de componentes (a) e (b) e opcionalmente (c) e (d) com o veículo líquido aquoso volátil (por exemplo, água). Conforme observado acima, o componente (b) é solúvel em água a uma medida de pelo menos 5% a 20°C. Para facilitar a dissolução do componente (b) na formulação, é preferencial dissolver o componente (b) no veículo líquido aquoso antes de misturar com outros ingredientes.

[00101] Na composição líquida, o tamanho de partícula mediano de partículas do componente (a) é de preferência menor que cerca de 10 µm para fornecer suspensibilidade satisfatória bem como disponibilidade biológica elevada e reveste a cobertura do propágulo. Mais preferencialmente, o tamanho de partícula mediano do componente (a) é menor que 4 µm ou 3 µm ou 2 µm e mais preferencialmente menor que cerca de 1 µm. Tipicamente, o tamanho de partícula mediano é pelo menos cerca de 0,1 µm, porém tamanhos menores de partícula são adequados.

[00102] A moagem pode ser usada para reduzir o tamanho de partícula do componente (a) bem como outros componentes sólidos. Os métodos de moagem são bem conhecidos e incluem moagem em moinho de bola, moagem em moinho de microesfera, moagem em areia, moagem colóide e moagem a ar. Os mesmos podem ser combinados com mesclagem de alta velocidade, que envolve tipicamente alto cisalhamento, para preparar suspensões e dispersões de partículas. Destaca-se, particularmente, a moagem em moinho de bola ou microesfera para reduzir o tamanho de partícula do componente (a). Outros componentes, como componente (b), podem ser incluídos na mistura para moer ou misturar posteriormente com a mistura moída. No entanto, outros componentes que compreendem partículas sólidas que têm inicialmente um tamanho de partícula superior a 10 µm e baixa solubilidade em água são incluídos tipicamente na mistura para moagem.

Embora o componente de copolímero em bloco de EO/PO não iônico (b) e o tensoativo do componente adicional opcional (d) possam ser adicionados após moagem do componente (a), tipicamente uma porção do componente (b) e/ou do tensoativo adicional opcional é incluída na mistura para facilitar moagem do componente (a) em tamanho pequeno de partícula (isto é, menor que 10  $\mu\text{m}$ ).

[00103] A moagem é frequentemente desnecessária em métodos para o preparo da composição líquida ao dissolver, em primeiro lugar, o componente (a) em um solvente orgânico. Em um método, os componentes (a) e (b) e, opcionalmente, outros componentes são dissolvidos em um solvente orgânico, e, então, um solvente miscível no qual os componentes (a) e (b) são muito menos solúveis é adicionado à solução de componentes (a) e (b) para formar um precipitado. O precipitado é coletado e suspenso no veículo líquido aquoso volátil (por exemplo, água) para revestir prapágulos. N-metil-2-pirrolidona e dietil éter são adequados como os solventes mais solúveis e menos solúveis, respectivamente, quando os copolímeros em bloco de EO/PO não iônicos do componente (b) têm um elevado conteúdo de polioxietileno (por exemplo, cerca de 80% ou mais), ocasionando, deste modo, baixa solubilidade em dietil éter.

[00104] Em um método relacionado, os componentes (a) e (b) e, opcionalmente, outros componentes são dissolvidos em um sistema de solvente orgânico que compreendem um solvente de ebulição inferior no qual o componente (a) é muito solúvel e um solvente de ebulição superior no qual o componente (a) é menos solúvel (por exemplo, um sistema de solvente binário de diclorometano e etanol), e, então, o solvente é evaporado sob vácuo. O resíduo é, então, suspenso no veículo líquido aquoso volátil (por exemplo, água) para revestir prapágulos.

[00105] Em outro método, o componente (a) e o componente (b) são dissolvidos em um solvente orgânico miscível em água como N-metil-2-

pirrolidona. A solução é, então, colocada dentro de uma membrana de diálise vedada, que é selecionada para permitir que o solvente orgânico e água se equilibrem, mas não permite a passagem do componente (a) e do componente (b). A membrana de diálise vedada é, então, colocada em água para permitir a substituição do solvente orgânico com água. A entrada de água na membrana de diálise faz com que o componente (a) cristalize e forma uma pasta aquosa. A pasta aquosa resultante é usada para revestir propágulos.

[00106] Após a composição líquida que compreende o veículo líquido aquoso volátil ser preparada, a mesma pode ser aplicada à superfície de um propágulo através de qualquer uma dentre as diversas técnicas conhecidas na técnica, que envolvem evaporação do veículo líquido aquoso volátil para deixar um revestimento da composição inseticida que compreende os componentes (a), (b) e opcionalmente (c) e (d) que aderem à superfície do propágulo. Várias máquinas e processos de revestimento estão disponíveis para um versado na técnica. Os processos adequados incluem aqueles listados em P. Kosters et al, Seed Treatment: Progress and Prospects, 1994 BCPC Monograf No 57 e as referências listadas no mesmo. Os processos de revestimento também estão descritos nas Patentes U.S. 5.527.760 e 6.202.345. Três técnicas bem conhecidas incluem o uso de máquinas de revestimento de cilindro, técnicas de leito fluidizado e leitos de jorro. As sementes podem ser predimensionadas antes do revestimento. Após revestimento, as sementes são secas e, então, opcionalmente dimensionadas através da transferência para uma máquina de dimensionamento. Essas máquinas são conhecidas na técnica.

[00107] Em um método, os propágulos são revestidos através de aspersão da composição líquida que compreende o veículo líquido aquoso volátil diretamente em um leito de tambor rotativo de propágulos e, então, através da secagem dos propágulos. Em uma realização para revestir

sementes, a semente e o material de revestimento são misturados em um aparelho de revestimento de semente convencional. A taxa ótima de laminação e aplicação do revestimento depende da semente. Para sementes oblongas grandes, como aquela de algodão, um aparelho de revestimento de semente satisfatório compreende um recipiente do tipo rotatório com pás de hélice de suspensão girado a uma velocidade rotacional suficiente para manter uma ação de laminação da semente, facilitando uma cobertura uniforme. O revestimento de semente deve ser aplicado ao longo de um tempo suficiente para permitir a secagem para minimizar o acúmulo da semente. O uso de ar forçado ou ar forçado aquecido pode permitir o aumento da taxa de aplicação. Um versado na técnica também reconhecerá que esse processo pode ser um processo por lote ou contínuo. Como o nome implica, um processo contínuo permite que as sementes fluam continuamente ao longo do ciclo de produto. Novas sementes entram no recipiente em uma corrente estável para substituir sementes revestidas que saem do recipiente.

[00108] Uma realização de revestimento de semente é a peletização de semente. O processo de peletização aumenta tipicamente o peso da semente em 2 a 100 vezes e também pode ser usado para melhorar o formato da semente para uso em semeadores mecânicos. As composições de peletização contêm, em geral, um diluente sólido, o qual é tipicamente um material particulado insolúvel, como argila, calcário da terra, sílica em pó, etc. para fornecer volume além de um agente de aglomeração ou formador de filme. Dependendo da extensão do revestimento aplicado, a peletização pode fornecer um formato esférico às sementes que são normalmente alongadas ou irregularmente conformadas. Um método para produzir péletes é descrito em Agrow, The Seed Treatment Market, Capítulo 3, PJB Publications Ltd., 1994.

[00109] Um aspecto da presente invenção é um método para proteger um propágulo geotrópico e uma planta derivada do mesmo de uma

praga de inseto fitófago através do revestimento do propágulo com uma quantidade eficaz como inseticida da composição líquida que compreende componentes (a), (b) e opcionalmente (c) e (d) junto a um veículo líquido aquoso volátil e, então, através da evaporação do veículo líquido aquoso volátil da composição. Esse processo de revestimento constitui um tratamento do propágulo fornecendo um revestimento de uma quantidade eficaz como inseticida da composição inseticida no propágulo. O revestimento da composição no propágulo fornece uma quantidade eficaz como inseticida do componente (a) (isto é, um ou mais inseticidas de diamida antranílica) disponível para absorção no propágulo e/ou raízes que se desenvolvem a partir do propágulo. O copolímero em bloco de EO/PO não-iônico do componente (b) foi revelado para aumentar consideravelmente a absorção do componente (a) nos propágulos e/ou desenvolver raízes para fornecer, através de xilema, o transporte de uma concentração eficaz como inseticida do componente (a) mesmo em desenvolvimento de folhagem a partir do propágulo revestido. O aumento suficiente da absorção pode aumentar as concentrações do componente (a) acima da concentração mínima para eficácia como inseticida não somente na folhagem inferior, mas também na folhagem média até superior, e fornece proteção posteriormente na temporada de crescimento. As concentrações eficazes como inseticida do componente (a) protegem o propágulo e a planta derivada de lesão ou dano causado por uma praga de inseto fitófago através do controle da praga de inseto. Esse controle pode incluir exterminar a praga de inseto, interferindo em seu crescimento, desenvolvimento ou reprodução, e/ou inibindo sua alimentação. Tipicamente, o controle envolve inibição de alimentação e extermínio da praga de inseto.

[00110] Em geral, para proteger uma semente e a folhagem que se desenvolve a partir da mesma de uma praga de inseto fitófago, a presente composição é revestida em um propágulo geotrópico para fornecer o

componente (a) em uma quantidade na faixa de cerca de 0,001 a 50% do peso do propágulo; para sementes, a quantidade está, mais frequentemente, na faixa de cerca de 0,01 a 50% do peso da semente e, mais tipicamente para sementes grandes, na faixa de cerca de 0,01 a 10% do peso da semente. No entanto, quantidades maiores de até cerca de 100% ou mais são úteis, particularmente para peletizar uma semente pequena para proteção de controle de praga invertebrada estendida. Para propágulos, como bulbos, tumefações, cormos e rizomas e seus cortes viáveis, em geral, a quantidade do componente (a) incluído no revestimento de composição está na faixa de cerca de 0,001 a 5% do peso do propágulo, sendo que as porcentagens mais altas são usadas para propágulos menores. Um versado na técnica pode determinar facilmente a quantidade eficaz como inseticida da presente composição e do componente (a) necessária para o nível desejado de controle de praga de inseto fitófago e de proteção de semente e planta.

[00111] Conforme citado nesse relatório descritivo, o termo "praga de inseto fitófago" inclui larvas da ordem de Lepidópteros, como lagartas-do-cartucho, lagartas-rosca, lagartas falsa-medideira e heliotines na família Noctuidae (por exemplo, lagarta-do-cartucho do outono (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), lagarta-do-cartucho da beterraba (*Spodoptera exigua* Hübner), lagarta-rosca preta (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), lagarta medideira do repolho (*Trichoplusia ni* Hübner), lagarta da maçã (*Heliothis virescens* Fabricius)); brocas, insetos formadores de casulos, lagartas-da-teia, lagartas da conífera, lagartas de repolho e desfolhadoras da família Pyralidae (por exemplo, broca do milho europeia (*Ostrinia nubilalis* Hübner), navel orangeworm (*Amyelois transitella* Walker), lagarta-da-teia de raiz de milho (*Crambus caliginosellus* Clemens), lagarta da grama (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); lagartas enroladeiras, lagartas de botões, lagartas de sementes, e lagartas de frutas na família Tortricidae (por exemplo, traça da maçã (*Cydia pomonella* L. (L.

significa Linnaeus)), traça da baga da uva (*Endopiza viteana* Clemens), traça da fruta oriental (*Grapholita molesta* Busck)); e muitos outros lepidópteros economicamente importantes (por exemplo traça-das-crucíferas (*Plutella xylostella* L. da família Plutellidae), lagarta rosada (*Pectinophora gossypiella* Saunders da família Gelechiidae), traça cigana (*Lymantria dispar* L. da família Lymantriidae)); larvas e adultos de alimentação foliar da ordem de Coleoptera, incluindo gorgulhos das famílias Anthribidae, Bruchidae, e Curculionidae (por exemplo, bicudo (*Anthonomus grandis* Boheman), gorgulho aquático do arroz (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), gorgulho do trigo (*Sitophilus granarius* Linnaeus)); besouros saltadores, besouros-pepino, lagartas da raiz, besouros da folha, besouros da batata, e minadoras na família Chrysomelidae (por exemplo, besouro da batata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata* Say), lagarta do milho ocidental (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte)); joaninhas e outros besouros da família Scarabaeidae (por exemplo, besouro japonês (*Popillia japonica* Newman) e joaninha europeia (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); vermes-aramé da família Elateridae e; besouros bicudos da família Scolytidae; adultos e larvas da ordem de Dermaptera, incluindo forfículas da família Forficulidae (por exemplo, forfícula europeia (*Forficula auricularia* L.), forfícula preta (*Chelisoche morio* Fabricius)); adultos e ninfas das ordens Hemípteros e Homoptera como, insetos de planta da família Miridae, cigarras da família Cicadidae, gafanhotos (por exemplo, *Empoasca* spp.) da família Cicadellidae, delfacídeos das famílias Fulgoridae e Delphacidae, membracídeos da família Membracidae, psilídeos da família Psyllidae, moscas brancas da família Aleyrodidae, afídeos da família Aphididae, filorexa da família Phylloxeridae, cochonilhas-farinhentas da família Pseudococcidae, cochonilhas das famílias Coccidae, Diaspididae e Margarodidae, percevejos da família Tingidae, pentatomídeos da família Pentatomidae, percevejos da gramínea (por exemplo, *Blissus* spp.) e outros

insetos de semente da família Lygaeidae, cigarrinhas da família Cercopidae, insetos da abobrinha da família Coreidae, e insetos vermelhos e manchadores-do-algodão da família Pyrrhocoridae; adultos e imaturos da ordem de Orthoptera, incluindo gafanhotos, locustas e grilos (por exemplo, gafanhotos migratórios (por exemplo, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), gafanhoto americano (por exemplo, *Schistocerca americana* Drury), locusta do deserto (*Schistocerca gregaria* Forskal), locusta migratória (*Locusta migratoria* L.), paquinhas da terra (*Gryllotalpa* spp.)); adultos e imaturos da ordem de Diptera, incluindo mineradores, mosquitos, moscas de frutas (Tephritidae), moscas-dos-olhos (por exemplo, *Oscinella frit* L.), larvas de solo e outros Nematocera; adultos e imaturos da ordem de Thysanoptera, incluindo tripes da cebola (*Thrips tabaci* Lindeman) e outros tripes de alimentação foliar. Destaca-se o presente método para proteger um propágulo ou planta derivada do mesmo de uma praga de inseto fitófago em que a praga de inseto está em uma ordem taxonômica selecionada a partir de Hemípteros (particularmente as famílias Aleyrodidae, Aphididae, Cicadellidae, Delphacidae) e Lepidópteros (particularmente as famílias Gelechiidae, Lymantriidae, Noctuidae, Plutellidae, Pyralidae e Tortricidae). Destaca-se, particularmente, o presente método em que a praga de inseto está na família Noctuidae.

[00112] Sem elaboração adicional, acredita-se que um versado na técnica que usa a descrição anterior pode utilizar a presente invenção em sua extensão total. Portanto, os exemplos a seguir são interpretados como meramente ilustrativos e não limitantes da descrição de qualquer maneira.

#### **EXEMPLOS**

[00113] A Tabela 1 descreve os copolímeros em bloco de EO/PO não-iônico usados nos Exemplos e nos Exemplos Comparativos. Todos esses copolímeros em bloco de EO/PO são produtos da BASF Corporation. O peso molecular e os valores de HLB para poloxâmeros são de Guo et al., Journal of

Colloid e Interface Science 2006, 298, 441 a 450.

**TABELA 1. IDENTIDADE DE COPOLÍMEROS EM BLOCO DE EO/PO NÃO-IÔNICO**

Designação comercial	Nome comum	PM (dáltons)	HLB
PLURONIC F68	Polaxâmero 188	8.400	29
PLURONIC F87	Polaxâmero 237	7.700	24
PLURONIC F98	Polaxâmero 288	13.000	28
PLURONIC F108	Polaxâmero 338	14.600	27
PLURONIC F127	Polaxâmero 407	12.600	22
PLURONIC F101	Polaxâmero 331	3.800	1
PLURONIC F121	Polaxâmero 401	4.400	1
PLURONIC P85	Polaxâmero 235	4.600	16
PLURONIC P104	Polaxâmero 334	5.900	13
PLURONIC P105	Polaxâmero 335	6.500	15
PLURONIC P123	Polaxâmero 403	5.750	8

[00114] A Tabela 2 descreve outros ingredientes usados nos Exemplos e Exemplos Comparativos.

**TABELA 2. IDENTIDADE DE OUTROS INGREDIENTES**

<u>Nome</u>	<u>Identidade</u>
Composto 1	3-Bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida
Composto 2	3-Bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida
AGNIQUE GLY 96 (Cognis Corp)	Glicerol
RHODOPOL 23 (Rhodia)	Goma de xantana (Heteropolissacarídeo)
LEGEND MK (Rohm & Haas)	Mistura de 5-cloro-2-meil-tiazol-3-ona e 2-metiltiazol-3-ona
DOW 2-3101	20% de emulsão de silicone em água
ACTI-GEL 208 (Active Minerals)	Aluminossilicato de magnésio hidroso

[00115] A Publicação de Pedido PCT nº WO 2006/062978 apresenta métodos para preparar 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida (isto é, Composto 1). O Exemplo 15 desta publicação apresenta a preparação do Composto 1 como um pó que se funde a 177 a 181 °C (com decomposição aparente), que é uma forma de cristal polimorfo que é prontamente hidratado. O Exemplo 15 também apresenta recristalização de 1-propanol para fornecer cristais que se fundem a 217 a 219 °C, que é uma forma de

cristal polimorfo anidro que é resistente à hidratação. As amostras do Composto 1 usadas nos presentes Exemplos e nos Exemplos Comparativos foram testados para conter cerca de 94 a 98% em peso do Composto 1, o qual se acredita ser uma mistura dessas duas formas de cristal polimorfo.

[00116] A Publicação de Patente PCT nº WO 03/015519 também apresenta métodos para preparar 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (isto é, Composto 2). O Exemplo 7 dessa publicação apresenta a preparação do Composto 2 como um pó que se funde a 239 a 240 °C. As amostras do Composto 2 usadas nos presentes Exemplos e Exemplos Comparativos foram testados para conter cerca de 96 a 97% em peso do Composto 2.

[00117] As porcentagens em peso do Composto 1 ou 2 relatadas nos presentes Exemplos referem-se à quantidade do Composto 1 ou 2 contida no material técnico usado; os outros constituintes no material técnico não são separadamente listados, porém, quando adicionados às porcentagens em peso dos componentes da composição listados, resultam em um total de cerca de 100%.

#### **PROCEDIMENTO GERAL PARA REVESTIR SEMENTES**

[00118] Um sistema de leito fluidizado foi usado para revestir sementes com as composições descritas nos exemplos a seguir. As sementes foram jogadas por correntes verticais de ar quente enquanto eram aspergidas com a composição aquosa. O ar quente evaporou o veículo de água da composição aplicado às sementes. A quantidade de composição introduzida no sistema de revestimento foi ajustada para compensar a perda de material que sai da revestidora ou áreas de revestimento diferentes das sementes, a fim de entregar a taxa de

aplicação alvo determinada de ingredientes ativos (por exemplo, o Composto 1 ou o Composto 2) para as sementes.

#### **PROCEDIMENTO GERAL PARA TESTAR CONCENTRAÇÃO DE DIAMIDA ANTRANÍLICA**

##### **EM FOLHAS**

[00119] As folhas de planta foram maceradas com o uso de um homogeneizador de batedor de leite Geno/Grinder 2000 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) e, então, acetonitrila (~5 ml/g do tecido da folha) foi adicionada. A mistura foi adicionalmente agitada por 1 minuto com o uso do homogeneizador Geno/Grinder e, então, centrifugada. O sobrenadante de extrato de acetonitrila foi analisado por cromatografia líquida de alto desempenho com detecção de espectrometria de massa em tandem (HPLC/MS/MS) com o uso de uma cromatografia Alliance HT2795 (Milford, MA USA) da Waters e uma coluna Zorbax SB C18 (2,1 x 50 mm, 5µm) eluída com misturas de água e acetonitrila que contém 0,1% (volume/volume) de ácido fórmico, com detecção através de um Espectrômetro de Massa Quattro Micro API da Waters com o uso de ionização de eletroaspersão (ESI+). As soluções padrão do Composto 1 e do Composto 2 foram preparadas com a adição de quantidades medidas de soluções de estoque do Composto 1 ou do Composto 2 em acetonitrila ou tetrahydrofurano para extratos de acetonitrila de folhas de plantas cultivadas a partir de sementes não-tratadas.

[00120] Em um teste de laboratório que envolve 2º instar larval de *Spodoptera frugiperda* em folhas de milho, uma concentração de 0,033 µg do Composto 2 por g de tecido de folha resultou em 50% de mortalidade em 72 horas, e uma concentração de 0,037 µg por g de tecido foi necessária para alcançar 100% de mortalidade em 72 horas. Em um teste de laboratório adicional que envolve o 2º instar larval de *Spodoptera frugiperda* em folhas de soja tratadas com diversas concentrações do Composto 1 ou do Composto 2, encontrou-se que a concentração do Composto 1 necessária para alcançar

50% de mortalidade em 96 horas era de cerca de 4 a 5 vezes maior do que a concentração do Composto 2.

### **EXEMPLOS 1 A 6 E EXEMPLO COMPARATIVO A**

[00121] Composições aquosas que compreendem o Composto 1 e um copolímero em bloco de EO/PO não-iônico PLURONIC foram preparadas a partir das quantidades relativas de ingredientes listados na Tabela 3. Para cada composição do Exemplo, o composto de PLURONIC foi dissolvido na água, a solução aquosa foi adicionada a outros ingredientes e, então, a mistura resultante foi moída. O tamanho médio de partícula para as composições dos Exemplos 1 a 6 foi medido com o uso de um instrumento Mastersizer da Malvern.

**TABELA 3. IDENTIDADE E PORCENTAGEM DE PESO DE INGREDIENTES EM COMPOSIÇÕES AQUOSAS DOS EXEMPLOS 1 A 6 E DO EXEMPLO COMPARATIVO A**

Ingredientes	Exemplos						
	1	2	3	4	5	6	Comparativo A
Identidade de PLURONIC	F68	F87	F98	F108	F108	F127	F108
Porcentagem de peso	23,3	20,7	12,5	10,2	13,7	12,4	3,0
Composto 1	23,3	20,7	41,8	34,0	13,7	12,4	49,8
ACTI-GEL 208	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
RHODOPOL 23	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DOW 2-3101	0,3	0,3	0,3	0,05	0,05	0,05	0,3
AGNIQUE GLY 96	3	3	3	3	3	3	3
Propileno glicol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Água	46,6	51,8	37,6	49,5	66,3	68,8	38,5
Tamanho médio de partícula	0,75	0,52	0,44	0,82	0,82	0,77	-

[00122] As composições dos Exemplos 1 a 6 e dos Exemplos Comparativos A foram misturados com (1A), uma mistura de 1:3 em peso dos produtos fungicidas MAXIM 4FS (40,3% de fludioxonil) e APRON XL (33,3% de mefenoxam), e (2) o colorante de Corante Ácido Azul e, então, as composições resultantes foram usadas para revestir sementes de canola a uma taxa de aplicação de 0,6 g do Composto 1, 0,067 ml da mistura fungicida (1A) e 0,033 g do colorante (2) por 100 g de sementes (100 g correspondendo a cerca de

23.400 sementes para os Exemplos 1, 5 e 6 e 25.640 sementes para os Exemplos 2 a 4 e para o Exemplo Comparativo A). ("Canola" é um cultivar da espécie de colza *Brassica napus* L. que produz um óleo comestível.)

[00123] As sementes de canola revestidas foram, então, avaliadas quanto à capacidade de fornecer o Composto 1 a folhas que se desenvolvem a partir das sementes. Cada tratamento envolvia quatro potes para fornecer replicação quádrupla. Quatro sementes de canola revestidas foram plantadas em solo de mescla de arei de Matapeake estéril em cada pote e, então, cultivadas em uma câmara de crescimento (25 °C, 18 horas de luz, 6 horas no escuro) por 18 a 20 dias. Três plantas em cada pote foram selecionadas para amostragem. A partir de cada uma das três plantas, a segunda folha foi cortada no caule. Todas as três folhas coletadas de cada pote foram posicionadas em um frasco e, então, analisadas de acordo com o procedimento geral descrito acima para testar a concentração de diamida antranílica em folhas. As concentrações medidas a partir das folhas em cada um dos quatro potes (total de 12 folhas) tiveram suas médias obtidas para fornecer os valores relatados na Tabela 4.

**TABELA 4. CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 1 NAS SEGUNDAS FOLHAS DE PLANTAS DE CANOLA CULTIVADAS A PARTIR DE SEMENTES REVESTIDAS COM COMPOSIÇÕES DOS EXEMPLOS 1 A 6 E DO EXEMPLO COMPARATIVO A.**

Exemplo	Copolímero de EO/PO	Razão entre o copolímero EO/PO e o Composto 1	µg do Composto 1/g da folha
1	PLURONIC F68	1:1	0,09
2	PLURONIC F87	1:1	0,17
3	PLURONIC F98	1:3,3	0,19
4	PLURONIC F108	1:3,3	0,09
5	PLURONIC F108	1:1	0,08
6	PLURONIC F127	1:1	0,06
Comparativo A	PLURONIC F108	1:16,6	0,03

[00124] Os resultados para o Exemplo Comparativo A mostram que uma razão de 1:16,6 entre o componente (b) e o componente (a) resultou

em concentrações mínimas do Composto 1 na segunda folha.

[00125] Um estudo de inseto engaiolado foi conduzido com o uso de sementes revestidas de canola, de acordo com os Exemplos 1 e 2. As sementes foram plantadas individualmente (isto é, uma semente por pote) em potes que tinham 2 cm de amplitude e 4 cm de profundidade e preenchidas com uma mistura de substrato comercial (LA 4 Sunshine Mix®, SunGro Horticulture, Vancouver, Canadá, que compreende musgo de turfa espanho canadense, perlita de grau de granularidade grossa, gesso, lima dolomítica e um agente umectante de longa duração). Após 7 dias, quando as plantas alcançaram o estágio de cotilédone, cada uma das 16 plantas em potes cultivadas a partir de sementes revestidas com um tratamento particular (isto é, Exemplo 1 ou Exemplo 2) estava infestada com 2 besouros de pulga adultos (*Phyllotreta cruciferae* Goeze) e foi posicionada em uma gaiola. Portanto, a gaiola continha um total de 32 besouros. Quatro dias após o posicionamento das plantas com besouros na gaiola, o número de besouros mortos foi registrado e a mortalidade percentual foi calculada. A mortalidade de besouros colocados com plantas cultivadas a partir de sementes revestidas de canola com as composições dos Exemplos 1 e 2 era de 20% e 62%, respectivamente, corrigida pela fórmula da Abbott que ajusta o controle de mortalidade de grupo (W. S. Abbott, J. Econ. Entomol. 1925, 18, 265 a 267).

#### **EXEMPLOS 7 A 12**

[00126] Os Exemplos 7 a 12 ilustram métodos adicionais para preparar composições que compreendem o Composto 1 e um copolímero em bloco de EO/PO não-iônico. O Composto 1 usado nos Exemplos 7 a 9 estava na forma de um pó fino. As composições descritas nos Exemplos 7 a 12 foram misturadas com (1A), uma mistura de 1:3 em peso dos produtos fungicidas MAXIM 4FS (40,3% de fludioxonil) e APRON XL (33,3% de mefenoxam), e (2) o colorante Corante Azul Ácido, e, então, as composições resultantes foram

usadas para revestir sementes de canola a uma taxa de aplicação de 0,6 g do Composto 1, 0,067 ml da mistura fungicida (1A) e 0,033 g do colorante (2) por 100 g de sementes (100 g correspondendo a cerca de 23.400 sementes). As sementes revestidas foram plantadas e cultivadas em uma câmara de crescimento, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito para os Exemplos 1 a 6.

#### **EXEMPLO 7**

[00127] O Composto 1 (2 g) foi adicionado a uma solução de PLURONIC F108 (2 g) dissolvida em água (14 g). A mistura foi posicionada em um banho ultrassônico por 250 minutos, então, agitado por 16 dias e finalmente permitiu-se que repousasse por 14 dias. A composição resultante foi misturada com a mistura fungicida (1A) e o colorante (2), e usada para revestir as sementes de canola, as quais foram plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrou uma concentração de 0,24 µg do Composto 1/g da folha de canola.

#### **EXEMPLO 8**

[00128] O PLURONIC F108 (10,0 g) foi dissolvido em água (80 g). Uma porção dessa solução (12,0 g) foi combinada com o Composto 1 (5,0 g), fornecendo, desse modo, uma razão de peso de cerca de 1:3,75 entre o PLURONIC F108 e o Composto 1. A mistura foi agitada por 18 dias e, então, permitiu-se que repousasse por 4 dias. A composição resultante foi misturada com a mistura fungicida (1A) e o colorante (2), e usada para revestir sementes de canola, as quais foram plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrou uma concentração de 0,12 µg do Composto 1/g de folha de canola.

#### **EXEMPLO 9**

[00129] Uma porção (1,91 g) da solução aquosa de PLURONIC F108 do Exemplo 8 foi misturada com o Composto 1 (0,702 g), fornecendo,

desse modo, uma razão de peso de 1:3.3 entre o PLURONIC F108 e o Composto 1. Essa composição foi misturada por somente um minuto antes de ser adicionalmente misturado à mistura fungicida (1A) e ao colorante (2), e usada para revestir sementes de canola, as quais são plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrou uma concentração de 0,12 µg do Composto 1/g da folha de canola.

#### **EXEMPLO 10**

[00130] O Composto 1 (2,8 g) e o PLURONIC P85 (0,90 g) foram dissolvidos em 70 ml de uma solução que consiste em 30 % em peso de etanol e 70 % em peso de diclorometano. O solvente foi removido através de evaporação giratória. O resíduo foi misturado com água e, então, à mistura fungicida (1A) e ao colorante (2), e foi usado para revestir sementes de canola, as quais são plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrada de uma concentração de 0,12 µg do Composto 1/g da folha de canola.

#### **EXEMPLO 11**

[00131] O Composto 1 (2 g) e o PLURONIC F68 (2 g) foram dissolvidos em N-metil-2-pirrolidona (10 ml). Essa solução foi adicionada a dietil éter (200 ml), resultando na formação de um precipitado sólido. O sólido foi coletado, lavado com dietil éter e seco. O sólido foi suspenso em água, e a suspensão foi misturada com a mistura fungicida (1A) e o colorante (2), e usado para revestir sementes de canola, as quais são plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrou uma concentração de 0,12 µg do Composto 1/g da folha de canola.

#### **EXEMPLO 12**

[00132] O Composto 1 (3,00 g) e o PLURONIC P85 (3,00 g) foram dissolvidos em N-metil-2-pirrolidinona (15 ml). A solução foi transferida em tubagem de diálise celulósica (corte de peso molecular de cerca de 1.000

dáltons, 14 cm de comprimento). As extremidades da tubagem foram grampeadas para reter os conteúdos para diálise. A tubagem foi imersa em água desionizada (cerca de 3,8 l), a qual foi alterada 3 vezes durante 3 dias. A pasta fluida aquosa resultante foi misturada com a mistura fungicida (1A) e o colorante (2), e usada para revestir sementes de canola, as quais são plantadas, e as segundas folhas foram analisadas conforme descrito acima. A análise mostrou uma concentração de 0,28 µg do Composto 1/g da folha de canola.

### **EXEMPLO 13**

[00133] A composição do Exemplo 1 foi misturada com (1B), uma mistura de 1.2:3 em peso dos produtos fungicidas MAXIM 4FS e APRON XL, e (2) o colorante Corante Azul Ácido, e, então, a composição resultante foi usada para revestir sementes de milho a uma taxa de aplicação de 0,11 g do Composto 1, 0,02 ml da mistura fungicida (1B) e 0,05 g do colorante (2) por 100 g de sementes (100 g correspondendo a cerca de 442 sementes). Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,25 mg de cada do Composto 1 e do PLURONIC F68 por semente.

[00134] As sementes de milho revestidas foram avaliadas, então, quanto à capacidade de fornecer o Composto 1 às folhas que se desenvolvem a partir das sementes. Cada tratamento envolvia pelo menos 5 potes para fornecer replicação. Quatro sementes de milho revestidas foram plantadas em solo de mescla de areia de Matapeake estéril em cada pote e, então, cultivadas em uma câmara de crescimento (25 °C, 16 horas na luz, 8 horas no escuro) por 13 a 14 dias. Três plantas em cada pote foram selecionadas para amostragem. A partir de cada uma das três plantas, a terceira folha cortada no caule. Todas as três folhas coletadas de cada pote foram posicionadas em um frasco e, então, analisadas de acordo com o procedimento geral descrito acima para testar a concentração de diamida antranílica nas folhas. As concentrações

medidas a partir das folhas em cada um dos potes replicados (total de pelo menos 15 folhas) tiveram suas médias obtidas para fornecer um valor de 0,7 µg do Composto 1/g de folha de milho.

#### **EXEMPLO 14**

[00135] A composição do Exemplo 3 foi misturada com a mistura fungicida (1B) e o colorante (2), e usada para revestir sementes de milho, as quais são plantadas, e as terceiras folhas foram analisadas conforme descrito no Exemplo 13. Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,25 mg do Composto 1 e 0,075 mg do PLURONIC F98 por semente. A análise das terceiras folhas mostrou uma concentração de 1,0 µg do Composto 1/g da folha de milho.

#### **EXEMPLO 15**

[00136] Uma composição que contém 10% em peso de PLURONIC F108, 33,6 % em peso do Composto 1, 48,8 % em peso de água, 0,5 % em peso de ACTI-GEL 208, 0,2 % em peso de RHODOPOL 23, 0,3 % em peso de DOW 2-3101, 0,05 % em peso de LEGEND MK, 1,5 % em peso de propileno glicol, e 3 % em peso de AGNIQUE GLY 96 foi preparada de acordo com o método dos Exemplos 1 a 6. O tamanho médio de partícula foi medido para ser 0,56 µm. Essa composição foi misturada com a mistura fungicida (1B) e o colorante (2), e usada para revestir sementes de milho, as quais são plantadas, e as terceiras folhas foram analisadas conforme descrito no Exemplo 13. Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,25 mg do Composto 1 e 0,074 mg de PLURONIC F108 por semente. A análise das terceiras folhas mostrou uma concentração de 1,0 µg do Composto 1/g da folha de milho.

#### **EXEMPLOS 16 A 20**

[00137] As composições aquosas que compreendem o Composto 2 e um copolímero em bloco de EO/PO não-iônico de PLURONIC foram

preparadas a partir das quantidades relativas de ingredientes listadas na Tabela 5. Para cada composição do Exemplo, o composto de PLURONIC foi dissolvido em água, a solução aquosa foi adicionada aos outros ingredientes e, então, a mistura resultante foi moída. O tamanho médio de partícula para as composições de Exemplos 18 e 19 foi medido com o uso de um instrumento Mastersizer da Malvern.

**TABELA 5. IDENTIDADE E PORCENTAGEM DE PESO DE INGREDIENTES EM COMPOSIÇÕES AQUOSAS DOS EXEMPLOS 16 A 20**

Ingredientes	Exemplos				
	16	17	18	19	20
Identidade de PLURONIC	F68	F87	F98	F108	F127
Porcentagem de peso	14,6	13,6	12,7	10,2	9,5
Composto 2	48,8	45,6	42,3	33,9	31,5
ACTI-GEL 208	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
RHODOPOL 23	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DOW 2-3101	0,3	0,3	0,3	0,05	0,05
AGNIQUE GLY 96	3	3	3	3	3
Propileno glicol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Água	29,3	34,0	38,0	49,2	52,4
Tamanho médio de partícula	-	-	0,60	0,56	-

[00138] As composições dos Exemplos 16 a 20 foram misturadas com (1B), uma mistura de 1.2:3 em peso dos produtos fungicidas MAXIM F4S e APRON XL, e (2) o colorante Corante Azul Ácido, e, então, as composições resultantes foram usadas para revestir sementes de milho a uma taxa de aplicação de 0,11 g do Composto 2, 0,02 ml da mistura fungicida (1B) e 0,05 g do colorante (2) por 100 g de sementes (100 g correspondendo a cerca de 442 sementes). Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,25 mg do Composto 2 por semente. As sementes de milho revestidas foram plantadas e cultivadas em uma câmara de crescimento conforme descrito para o Exemplo 13. Após 13 a 14 dias de semeadura, as terceiras folhas foram cortadas dos caules das três plantas de milho e combinadas no mesmo frasco para análise.

[00139] Ademais, as composições dos Exemplos 18 e 19 foram

misturadas com a mistura fungicida (1B) e o colorante (2), e, então, as composições resultantes foram usadas para revestir sementes de milho a uma taxa de aplicação de 0,22 g do Composto 2, 0,027 ml da mistura fungicida (1B) e 0,033 g do colorante (2) por 100 g de sementes. Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,50 mg do Composto 2 por semente. As sementes de milho revestidas foram plantadas ao ar livre em um campo em fileiras com 76 cm de amplitude com um espaçamento de semente de 20 cm. Um herbicida de pré-emergência foi aplicado imediatamente após o plantio no solo. Após 13 a 14 dias de semeadura, as terceiras folhas foram cortadas dos caules das três plantas de milho e combinadas no mesmo frasco para análise. Nos testes de campo, cada unidade de teste que consiste nas terceiras folhas a partir das três plantas foi replicada pelo menos cinco vezes (isto é, pelo menos 15 terceiras folhas foram analisadas).

[00140] As terceiras folhas a partir da câmara de crescimento e as plantas de milho de teste de campo foram analisadas com o uso do método descrito acima, e as concentrações medidas são listadas na Tabela 6.

**TABELA 6. CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 2 NAS TERCEIRAS FOLHAS DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS A PARTIR DE SEMENTES REVESTIDAS COM COMPOSIÇÕES DOS EXEMPLOS 16 A 20.**

Exemplo	Copolímero de EO/PO	Razão entre o copolímero de EO/PO e o Composto 1	µg de Composto 2 / g da folha	
			Câmara de crescimento	Teste de campo
16	PLURONIC F68	1:3,3	0,18	-
17	PLURONIC F87	1:3,3	0,18	-
18	PLURONIC F98	1:3,3	0,20	0,10
19	PLURONIC F108	1:3,3	0,17	0,09
20	PLURONIC F127	1:3,3	0,19	-

**EXEMPLOS 21 A 23 E EXEMPLOS COMPARATIVOS B E C**

[00141] As composições aquosas que compreendem o Composto 2 e um copolímero em bloco de EO/PO não-iônico de PLURONIC foram

preparadas através, em primeiro lugar, da mistura do PLURONIC (25 g) com água (75 g), e, então, da mistura de uma porção da mistura de PLURONIC aquoso (20 g) com o Composto 2 (5 g) na forma de um pó. O tamanho médio de partícula nas composições dos Exemplos 21, 22 e 23 foi medido como sendo 0,84, 0,86 e 0,80  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As composições dos Exemplos 21 a 23 e dos Exemplos Comparativos A e B foram misturadas com (1B), uma mistura de 1,2:3 em peso dos produtos fungicidas MAXIM F4S e APRON XL, e (2) o colorante Corante Azul Ácido, e, então, as composições resultantes foram usadas para revestir sementes de milho a uma taxa de aplicação de 0,11 g do Composto 2, 0,02 ml da mistura fungicida (1B) e 0,05 g do colorante (2) por 100 g de sementes (100 g correspondendo a cerca de 442 sementes). Esse tratamento forneceu uma média de cerca de 0,25 mg do Composto 2 por semente. As sementes de milho revestidas foram plantadas em pelo menos 5 potes que contêm 4 sementes por pote, e cultivadas em uma câmara de crescimento conforme descrito para o Exemplo 13. Após 13 a 14 dias de semeadura, a partir de cada pote, as terceiras folhas foram cortadas dos caules de três plantas de milho e combinadas no mesmo frasco para análise.

[00142] Ademais, as composições dos Exemplos 21 a 23 foram misturadas com a mistura fungicida (1B) e o colorante (2), e, então, as composições resultantes foram usadas para revestir sementes de milho a uma taxa de aplicação de 0,22 g do Composto 2, 0,027 ml da mistura fungicida (1B) e 0,033 g do colorante (2) por 100 g de sementes. Esse tratamento fornece uma média de cerca de 0,50 mg do Composto 2 por semente. As sementes de milho revestidas para os testes de campo foram umedecidas, então, mica em pó (obtida junto à Kwizda Agro, cerca de 0,19 g por 100 g de semente) foi aplicada como um revestimento. As sementes de milho revestidas foram plantadas ao ar livre em um campo em fileiras com 76 cm de amplitude com um espaçamento de semente de 20 cm. Um herbicida de pré-emergência foi

aplicado imediatamente após o plantio no solo. Após 13 a 14 dias de semeadura, as terceiras folhas foram cortadas dos caules de três plantas de milho e combinadas no mesmo frasco para análise. Nos testes de campo, cada unidade de teste que consiste em terceiras folhas de três plantas foi replicada pelo menos cinco vezes.

[00143] As terceiras folhas da câmara de crescimento e as plantas de milho de teste de campo foram analisadas com o uso do método descrito acima, e as concentrações medidas são listadas na Tabela 7.

**TABELA 7. CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 2 NAS TERCEIRAS FOLHAS DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS A PARTIR DE SEMENTES REVESTIDAS COM COMPOSIÇÕES DOS EXEMPLOS 21 A 23 E DOS EXEMPLOS COMPARATIVOS B E C.**

Exemplo	Copolímero de EO/PO	Razão entre o copolímero de EO/PO e o Composto 2	µg do Composto 2 / g da folha	
			Câmara de crescimento	Teste de campo
21	PLURONIC P104	1:1	0,30	0,08
22	PLURONIC P105	1:1	0,26	0,09
23	PLURONIC P123	1:1	0,24	0,21
Comparativo B	PLURONIC P101	1:1	0,09	-
Comparativo C	PLURONIC P121	1:1	0,07	-

[00144] Os resultados para os Exemplos Comparativos B e C mostram que a substituição de um copolímero em bloco de EO/PO não-iônico com valor de HLB de 1 (comparado a pelo menos cerca de 5 exigidos para a presente invenção) que é insolúvel em água (comparado a pelo menos cerca de 5% de solubilidade de água a 20 °C exigidos para a presente invenção) resultou em concentrações diminuídas do Composto 2 nas terceiras folhas das plantas de milho.

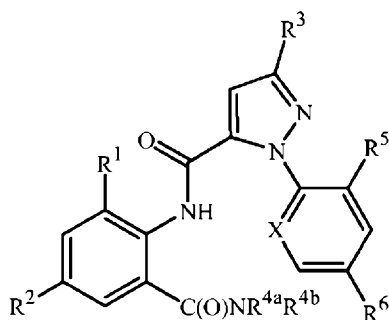
[00145] Após 28 dias de semeadura, a sexta folha das plantas de teste cultivadas no campo provenientes de sementes de milho revestido de acordo com os Exemplos 22 e 23 foi cortada para um bioensaio com lagarta-do-cartucho do outono (*Spodoptera frugiperda* J.E. Smith). Para cada

tratamento (isto é, Exemplo 22 ou 23), doze pedaços (3,8 cm de comprimento) foram cortados das seis folhas cortadas e cada pedaço foi individualmente posicionado com um segundo ínstar larval em um recipiente, o qual foi, então, ajustado em uma câmara de crescimento (25 °C, 16 horas na luz, 8 horas no escuro). A mortalidade larval foi registrada após 4 dias. A mortalidade das larvas posicionadas com pedaços de folha cultivadas a partir de sementes de milho revestidas com as composições dos Exemplos 22 e 23 era de 50 e 58%, respectivamente, quando comparada a 4% para um grupo de controle de larvas posicionadas com pedaços de folha cultivados a partir de sementes não tratadas com inseticidas de diamida antranílica.

**REIVINDICAÇÕES**

1. COMPOSIÇÃO INSETICIDA, caracterizada por compreender, em peso, com base no peso total da composição:

(a) de 9 a 91% de um inseticida de diamida antranílica selecionado a partir de diaminas antranílicas de Fórmula 1, N-óxidos e sais dos mesmos,



**1**

em que

X é N, CF, CCl, CBr ou Cl;

R<sup>1</sup> é CH<sub>3</sub>, Cl, Br ou F;

R<sup>2</sup> é H, F, Cl, Br ou -CN;

R<sup>3</sup> é F, Cl, Br, haloalquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou haloalcóxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>4a</sup> é H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetila ou 1-ciclopropiletila;

R<sup>4b</sup> é H ou CH<sub>3</sub>;

R<sup>5</sup> é H, F, Cl ou Br; e

R<sup>6</sup> é H, F, Cl ou Br; e

(b) de 9 a 91% de um componente de copolímero em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno não iônico selecionado a partir de poloxâmeros, poloxâmeros reversos, poloxaminas e poloxaminas reversas, que tem uma solubilidade em água de pelo menos 5% em peso a 20 °C, um valor de equilíbrio hidrofílico-lipofílico de 5 a 40 e um peso molecular médio na faixa de 3000 a 20000 dáltons;

em que a razão entre o componente (b) e o componente (a) é de

1:5 a 10:1 em peso.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo componente (a) ser selecionado a partir de compostos de Fórmula 1, em que R<sup>1</sup> é CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> é Cl ou -CN; R<sup>3</sup> é Br; R<sup>4a</sup> é CH<sub>3</sub>; R<sup>4b</sup> é H; R<sup>5</sup> é Cl; e R<sup>6</sup> é H; e sais dos mesmos.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo componente (a) ser o composto da Fórmula 1, em que R<sup>2</sup> é Cl.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo componente (a) ser o composto da Fórmula 1, em que R<sup>2</sup> é -CN.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo componente (b) ser de 15% a 80% da composição em peso.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pela razão entre o componente (b) e o componente (a) ser de 1:5 a 5:1 em peso.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo componente (b) ser selecionado a partir de poloxâmeros e poloxaminas.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo componente (b) ser selecionado a partir de poloxâmeros.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada por compreender ainda um fungicida.