



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

**(21) PI 0720200-8 A2**



(22) Data de Depósito: 13/12/2007  
(43) Data da Publicação: 31/12/2013  
(RPI 2243)

(51) *Int.Cl.*:  
A01N 25/12  
A01N 25/14

**(54) Título:** AGREGADO DE PESTICIDA  
SUBSTANCIALMENTE INSOLÚVEL EM ÁGUA,  
COMPOSIÇÃO PESTICIDA, E, MÉTODO PARA  
CONTROLAR PRAGAS.

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 13/12/2006 US 60/874465

**(73) Titular(es):** Innovaform Technologies, LLC

**(72) Inventor(es):** Alexander V. Kabanov, Michael Karas, Robin  
Dexter, Tatiana K. Bronitch

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

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007087398 de  
13/12/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/076807de  
26/06/2008

“AGREGADO DE PESTICIDA SUBSTANCIALMENTE INSOLÚVEL EM  
ÁGUA, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, E, MÉTODO PARA CONTROLAR  
PRAGAS”

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS

5 Este pedido de patente reivindica o benefício do pedido de  
patente provisório U.S. No. 60/874.465, depositado em 13 de dezembro de  
2006.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 Em um aspecto, esta invenção diz respeito a um agregado de  
pesticida substancialmente insolúvel em água produzido de uma mistura  
compreendendo: (a) um polímero tendo pelo menos três frações eletrostáticas  
similarmemente carregadas; (b) um tensoativo anfifílico tendo pelo menos uma  
fração carregada eletrostaticamente de carga oposta ao polímero; e (c) um  
15 pesticida. Em outros aspectos, esta invenção diz respeito a composições  
pesticidas compreendendo um agregado de pesticida como este, bem como a  
um método de controlar pragas usando tais composições pesticidas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Há muito tempo existe uma necessidade no campo agrícola de  
controlar o movimento de ingredientes ativos pesticidas no solo e outros  
20 ambientes, bem como controlar a taxa na qual ingredientes ativos como estes  
são liberados. Composições pesticidas que apresentam retenção e/ou liberação  
controlada do pesticida ativo podem ser usadas para reduzir a quantidade e/ou  
a frequência de aplicações de pesticida necessárias para eficazmente controlar  
as pragas, bem como garantir que tais ingredientes ativos tanto transportem  
25 e/ou permaneçam na porção do ambiente onde eles podem ser mais efetivos.  
O movimento de pesticidas no ambiente depende de muitos fatores, incluindo  
pancada de chuva, acidez e tipo do solo, bem como tolerância da planta.

Assim, um problema particular que diz respeito a certos  
pesticidas é que eles tendem a ionizar no pH do ambiente em que eles são

colocados, aumentando sua solubilidade, que faz com que eles se movam para baixo através do solo. Isto pode resultar em uma perda de pesticida no local desejado, diminuindo a eficácia dos tratamentos pesticidas.

5 Inversamente, outros pesticidas, particularmente os que são hidrofóbicos, tendem a permanecer estacionários no solo, em decorrência do que eles não se espalham o mais desejavelmente possível através do local desejado e necessitando que maiores quantidades de tais pesticidas sejam aplicadas de maneira a atingir o controle desejado.

10 Desta maneira, existe uma necessidade de desenvolver melhores formulações de pesticidas que são capazes de limitar a lixiviação de certos pesticidas no solo sem reduzir sua eficácia agrícola. Além disso, também existe uma necessidade de desenvolver melhores formulações pesticidas que aumentarão a mobilidade de outros pesticidas no solo, de maneira tal que tal pesticida seja eficientemente distribuído em toda sua faixa  
15 desejada. Estas composições pesticidas devem ser capazes de ser eficazes em uma ampla variedade de solos de diferentes níveis de pH.

Várias soluções para os problemas anteriores foram propostas. Entretanto, ainda existe uma necessidade na indústria de melhores formulações de liberação controlada. Formulações de liberação controlada  
20 também foram desenvolvidas para aplicação farmacêutica. Entretanto, diferenças importantes entre formulações farmacêuticas e agrícolas surgem em virtude dos diferentes ambientes aos quais as formulações são destinadas.

Em preparações farmacêuticas, a formulação é tipicamente administrada por aplicação na pele, na boca ou por injeção. Estes ambientes  
25 são muito específicos e são intimamente controlados pelo corpo. A permeação do ingrediente ativo através da pele depende da permeabilidade da pele, que é similar na maioria dos pacientes. Formulações tomadas pela boca são submetidas a diferentes ambientes em sequência, por exemplo, saliva, ácido estomacal e condições básicas no intestino, antes da absorção na corrente

sanguínea, ainda estas condições são similares em cada paciente. Formulações injetadas são expostas a um conjunto diferente de condições ambientais específicas; ainda, estes ambientes são similares em cada paciente. Nas formulações para todos os ambientes, excipientes são importantes para o desempenho do ingrediente ativo. Absorção, solubilidade, transferência através das membranas celulares são todas dependentes das propriedades de mediação dos excipientes. Desta forma, formulações são projetadas para condições específicas e métodos de aplicação específicos, que estão previsivelmente presentes em todos os pacientes.

10                   Ao contrário, em aplicações agrícolas, um ingrediente ativo pode ser usado em formulações similares e métodos de aplicação similares para tratar muitos tipos de lavouras ou pragas. Condições ambientais variam enormemente de uma área geográfica para a outra e de estação para estação. Formulações agrícolas devem ser eficazes em uma ampla faixa de condições, e esta robustez deve ser construída em uma boa formulação agrícola.

15                   Para composições agrícolas, a interface superfície/ar é muito mais importante que para composições farmacêuticas, que operam no sistema fechado do corpo. Além do mais, ambientes agrícolas contêm diferentes componentes, tais como argila, metais pesados e superfícies diferentes, tais como folhas (estruturas hidrofóbicas cerosas). A faixa de temperatura do solo também varia mais amplamente que o corpo, e pode tipicamente variar entre 0 e 54 graus Celsius. O pH do solo pode variar de moderadamente ácido a fortemente básico, embora composições farmacêuticas sejam tipicamente formuladas para liberar em bandas de pH mais estreitas com fisiologia humana.

25                   A aplicação das formulações agrícolas é frequentemente realizada aspergindo uma formulação diluída em água diretamente no campo tanto antes quanto depois da emergência da lavoura/ervas daninhas. A aspersão tem utilidade quando a formulação deve entrar em contato com as

partes folhosas que crescem de uma planta alvo. Frequentemente, formulações granulares secas são usadas e são aplicadas por aspersão por difusão. Estas formulações são usadas quando aplicadas antes da emergência da lavoura e ervas daninhas. Em tais casos, o ingrediente ativo deve permanecer no solo, preferivelmente localizado na região das raízes em crescimento da planta alvo ou na região ativa para as pragas alvo.

É um objetivo desta invenção fornecer uma composição pesticida que limita a mobilidade do pesticida no solo e retém o pesticida na raiz ou área imediatamente em volta do solo onde ela é aplicada. Com relação a isto, a composição preferivelmente alveja 1-3 polegadas (25,4 76,2 milímetros) superiores do solo.

É um objetivo adicional desta invenção fornecer uma composição pesticida que aumenta a mobilidade de certos pesticidas hidrofóbicos, de maneira tal que tais pesticidas eficientemente dispersam na região do ambiente em que eles são efetivos.

Um outro objetivo desta invenção é fornecer uma composição pesticida que permite o uso de pesticida em quantidades inferiores, fornecendo um tratamento mais economicamente efetivo e tratamento ambientalmente favorável.

Um outro objetivo desta invenção é fornecer uma composição pesticida que é adequada para aplicação universal a uma ampla faixa de ambiente de solo diferentes.

Um outro objetivo desta invenção é fornecer uma composição pesticida que pode ser adaptada ao ambiente do solo específico de maneira a controlar a mobilidade do solo do pesticida.

Ainda um outro objetivo desta invenção é fornecer uma composição pesticida que tem melhor aplicação foliar.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção diz respeito a um

agregado de pesticida substancialmente insolúvel em água produzido de uma mistura compreendendo (a) um polímero tendo pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas; (b) um tensoativo anfifílico tendo pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente de carga oposta ao polímero; e (c) um pesticida.

Em um outro aspecto, esta invenção diz respeito a uma composição pesticida compreendendo tal agregado de pesticida e um veículo agricolamente aceitável.

Ainda um outro aspecto, esta invenção diz respeito a um método de controlar pragas compreendendo aplicar ao local de tais pragas uma quantidade pesticidamente eficaz de tal composição pesticida.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

Figura 1 apresenta a eluição de sulfentrazone no solo.

Figura 2 apresenta a liberação de sulfentrazone de um agregado insolúvel.

#### **Definições**

Tensoativo anfifílico: Um tensoativo contendo pelo menos um grupo iônico ou ionizável e pelo menos um grupo hidrofóbico.

Espinha dorsal: Usado na nomenclatura de copolímero de enxerto para descrever a cadeia na qual o enxerto é formado.

Copolímero bloco: Uma combinação de duas ou mais cadeias de monômeros constitucional ou configuracionalmente diferentes ligados de uma maneira linear.

Polímero ramificado: Uma combinação de duas ou mais cadeias ligadas uma à outra, em que a extremidade de pelo menos uma cadeia é ligada em algum ponto ao longo da outra cadeia.

Cadeia: Uma molécula de polímero formada por ligação covalente de unidades monoméricas.

Dispersão coloidal: Uma dispersão tendo um tamanho de

partícula médio entre cerca de 10 nm e cerca de 10 microns.

Configuração: Organização de átomos ao longo da cadeia de polímero, que podem ser interconvertidos somente pela quebra e reformação de ligações químicas primárias.

5 Copolímero: Um polímero que é derivado de mais de uma espécie de monômero.

Reticulação: Uma estrutura que liga duas ou mais cadeias de polímeros juntas.

10 Dendrímero: Um polímero ramificado regularmente em que ramificações começam de um ou mais centros.

Dispersões: Matéria particulada distribuída em todo um meio contínuo.

15 Copolímero de enxerto: Uma combinação de duas ou mais cadeias de características constitucional ou configuracionalmente diferentes, um dos quais serve como uma cadeia principal de espinha dorsal, e pelo menos um dos quais é ligado em alguns pontos ao longo da espinha dorsal e constitui uma cadeia lateral.

Homopolímero: Polímero que é derivado de uma espécie de monômero.

20 Ligação: Uma ligação química covalente entre dois átomos, incluindo ligação entre duas unidades monoméricas, ou entre duas cadeias de polímeros.

Filamento de rede: Uma cadeia de polímero entre as reticulações.

25 Poliânion: Uma cadeia de polímero contendo unidades de repetição contendo grupos capazes de ionização em solução aquosa resultando na formação de cargas negativas na cadeia de polímero.

Polication: Uma cadeia de polímero contendo unidades de repetição contendo grupos capazes de ionização em solução aquosa

resultando na formação de cargas positivas na cadeia de polímero.

5 Políon: Uma cadeia de polímero contendo unidades de repetição contendo grupos capazes de ionização em solução aquosa resultando na formação de cargas positivas ou negativas na cadeia de polímero.

Polímero: Homopolímeros e copolímeros da forma adicionalmente aqui descrita.

10 Mistura de polímero: Uma combinação íntima de duas ou mais cadeias de polímeros de características constitucional ou configuracionalmente diferentes, que não são ligadas uma à outra.

Segmento de polímero: Uma porção de molécula de polímero em que as unidades monoméricas têm pelo menos uma característica constitucional ou configuracional ausente de posições de porções adjacentes. Segmentos podem ser na forma de copolímeros bloco ou aleatórios.

15 Rede de polímero: Uma estrutura de polímero tridimensional, onde as cadeias são conectadas por reticulações ou por meio de interação física das cadeias de polímeros diferentes.

20 Copolímero aleatório: Uma combinação de dois ou mais monômeros constitucional ou configuracionalmente diferentes ligados de uma maneira aleatória.

Unidade de repetição: Unidade monomérica ligada em uma cadeia de polímero.

Cadeia lateral: A cadeia enxertada em um copolímero de enxerto.

25 Copolímero bloco em estrela: Três ou mais cadeias de características constitucional ou configuracionalmente diferentes ligadas junto a uma extremidade por meio de uma fração central.

Polímero em estrela: Três ou mais cadeias ligadas juntas em uma extremidade por meio de uma fração central.

Tensoativo: Agente ativo de superfície que migrará para a interface.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os agregados de pesticida da presente invenção são produzidos de uma mistura compreendendo: (a) um polímero tendo pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas; (b) um tensoativo anfílico tendo pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente de carga oposta ao polímero; e (c) um pesticida. Da forma empregada aqui, o termo agregados refere-se a um complexo que possui um maior número relativo aos componentes individuais. Com relação a isto, observa-se que muitos dos polímeros carregados que podem ser empregados são solúveis em água até o ponto em que eles representam disperses moleculares (soluções verdadeiras). Uma vez combinados com os outros componentes, entretanto, tais polímeros formam agregados.

Embora não se deseje ficar preso à teoria a seguir, requerentes acreditam que tensoativos podem cooperativamente se ligar aos polímeros de carga oposta (ver, por exemplo, Goddard, In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Goddard and Ananthapadmanabhan, Eds., pp. 171 et seq., CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1992). A ligação cooperativa ocorre se a ligação de moléculas de tensoativo ao polímero for melhorada pela presença de outras moléculas deste ou outro tensoativo, que já são ligadas ao mesmo polímero.

Desta maneira, a fração carregada eletrostaticamente no componente do polímero deve ser espaçada intimamente suficientemente junto de maneira tal que um agregado seja formado quando tal polímero é misturado com os outros componentes aqui descritos.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, um tensoativo anfílico catiônico se liga eletrostaticamente aos segmentos aniônicos carregados opostamente do polímero para formar agregados. Estes

agregados são cooperativamente estabilizados pelas interações das partes hidrofóbicas das moléculas de tensoativo ligadas ao mesmo segmento aniônico uma com a outra.

De certa forma similarmente, de acordo com uma segunda modalidade da presente invenção, um tensoativo anfifílico aniônico se liga eletrostaticamente aos segmentos catiônicos carregados opostamente do polímero para formar agregados. Estes agregados são cooperativamente estabilizados pelas interações das partes hidrofóbicas das moléculas de tensoativo ligadas ao mesmo segmento catiônico um com o outro.

Formação das ligações eletrostáticas entre os tensoativos carregados e cadeias de polímeros carregadas opostamente resulta na neutralização de carga (ou pelo menos neutralização parcial de carga). Consequentemente, a hidrofobicidade dos segmentos ligados aumenta e a solubilidade aquosa diminui. Consequentemente, os agregados produzidos pela reação do polímero, o tensoativo anfifílico e o pesticida são substancialmente insolúveis em água. Da forma aqui empregada, o termo substancialmente insolúvel em água significa que eles formam precipitados ou dispersões coloidais na presença de água.

Os agregados podem ser formados como precipitados ou como dispersões coloidais estáveis, dependendo dos componentes particulares empregados e das condições nas quais eles são combinados. Nas modalidades onde um precipitado é formado, é necessário empregar métodos conhecidos na tecnologia, por exemplo, a adição de tensoativos adicionais e/ou outros componentes de formulação para formar uma dispersão. Em outras modalidades, os agregados em si são formados como dispersões aquosas estáveis, embora outros componentes de formulação possam ser igualmente adicionados.

### Pesticida

Pesticidas que podem ser empregados nos agregados desta

invenção incluem uma ampla faixa de herbicidas, nematocidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, produtos químicos que promovem ou controlam o crescimento de planta e outros produtos que tratam lavoura. Um versado na tecnologia pode encontrar uma listagem de pesticidas adequados consultando referências, tal como Ashgate Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals, G.W.A. Milne (ed.), Wiley Publishers (2000). Combinações de dois ou mais pesticidas também podem ser empregadas.

Uma classe de pesticidas que pode ser preferivelmente empregada para formar os agregados desta invenção contém pelo menos uma carga eletrostática no ambiente em que eles são usados. Tais pesticidas podem adquirir carga(s) eletrostática positiva, carga(s) eletrostática negativa, ou ambas. A capacidade de ionizar depende da estrutura química do pesticida. Alguns ionizam prontamente, tais como sais de amônio quaternário, sulfatos, sulfonatos e outros pesticidas que são sais fortes. Tais compostos são ionizados em uma ampla faixa de pH ambiental. Outros pesticidas deste tipo que são usados na invenção podem ser tanto ácidos fracos, bases fracas ou ambas, tais como amino primário ou secundário ou ácidos carboxílicos. Ionização destes ácidos ou bases fracos depende das condições ambientais, tais como pH, concentração de eletrólitos de sal, temperatura e outros parâmetros que sabe-se que afetam a ionização. Por outro lado, ionização “forte” não depende do pH ambiental.

Uma maneira de caracterizar a capacidade de um composto de ionizar é pela constante de ionização. Por exemplo:

Se o pH for igual ao  $pK_a-1$  - aproximadamente 10 % das moléculas são ionizadas

Se o pH for igual ao  $pK_a$  - 50 % das moléculas são ionizadas

Se o pH for igual ao  $pK_a+1$  - aproximadamente 90 % das moléculas são ionizadas.

O pH ambiental afeta a ionização de tais compostos. Pesticidas

preferidos para esta modalidade são os que são ionizados na faixa de um pH entre cerca de 2 e cerca de 10, preferivelmente entre cerca de 3 e cerca de 9, mais preferivelmente entre cerca de 4,5 e cerca de 9. O pesticida pode carregar uma ou mais cargas, onde se o pesticida contiver mais que uma  
5 carga, por exemplo, duas cargas, uma carga pode ser positiva e a outra carga pode ser negativa. Entretanto, os pesticidas usados na formação dos complexos desta invenção devem possuir menos que 10, e preferivelmente possuir menos que 5 cargas. O pesticida pode ter uma combinação de cargas que são espacialmente distribuídas em toda a molécula de pesticida. Formas  
10 ionizadas incluem ácidos, por exemplo,  $\text{NH}_4^+$  e bases, por exemplo,  $\text{COO}^-$ .

Nesta modalidade da invenção, o pesticida pode ter uma carga que é a mesma que o polímero ou oposta ao polímero. Entretanto, de maneira a obter carregamentos mais altos, observou-se que complexos em que o pesticida tem a mesma carga que o polímero são preferidos.

15 Uma outra modalidade preferida envolve pesticidas contendo grupos hidrofóbicos. Estes pesticidas podem ser carregados ou não carregados. A hidrofobicidade do pesticida é caracterizada pelo coeficiente de partição octanol/água expresso aqui como  $\log P$ . Para pesticidas não carregados, o  $\log P$  preferido é pelo menos 1, mais preferivelmente pelo  
20 menos 3, ainda mais preferivelmente pelo menos 5 e acima de tudo preferivelmente pelo menos 6. Para pesticidas carregados, o  $\log P$  preferido é pelo menos 0, mais preferivelmente pelo menos 1,5, ainda mais preferivelmente pelo menos 2,5 e acima de tudo preferivelmente pelo menos  
3,5.

25 Classes preferidas de compostos pesticidas que podem ser empregadas para produzir os agregados desta invenção incluem hidroxibenzonitritos, ácidos piridinacarboxílicos, triazolopirimidinas, ácidos benzóicos empregados incluem ácidos fenoxicarboxílicos, éteres difenílicos, derivados de glicina, benzoiluréias, anilidas, imidazolinionas, tricetonas,

sulfoniluréias, dinitroanilinas, fenoxipropionatos, compostos de amônio quaternários, giberelinas, piretróides, triazolinonas, acetanilidas, triazinas, ácidos benzóicos, azóis, estrobilurinas, benzenos substituídos, triazóis, carbamatos e dinitroanilinas. Pesticidas particularmente preferidos incluem

5 2,4-D, bromoxinila, clopiralid, cloransulam-metila, dicamba, fenhexamid, fomesafen, glifosato, glufosinato, imazethapyr, mesotriona, nicosulfuron, orizalin, paraquat, diquat, quizalofop-P, sulfentrazone, lufenuron, novaluron, ácido giberélico, bifentrina, sulfentrazone, metoachlor, atrazina, alachlor, acetochlor, dicamba, flutriafol, azoxistrobina, clorotalonil, tebuconazol,

10 oxamila e pendimetalina.

### Polímeros

Os polímeros usados na presente invenção contêm pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas. Tais polímeros podem ser ou podem conter segmentos de polímero de poliion, poliânion, ou polication.

15 Alternativamente, tais polímeros podem ser homopolímeros, copolímeros estatísticos ou copolímeros periódicos tendo substituintes carregados desde que eles possuam a capacidade de formar agregados quando misturados com os outros componentes. Estes polímeros ou segmentos de polímero independentemente um do outro podem ser polímeros lineares, polímeros

20 reticulados, polímero aleatoriamente ramificados, copolímero blocos, copolímeros estatísticos, copolímeros periódicos, copolímero de enxertos, polímeros de estrela, copolímeros bloco de estrela, dendrímeros ou têm outras arquiteturas, incluindo combinações das estruturas listadas anteriormente. Polímeros também incluem polieletrólitos, polímeros tendo pelo menos três

25 cargas, preferivelmente pelo menos 10 cargas, e mais preferivelmente pelo menos 15 cargas. Adicionalmente, tal componente polimérico pode conter segmentos não iônicos. O grau de polimerização dos segmentos de poliion no componente polimérico é tipicamente entre cerca de 10 e cerca de 100.000. Mais preferivelmente, o grau de polimerização é entre cerca de 10 e cerca de

10.000, ainda mais preferivelmente, entre cerca de 10 e cerca de 1.000.

Em certas modalidades desta invenção, particularmente quando um pesticida hidrofóbico é empregado, os polímeros carregados compreendem frações hidrofílicas não iônicas adicionais. Tais polímeros  
5 podem compreender um ou mais segmentos hidrofílicos não iônicos e um ou mais segmentos poliiônicos. Alternativamente, tais polímeros podem ser homopolímeros, copolímeros periódicos ou copolímeros estatísticos tendo substituintes tanto hidrofílicos não iônicos quanto carregados, desde que eles  
10 possuam a capacidade de formar agregados quando misturados com os outros componentes. Estes polímeros ou segmentos de polímero independentemente um do outro podem ser polímeros lineares, polímeros reticulados, polímero aleatoriamente ramificados, copolímero blocos, copolímeros estatísticos, copolímeros periódicos, copolímero de enxertos, polímeros de estrela, copolímeros bloco de estrela, dendrímeros ou ter outras arquiteturas,  
15 incluindo combinações das estruturas listadas anteriormente.

O componente polimérico pode ser polímeros de cadeia longa ou curta. O componente polimérico também pode ser parcialmente reticulado ou na forma de uma dispersão, tais como uma emulsão, suspensão, ou similares. Em algumas modalidades, um componente polimérico de cadeia  
20 curta é preferível de maneira a obter uma melhor carga e/ou maior controle das propriedades de liberação do pesticida.

Polímeros reticulados de escala nanométrica (de 20 nm a 600 nm) conhecidos na tecnologia como nanogéis reticulados que contêm cadeias de polímero não iônico e iônico solúvel em água não são empregados na  
25 prática desta invenção. Tais nanogéis não agregam e são projetados para ter uma alta biodisponibilidade no corpo humano cruzando barreiras biológicas.

Exemplos de poliânions e blocos de poliânion e segmentos incluem, mas sem limitações, polímeros e seus sais compreendendo unidades que derivam de um ou vários monômeros incluindo: ácidos monocarboxílicos

etilênicos insaturados, ácidos diocarboxílicos etilênicos insaturados, monômeros etilênicos compreendendo um grupo de ácido sulfônico, seus sais de metal alcalino e seus sais de amônio. Exemplos destes monômeros incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido aspártico, ácido alfa-  
5 acrilamidometilpropanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido citrazínico, ácido citracônico, ácido trans-cinâmico, 4-hidróxi cinâmico, ácido trans-glutacônico, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido maleico, ácidos nucleicos, ácido trans-beta-hidromucônico, ácido trans-transmucônico,  
10 ácido oléico, ácido 1,4-fenilenodiacrílico, fosfato do ácido 2-propeno-1-sulfônico, ácido ricinoleico, ácido 4-estireno sulfônico, ácido estirenosulfônico, metacrilato de 2-sulfoetila, ácido trans-traumático, ácido vinilsulfônico, ácido vinilbenzenosulfônico, ácido vinil fosfórico, ácido vinilbenzóico e ácido vinilglicólico e similares, bem como polissacarídeos  
15 carboxilados e sulfonados, tais como dextrana carboxilada, dextrana sulfonada, celulose carboxilada, heparina e similares.

Blocos de poliânion que podem ser empregados têm vários grupos ionizáveis que podem formar carga negativa de rede. Preferivelmente, os blocos de poliânion terão pelo menos cerca de 3 cargas negativas, mais  
20 preferivelmente, pelo menos cerca de 6, ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 12. Os exemplos de poliânions incluem, mas sem limitações, ácido polimaleico, ácido poliaspártico, ácido poliglutâmico, polilisina, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poliaminoácidos e similares. Os poliânions e blocos de poliânion podem ser produzidos por polimerização de monômeros  
25 que em si podem não ser aniônicos ou hidrofílicos, tais como, por exemplo, metacrilato de terc-butila ou anidrido citracônico, e então convertidos em uma forma de poliânion por várias reações químicas das unidades monoméricas, por exemplo, hidrólise, resultando em grupos ionizáveis. A conversão das unidades monoméricas pode ser incompleta resultando em um copolímero

tendo uma porção das unidades que não têm grupos ionizáveis, tal como, por exemplo, um copolímero de metacrilato de terc-butila e ácido metacrílico.

Os segmentos polianiônicos podem ser um copolímero contendo mais que um tipo de unidades monoméricas incluindo uma  
5 combinação de unidades aniônicas com pelo menos um outro tipo de unidades incluindo unidades aniônicas, unidades catiônicas, unidades zwitteriônicas, unidades não iônicas hidrofílicas ou unidades hidrofóbicas. Tais segmentos de poliânions e poliânion podem ser obtidos por copolimerização de mais que um tipo de monômeros quimicamente diferentes. Quando um copolímero  
10 como este é empregado, os grupos carregados devem ser espaçados próximo suficientemente junto de maneira tal que, quando reagidos com os outros componentes, um agregado seja formado.

Exemplos de polications e blocos de polication e segmentos incluem, mas sem limitações, polímeros e copolímeros e seus sais  
15 compreendendo unidades que derivam de um ou vários monômeros incluindo: aminas primárias, secundárias e terciárias, cada uma das quais pode ser parcial ou completamente quaternizada formando sais de amônio quaternário. Exemplos destes monômeros incluem aminoácidos catiônicos (tais como lisina, arginina, histidina), alquenoiminas (tais como etilenoimina,  
20 propilenoimina, butilenoimina, pentilenoimina, hexilenoimina e similares), espermina, monômeros de vinila (tais como vinilcaprolactam, vinilpiridina, e similares), acrilatos e metacrilatos (tais como acrilato de N,N-dimetilaminoetila, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila, acrilato de N,N-dietilaminoetila, metacrilato de N,N-dietilaminoetila, metacrilato de t-butilaminoetila, haleto de acriloxietiltrimetil amônio, haleto de  
25 acriloxietildimetilbenzil amônio, haleto de metacrilamidopropiltrimetil amônio e similares), monômeros de alila (tal como cloreto de dimetil dialil amônia), ionenos alifáticos, heterocíclicos ou aromáticos, polissacarídeos catiônicos e similares.

Blocos de policação que podem ser empregados têm vários grupos ionizáveis que podem formar carga positiva de rede. Preferivelmente, os blocos de policação terão pelo menos cerca de 3 cargas positivas, mais preferivelmente, pelo menos cerca de 6, ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 12. Os polications e blocos de policação e segmentos podem ser produzidos por polimerização de monômeros que em si podem não ser catiônicos, tal como, por exemplo, 4-vinilpiridina, e então convertidos em uma forma de policação por várias reações químicas das unidades monoméricas, por exemplo, alquilação, resultando no aparecimento de grupos ionizáveis. A conversão das unidades monoméricas pode ser incompleta resultando em um copolímero tendo uma porção das unidades que não têm grupos ionizáveis, tais como, por exemplo, um copolímero de vinilpiridina e haleto de N-alkilvinilpiridínio.

Cada um dos polications e blocos de policação pode ser um copolímero contendo mais que um tipo de unidades monoméricas incluindo uma combinação de unidades catiônicas com pelo menos um outro tipo de unidades incluindo unidades catiônicas, unidades aniônicas, unidades zwitteriônicas, unidades não iônicas hidrofílicas ou unidades hidrofóbicas. Tais polications e blocos de policação podem ser obtidos por copolimerização de mais que um tipo de monômeros quimicamente diferentes. Quando um copolímero como este é empregado, os grupos carregados devem ser espaçados próximo suficientemente junto de maneira tal que, quando reagido com os outros componentes, um agregado seja formado.

Exemplos de polications comercialmente disponíveis incluem polietilenoimina, polilisina, poliarginina, poliistidina, polivinil piridina e seus sais de amônio quaternário, copolímeros de vinilpirrolidona e metacrilato de dimetilaminoetila (Agrimer) e copolímeros de vinilcaprolactam, vinilpirrolidona e metacrilato de dimetilaminoetila disponível da ISP, cloreto de guar hidroxipropiltrimônio e cloreto de hidroxipropil guar (Jaguar)

disponível da Rhodia, copolímeros de 2-metacrilóil-oxietil fosforil colina e cloreto de 2-hidróxi-3-metacrilóiloxipropiltrimetilamônio (Poliquaternium-64) disponível da NOF Corporation (Tokyo, Japan), cloreto de N,N-dimetil-N-2-propenila ou cloreto de N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio (Poliquaternium-7), polímeros de hidroxietil celulose quaternizado com substituição catiônica de trimetil amônio e dimetildodecil amônio disponível da Dow, copolímero quaternizado de vinilpirrolidona e metacrilato de dimetilaminoetila (Poliquaternium-11), copolímeros de vinilpirrolidona e vinilimidazol quaternizado (Poliquaternium-16 e Poliquaternium-44), copolímero de vinilcaprolactam, vinilpirrolidona e vinilimidazol quaternizado (Poliquaternium-46) disponível da BASF, sais de amônio quaternário de hidroxietilcelulose reagido com epóxido de trimetil amônio substituído (Poliquaternium-10) disponível da Dow, e quitisinas.

O polímero contendo poliíon pode ser uma combinação de dois ou mais polímeros de estruturas diferentes, tais como polímeros contendo diferentes graus de polimerização, estruturas de espinha dorsal, e/ou grupos funcionais.

Exemplos de polianfólitos e blocos e segmentos de polianfólito incluem, mas sem limitações, constituintes poliméricos compreendendo pelo menos um tipo de unidades contendo grupo ionizável aniônico e pelo menos um tipo de unidades contendo grupo ionizável catiônico derivado de várias combinações monômeros contidas em poliânions e policátions da forma descrita anteriormente. Por exemplo, polianfólitos incluem copolímeros de cloreto de [(metacrilamido)propil]trimetilamônio e estireno sulfonato de sódio e similares. Cada um dos polianfólitos e segmentos de polianfólito podem ser um copolímero contendo combinações de unidades aniônicas e catiônicas com pelo menos um outro tipo de unidades incluindo unidades zwitteriônicas, unidades não iônicas hidrofílicas ou unidades hidrofóbicas.

Polímeros zwitteriônicos e blocos e segmentos de polímero incluem, mas sem limitações, componente poliméricos compreendendo unidades que derivam de um ou vários monômeros zwitteriônicos, incluindo: monômeros tipo betaína, tais como N-(3-sulfopropil)-N-metacrilóiletóxietil-  
5 N,N-dimetilamônio betaína, N-(3-sulfopropil)-N-metacrilamidopropil-N,N-dimetilamônio betaína, monômeros tipo fosforilcolina, tal como 2-metacrilóiloxi-2'-  
trimetilamônioetila, 3-dimetil(metacrilóiloxi)amôniopropanossulfonato, 1,1'-binaftil-2,2'-diidrogênio fosfato, e outros monômeros contendo grupos  
10 zwitteriônicos. O componente polimérico zwitteriônico pode ser um copolímero contendo combinações de unidades zwitteriônicas com pelo menos um outro tipo de unidades incluindo unidades aniônicas, unidades catiônicas, unidades não iônicas hidrofílicas ou unidades hidrofóbicas.

Acredita-se que os grupos funcionais de poliânions, polycátions, polianfólitos e alguns polizwitérions podem ionizar ou dissociar  
15 em um ambiente aquoso resultando na formação de cargas em uma cadeia de polímero. O grau de ionização depende da natureza química das unidades monoméricas ionizáveis, das unidades monoméricas vizinhas presentes nestes polímeros, da distribuição destas unidades na cadeia de polímero, e dos  
20 parâmetros do ambiente, incluindo pH, composição química e concentração de solutos (tais como natureza e concentração de outros eletrólitos presentes na solução), temperatura, e outros parâmetros. Por exemplo, poliácidos, tal como ácido poliacrílico, são mais negativamente carregados em pH superior e menos negativamente carregados ou não carregados em pH inferior. As  
25 polibases, tal como polietilenoimina são mais positivamente carregadas em pH inferior e menos positivamente carregadas ou não carregadas em pH superior. Os polianfólitos, tais como copolímeros de ácido metacrílico e metilacrilato de poli((dimetilamino)-etila podem ser positivamente carregados em pH inferior, não carregados em pH intermediário e negativamente

carregados em pH superior.

Sem desejar limitar esta invenção a uma teoria específica, geralmente acredita-se que o aparecimento de cargas em uma cadeia de polímero torna tal polímero mais hidrofílico e menos hidrofóbico e *vice versa* o desaparecimento das cargas torna o polímero mais hidrofóbico e menos hidrofílico. Também, no geral, quanto mais hidrofílico os polímeros, mais solúveis em água eles são. Ao contrário, quanto mais hidrofóbicos os polímeros, menos solúveis em água eles são. Conseqüentemente, os agregados produzidos pela reação do polímero, o tensoativo anfifílico e o pesticida são tipicamente substancialmente insolúveis em água, embora tais agregados possam, em algumas circunstâncias permanecer em uma suspensão estável em vez de formar um precipitado em um ambiente aquoso.

Polímeros preferidos incluem copolímeros estireno-acrílicos, polímeros de ácido acrílico reticulados com éter pentaeritritol, emulsões acrílicas aquosas, polímeros de poliácido acrílico lineares, polímeros de lignina kraft sulfonado, copolímeros de anidrido maleico/olefina, polímeros de ácido estireno sulfônico e polímeros de polialilalquil amônio. De um aspecto de saúde, polímeros mais preferidos incluem os aprovados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso em formulações agrícolas. Tais polímeros podem facilmente ser identificados por um versado na tecnologia revisando Ingredientes de Pesticida Inerte (outro) em Produtos de Pesticida – Lista Categorizada de Ingredientes de Pesticida Inerte disponíveis no site da web do EPA website ([www.EPA.gov](http://www.EPA.gov)). Polímeros e copolímeros particularmente preferidos incluem Metasperse 5505, Carbopol 71G, Carbopol Aqua 30, Poliquarternium 7, Sokalan PA 15, Sokalan PA 25 CLPN, Sokalan 30 CLPN, Sokalan PA 40, Sokalan PA 110s, REAX 88B, Geropon EGPM e cloreto de poli(N,N-dialil-N,N-dimetilamônio).

Nas modalidades em que pesticidas hidrofóbicos são empregados, prefere-se que segmentos de polímero hidrofílicos compreendam

polímeros solúveis em água. As frações de polímero não iônico preferidas são derivadas de óxido de polietileno, óxido de etileno/óxido de propileno, um sacarídeo, acrilamida, glicerol, álcool vinílico, vinilpirrolidona, N-óxido de vinilpiridina, N-óxido de vinilpiridina/vinilpiridina, oxazolina, ou acroilmorfolina ou derivados destes. Em modalidades onde um segmento não iônico está presente, em que o número de unidades de repetição tem um valor de 3 ou mais.

De um aspecto de segurança, polímeros mais preferidos para uso nesta modalidade incluem os aprovados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso nas formulações agrícolas. Tais polímeros podem facilmente ser identificados por um versado na tecnologia revisando Ingredientes de Pesticida Inerte (outro) em Produtos de Pesticida – Lista Categorizada de Ingredientes de Pesticida Inerte disponível do website da EPA ([www.EPA.gov](http://www.EPA.gov)). Polímeros preferidos incluem cloreto de poli[N,N-Dimetil-N-2-propen-2-propen-1-amônio], copolímeros poli(óxido de alquilenos)-blocopoli(vinilpiridínio), copolímeros quaternizados de vinilpirrolidona e metacrilato de dimetilaminoetila, copolímeros de vinilpirrolidona, copolímeros de éster de anidrido maleico e éter metil vinílico e policarboxilatos de poliéter. Polímeros particularmente preferidos incluem Poliquarternium 11, poli(óxido de etileno)-bloco-brometo de poli(N-etil-4-vinilpiridínio), cloreto de poli[N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio], Akzo PPEM 9376, Ethacril P, Ethacril M, Ethacril G e Ethacril HF.

### Tensoativos

Os agregados da invenção são produzidos usando pelo menos um tensoativo de carga oposta ao componente polimérico. Estes tensoativos são tensoativos anfífilicos contendo grupo(s) de cabeça polar iônico ou ionizável e um ou mais grupos hidrofóbicos. Tensoativos adequados incluem os contendo mais de um grupo de cabeça, conhecidos como tensoativos Gemini. Preferivelmente, os tensoativos são não poliméricos. O tensoativo

pode ser catiônico ou aniônico (por exemplo, sais de ácidos graxos), e particularmente formas carregadas serão escolhidas dependendo da carga do polímero.

5                   Variação das propriedades do tensoativo, tal como o comprimento da cauda hidrofóbica, afetará a estabilidade dos agregados. Misturas de dois ou mais tensoativos tendo a mesma carga podem ser empregadas.

                  Quando tensoativos catiônicos são empregados, tensoativos contendo cátions fortes são preferidos. Tensoativos catiônicos adequados para  
 10                   uso nas presentes composições incluem aminas primárias (por exemplo, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, pentadecil amina, hexadecil amina, oleilamina, estearilamina, diaminopropano, diaminobutano, diaminopentano, diaminoexano, diaminoeptano, diaminoctano, diaminononano, diaminodecano,  
 15                   diaminododecano), aminas secundárias (por exemplo, N,N-diestearilamina), aminas terciárias (por exemplo, N,N',N'-polioxietileno(10)-N-sebo-1,3-diaminopropano), sais de alquil trimetil amônio quaternário, sais de dialquildimetil amônio quaternário, sais quaternários etoxilados (Ethoquads), por exemplo, brometo de dodeciltrimetilamônio, brometo de  
 20                   hexadeciltrimetilamônio, brometo de alquiltrimetilamônio, brometo de tetradeciltrimetilamônio, cloreto de oleiltrimetilamônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetildimetiletetilamônio, brometo de dimetildioctadecil amônio, cloreto de metilbenzetônio, cloreto de decametônio, cloreto de trialquil amônio misto metila, cloreto de metil  
 25                   trioctilamônio, 1,2-diacil-3-(trimetilammonio)propano (grupo acia=dimiristoila, dipalmitoila, diestearoila, dioleoila), 1,2-diacil-3-(dimetilammonio)propano (grupo acila=dimiristoila, dipalmitoila, distearoila, dioleoila), 1,2-dioleoil-3-(4'-trimetilamônio) butanoil-sn-glicerol, éster de 1,2-dioleoil-3-succinil-sn-glicerol colina, colesteril (4'-trimetilamônio)

butanoato), N-alquil piridínio e sais de quinaldínio (por exemplo, haleto de cetilpiridínio, sais de N-alquillpiperidínio, sais de dialquildimetilamônio, eletrólitos em forma de esfera dicatiônicos ( $C_{12}Me_6$ ;  $C_{12}Bu_6$ ), dialquiliglicerilfosforilcolina, lisolecitina), éster de colesterol hemisuccinato colina, lipopoliaminas, por exemplo, dioctadecilamidoglicilespermina (DOGS), dipalmitoil fosfatidiletanolamidoespermina (DPPEs), N'-octadecil-esperminacarboxamida hidroxitri fluoracetato, N',N''-dioctadecilesperminacarboxamida hidroxitri fluoracetato, N'-nonafluorpentadeciloesperminacarboxamida hidroxitri fluoracetato, N',N''-dioctil(esperminacarbonil)glicinamida hidroxitri fluoracetato, N'-(heptadecafluordecil)-N'-(nonafluorpentadecil)-esperminacarbonil)glicinamede hidroxitri fluoracetato, N'-[3,6,9 -trioxa-7-(2'-oxaeicos-11'-enil)heptaeicos-18-enil]-esperminacarboxamida hidroxitri fluoracetato, N'-(1,2 -dioleoil-sn-glicero-3 -fosfoetanoil) espermina carboxamida hidroxitri fluoracetato), 2,3-dioleiloxi-N-[2(esperminacarboxamido)etil]-N,N-dimetil-1-propanaminiumtrifluoracetato (DOSPA), N,N<sup>I</sup>,N<sup>II</sup>,N<sup>III</sup>-tetrametil-N,N<sup>I</sup>,N<sup>II</sup>,N<sup>III</sup>-tetrapalmitilespermina (TM-TPS), cloreto de N-[1-(2,3-dioleiloxi)propil]-N,N,N-trimetilamônio (DOTMA), brometo de dimetil dioctadecilamônio (DDAB), brometo de 1,2-dioleoil-3-dimetil-hidroxietil amônio (DORI), brometo de 1,2-dioleiloxipropil-3-dimetil-hidroxietil amônio (DORIE), brometo de 1,2-dioleiloxipropil-3-dimetil-hidroxipropil amônio (DOME-HP), brometo de 1,2-dioleiloxipropil-3-dimetil-hidroxibutil amônio (DOME-HB), brometo de 1,2-dioleiloxipropil-3-dimetil-hidroxipentil amônio (DOME-HPe), brometo de 1,2-dimiristiloxipropil-3-dimetilhidroxietil amônio (DMRIE), brometo de 1,2-dipalmitoiloxipropil-3-dimetilhidroxietil amônio (DPRIE), brometo de 1,2-diestearoiloxipropil-3-dimetil-idroxietil amônio (DSRTE), cloreto de N,N-dimetil-N-[2-(2-metil-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenóxi]etóxi)etil]-benzenometanaminium (DEBDA), metilsulfato de N-[1-(2,3-

dioleióxi)propil]-N,N,N,-trimetilamônio (DOTAB), 9-(N',N''-  
 dioctadecilglicinamido)acridina, etil 4-[[N-[3-bis(octadecilcarbamoil)-2-  
 oxapropilcarbonil] glicinamido]pirrol-2-carboxamido]-4-pirrol-2-carboxilato,  
 N',N'-dioctadecilornitilglicinamida hidroptrifluoracetato, derivados catiônicos  
 5 de colesterol (por exemplo, sal de colesteril-3.beta.-  
 oxisuccinamidoetilenotrimetilamônio, colesteril-3.beta.-óxi-  
 succinamidoetilenodimetilamina, sal de colesteril-3.beta.-  
 carboxiamidoetilenotrimetil-amônio, colesteril-3.beta.-  
 carboxiamidoetilenodimetilamina, 3.beta. [N-(N',N'-dimetilaminoetano-  
 10 carbomoil] colesterol), lipídeos catiônicos sensíveis ao pH (por exemplo, 4-  
 (2,3-bis-palmitoiloxipropil)-1-metil-1H-imidazol, 4-(2,3-bis-oleoiloxi-propil)-  
 1-metil-1H-imidazol, colesterol-(3-imidazol-1-il propil) carbamato, 2,3-bis-  
 palmitoil-propilpiridin-4-il-amina) e similares.

Quando tensoativos aniônicos são empregados tensoativos  
 15 contendo anions fortes são preferidos. Tensoativos aniônicos adequados para  
 uso nas presentes composições incluem alquil sulfatos, alquil sulfonatos,  
 sabão de ácido graxo incluindo sais de ácidos graxos saturados ou insaturados  
 e derivados (por exemplo, ácido araquidônico, ácido 5,6-deidroaraquidônico,  
 ácido 20-hidroxiaraquidônico, ácido 20-triflúor araquidônico, ácido  
 20 docosaexaenóico, ácido docosapentaenóico, ácido docosatrienóico, ácido  
 eicosadienóico, ácido 7,7-dimetil-5,8-eicosadienóico, ácido 7,7-dimetil-5,8-  
 eicosadieóico, ácido 8,11-eicosadiinóico, ácido eicosapentaenóico, ácido  
 eicosatetraenóico, ácido eicosatrienóico, ácido eicosatriinóico, ácido eládico,  
 ácido isolinoleico, ácido linoelaídico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido  
 25 diomo-γ-linolênico, ácido γ-linolênico, ácido 17-octadecinóico, ácido oléico,  
 ácido ftânico, ácido estearidônico, ácido 2-octenóico, ácido octanóico, ácido  
 nonanóico, ácido decanóico, ácido undecanóico, ácido undecelênico, ácido  
 láurico, ácido miristoleico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido  
 palmitoleico, ácido heptadecanóico, ácido esteárico, ácido nonanodecanóico,

ácido heneicosanóico, ácido docasanóico, ácidotricosanóico, ácido tetracosanóico, ácido cis-15-tetracosenóico, ácido hexacosanóico, ácido heptacosanóico, ácido octacosanóico, ácido triocantanóico), sais de hidróxi-, hidroperóxi-, poliidróxi-, epóxi-ácidos graxos, sais de ácidos carboxílicos (por exemplo, ácido valérico, ácido trans-2,4-pentadienóico, ácido hexanóico, ácido trans-2-hexenóico, ácido trans-3-hexenóico, ácido 2,6-heptadienóico, ácido 6-heptenóico, ácido heptanóico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azeláico, ácido undecanodióico, ácido decanodicarboxílico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexadecanodióico, ácido docasenedióico, ácido tetracosanedióico, ácido agarícico, ácido aleurítico, azafrina, bendazac, hemosuccinato de benfurodila, ácido benzilpenicilínico, ácido p-(benzilsulfonamido)benzóico, biliverdina, ácido bongkréico, bumadizon, ácido caféico, 2-etilbutanoato de cálcio, ácido capobênico, carprofen, cefodizima, cefmenoxima, cefixima, cefazedona, cefatrizina, cefamandol, cefoperazona, ceforanida, cefotaxima, cefotetan, cefonicid, cefotiam, cefoxitin, cefamicins, cetiridina, ácido cetrárico, cetraxato, ácido caulmórgico, clorambucil, indometacina, protoporfirina IX, ácido protizínico), ácido prostanóico e seus derivados (por exemplo, prostaglandinas), alquil fosfatos, O-fosfatos (por exemplo, benfotiamina), alquil fosfonatos, lipídeos naturais e sintéticos (por exemplo, sal de amônio de dimetilalil pirofosfato, ácido S-farnesiltioacético, farnesil pirofosfato, ácido 2-hidroximirístico, ácido 2-fluorpalmítico, inositoltrifosfatos, geranil pirofosfato, geranigeranil pirofosfato, ácido .alfa.-hidroxifarnesil fosfônico, pirofosfato de isopentila, fosfatidilserinas, cardiolipinas, ácido fosfatídico e derivados, ácidos lisofosfatídico, esfingolipídeos e similares), análogos sintéticos de lipídeos, tais como dialquil sulfosuccinato de sódio (por exemplo, Aerosol OT®), sulfatos de n-alquila etoxilados, monotiocarbonatos de n-alquila, alquil- e arolsulfatos (asaprol, azosulfamida, ácido p-(benzilsulfonamidao)benzóico, cefonicida, CHAPS), mono- e dialquil

ditiofosfatos, N-alcanoil-N-metilglucamina, perfluoralcanoato, sais de colato e desoxicolato de ácidos biliares, ácido 4-cloroindoleacético, ácido cucúrbico, ácido jasmônico, ácido 7-epi jasmônico, ácido 12-oxo ftodienólico, ácido traumático, ácido tuberônico, ácido abscístico, acitertina, e similares.

5 Tensoativos catiônicos e aniônicos preferidos também incluem tensoativos de fluorocarboneto e mistura de fluorocarbono-hidrocarboneto. Tensoativos adequados incluem sais de ácidos perfluorcarboxílicos (por exemplo, ácido pentafluorpropionico, ácido heptafluorbutírico, ácido nonanfluorpentanóico, ácido tridecafluoreptanóico, ácido pentadecafluorocetanóico, ácido heptadecafluornonanóico, ácido nonadecafluordecenóico, ácido perfluordodecanóico, ácido perfluortetradecanóico, ácido hexafluorglutárico, ácido perfluoradípico, ácido perfluorosubérico, ácido perfluorsebácico), tensoativos híbridos de cauda dupla  $(C_mF_{2m+i})(CH_{2i+i})CH--OSO_3Na$ , fosfonatos fluoralifáticos, sulfatos fluoralifáticos e similares.

15 De um aspecto de segurança, tensoativos mais preferidos incluem os aprovados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso em formulações agrícolas. Tais tensoativos podem facilmente ser identificados por um versado na tecnologia revisando Ingredientes de Pesticida Inerte (outro) em Produtos de Pesticida – Lista  
20 Categorizada de Ingredientes de Pesticida Inerte disponível do website EPA ([www.EPA.gov](http://www.EPA.gov)).

Tensoativos preferidos incluem brometos de alquiltrimetilamônio, cloretos de alquiltrimetilamônio, hidróxidos de alquiltrimetilamônio, sais de amônio quaternário etoxilados, alquilsulfatos, alquilbenzeno sulfonatos e ésteres de fosfato de triestirilfenol. Tensoativos  
25 particularmente preferidos incluem brometo de tetradeciltrimetil amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio, cloreto de dodeciltrimetil amônio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de octadeciltrimetilamônio, cloreto de cocoalquiltrimetilamônio, cloreto de seboalquiltrimetil amônio,

nitrato de cocoalquilmetil[etoxilado(2)]-amônio, cloreto de cocoalquilmetil[etoxilado (2)]-amônio, cloreto de cocoalquilmetil[etoxilado (15)]-amônio, acetato de tris(2-hidroxietil)seboalquilamônio, cloreto de oleilmetil[etoxilado(2)]-amônio, sulfato de seboalquil (2-etilexil)dimetil amônio hidrogenado, cloreto de dicocoalquildimetil amônio, dodecilsulfato de sódio, dodecil benzeno sulfonato de sódio, ésteres de fosfato de triestirilfenol e lauril sulfato de sódio.

#### Formação dos Agregados

Conforme será percebido por um versado na tecnologia, existe uma necessidade de otimizar as combinações particulares de tensoativo e polímero para uso com um dado pesticida. Além do mais, existe uma necessidade de otimizar as condições de formar os complexos destes, incluindo variar as razões dos componentes adicionados, a temperatura na qual os componentes são combinados, o pH no qual os componentes são combinados e outros fatores similares.

No geral, entretanto, o polímero carregado, tensoativo, e pesticida podem ser adicionados em qualquer ordem para formar os agregados da presente invenção. Por exemplo, o pesticida pode ser misturado com o polímero na presença de água, e então posteriormente misturado com o tensoativo. As composições da invenção podem ser formadas por mistura por fusão do polímero, do pesticida e do tensoativo para formar o agregado. Alternativamente, as composições podem ser formadas por meio de mistura dos componentes em um solvente orgânico, tal como álcool, aquecendo a mistura por um tempo suficiente para dissolver o polímero e então evaporando o solvente para precipitar um agregado sólido. Também, o agregado pode ser preparado como uma suspensão, em que o pesticida e o tensoativo são adicionados a uma solução aquosa do polímero com agitação. Um agregado sólido pode ser obtido por separação, incluindo por filtração ou por congelamento ou secagem por aspersão.

A razão de carga de pesticida para polímero, e pesticida para tensoativo pode variar de maneira a controlar a forma e/ou aparência do agregado, bem como a absorção do pesticida no agregado. Razões de carga podem facilmente ser determinadas multiplicando o número das cargas em um componente pelo número de mols do componente empregado e então comparando esta figura com a obtida para os outros componentes. Preferivelmente, razões de carga entre cerca de 1:10 e cerca de 10:1, mais preferivelmente entre cerca de 1:5 e cerca de 5:1, e acima de tudo preferivelmente entre cerca de 3:1 e cerca de 1:3 de polímero para tensoativo são empregadas. Preferivelmente, razões de carga entre cerca de 1:10 e cerca de 10:1, mais preferivelmente entre cerca de 1:5 e cerca de 5:1, e acima de tudo preferivelmente entre cerca de 3:1 e cerca de 1:3 de pesticida para tensoativo são empregadas. No geral, acima de tudo preferivelmente razões de carga estequiométricas de todos os três componentes dos agregados são empregadas.

No geral, os polímeros e tensoativos usados nos agregados desta invenção são selecionados pelas propriedades adequadas, tais como o pKa ou hidrofobicidade do pesticida de maneira a produzir um agregado e produzir as propriedades desejadas para uma dada aplicação. A taxa de liberação do pesticida também pode ser alterada por meio da variação da razão de tensoativo para polímero e/ou variação do pKa do polímero, e ou por meio da variação da hidrofobicidade do tensoativo. Por exemplo, os principais fatores que influenciam o movimento dos pesticidas incluem o pH do solo, estrutura do solo, composição do solo em termos de componentes orgânicos e inorgânicos, o tamanho de partícula do solo, e sua composição mineral. Outros fatores incluem a solubilidade do ingrediente ativo, que é geralmente afetada pelo pH e o pKa do ingrediente ativo. Além do mais, a solubilidade do ingrediente ativo também depende de sua hidrofobicidade. A adsorção do pesticida diminui a medida em que a ionização do pesticida e pH aumentam.

A adsorção é influenciada pela composição da superfície dos solos, especialmente sua carga eletrostática. Solos similarmente carregados e pesticidas resultam em menor adsorção. A força iônica da água no solo também pode afetar a solubilidade e adsorção do pesticida.

## 5 Composições

Em um aspecto, a presente invenção diz respeito a composições pesticidas compreendendo os agregados de pesticida da forma descrita anteriormente. Tipicamente, tais composições são compostas do agregado de pesticida e um veículo agricolamente aceitável. Tais veículos são bem conhecidos na tecnologia e podem ser sólidos ou líquidos.

Um versado na tecnologia certamente perceberá que a formulação e modo de aplicação de um pesticida podem afetar a atividade do material em uma dada aplicação. Assim, para uso agrícola, os presentes agregados de pesticida podem ser formulados como um grânulo de tamanho de partícula relativamente grande (por exemplo, 8/16 ou 4/8 US Mesh), na forma de grânulos solúveis em água ou dispersáveis em água, na forma de pós polvilháveis, pós umectáveis, na forma de concentrados emulsificáveis, na forma de emulsões aquosas, na forma de soluções, ou na forma de qualquer outro tipo conhecido de formulações agricolamente usadas, dependendo do modo de aplicação desejado. Eles podem ser aplicados no estado seco (por exemplo, na forma de grânulos, pós, ou comprimidos) ou eles podem ser formulados na forma de concentrados (por exemplo, sólido, líquido, gel) que podem ser diluídos para formar dispersões estáveis (por exemplo, emulsões e suspensões).

## 25 Concentrados

As composições podem ser formuladas na forma de concentrados por técnicas conhecidas por um versado na tecnologia. Quando as composições são formuladas na forma de concentrados secos ou líquidos, o agregado pode se formar mediante diluição ou depois da aplicação. Se a

composição for formulada na forma de um sólido, uma carga, tal como Attaclay, pode ser adicionada para melhorar a rigidez dos grânulos. Em virtude dos agregados formados na presente composição, formulações pesticidas podem conter 30-40 % de carga da composição, ao contrário de 0-5 % das outras composições das tecnologias anteriores.

Os agregados de pesticida e formulações pesticidas podem ser armazenados e manuseados como sólidos que são dispersáveis nas emulsões ou dispersões aquosas estáveis da aplicação anterior. As dispersões permitem aplicação uniforme de água. Isto é particularmente vantajoso no ponto de vista de uso, onde a mistura normal em água é tudo o que é requerido antes da aplicação.

As composições da presente invenção também podem ser na forma de pós umectáveis. Pós umectáveis são partículas finamente divididas que prontamente se dispersam em água ou outros dispersantes. O pó umectável é atualmente aplicado ao local onde é necessário o controle de praga tanto como um pó seco quanto como uma dispersão em água ou outro líquido. Veículos típicos para pós umectáveis incluem terra de Fuller, argilas de caulim, sílicas, e outros diluentes inorgânicos altamente absorventes, prontamente úmidos. Pós umectáveis normalmente são preparados para conter cerca de 5-80 % de pesticida, dependendo da absorvência do veículo e, normalmente, também contêm uma pequena quantidade de um agente umectante, dispersante ou emulsificante para facilitar a dispersão. Por exemplo, uma formulação de pó umectável usada contém 80,0 partes do composto pesticida, 17,9 partes de argila e 1,0 parte de lignossulfonato de sódio e 0,3 parte de poliéster alifático sulfonato como agentes umectantes. Agente umectante e/ou óleo adicional será frequentemente adicionado a um tanque de mistura para facilitar a dispersão nas folhagens da planta.

Grânulos dispersáveis em água (WDG ou DG) são composições secas do agregado de pesticida particulado que serão dispersas

em água rendendo uma dispersão de partículas primárias. Teores pesticidas podem variar de 10-70 % p/p. Polímeros são usados como dispersantes (sais de poliacrilato e sais de lignossulfonato) e como aglutinantes para manter os grânulos juntos. Vantagens do produto seco são que menos potencial para hidrólise existe e alto teor de pesticida pode ser atingido. Desvantagens são um processo mais complexo que envolve extrusão e secagem da mistura de moagem. Normalmente excipientes são sólidos nesta formulação.

Outras formulações usadas para as composições pesticidas da invenção incluem concentrados emulsificáveis, formulações escoáveis, e concentrados de suspensão. Concentrados emulsificáveis (EC) são soluções de pesticida em um solvente imiscível em água contendo tensoativos que fazem com que a formulação auto-emulsifique quando diluída em água. Teores de pesticida variam de 10-50 % p/p e as formulações podem ser vertidas e facilmente emulsificáveis em água. Concentrados emulsificáveis (ECs) são composições líquidas homogêneas e podem consistir completamente do composto pesticida, polímero e um agente emulsificante líquido ou sólido, ou também podem conter um veículo líquido, tais como xileno, naftas aromáticos pesados, isoforona, ou outros solventes orgânicos imiscíveis em água não voláteis. A porcentagem em peso do pesticida pode variar de acordo com a maneira em que a composição é aplicada, mas geralmente compreende 5 % a 95 % de pesticida em peso da composição pesticida. Para aplicação pesticida, estes concentrados são dispersos em água ou outro veículo líquido e normalmente aplicados na forma de um jato na área a ser tratada.

Formulações escoáveis são similares ao ECs, exceto que elas consistem em partículas do complexo de pesticida suspensas em um veículo líquido, geralmente água. Escoáveis, como ECs, podem incluir uma pequena quantidade de um tensoativo como um agente umectante e dispersantes que são geralmente aniônicos ou não iônicos e tipicamente conterão pesticidas na

faixa de 5 % a 95 %, frequentemente de 10 a 50 % em peso da composição. Para aplicação, escoáveis podem ser diluídos em água ou outro veículo líquido e são normalmente aplicados como um jato na área a ser tratada.

Concentrados de suspensão (SC) são dispersões de partículas sólidas insolúveis em água finamente divididas (2-15 microns) do complexo de pesticida em água. Teores de pesticida variam de 8-50 % p/p. Eles podem ser vertidos, facilmente dispersáveis em água e devem ser estáveis para assentar na embalagem. Polímeros, tal como goma xantana são usados para prevenir o assentamento aumentando o limite de escoamento da suspensão. Alguns dispersantes poliméricos, tais como sais de ácido poliacrílico são usados. As dispersões podem ser estabilizadas contra floculação pelo uso de polímeros, tal como metacrilato enxertado com polietileno glicol (Atlox). Copolímeros óxido de etileno/óxido de propileno podem ser usados para fornecer alguma estabilização depois da diluição.

Além do mais, os concentrados podem ser formulados, de maneira tal que o agregado não esteja presente no concentrado. Técnicas diferentes podem ser aplicadas de maneira a atrasar a formação dos agregados da invenção, incluindo preparar a composição na presença de um grande excesso de sal, solvente orgânico (tanto miscível em água quanto imiscível), ou um excesso de tensoativo anfifílico. Por exemplo, sais podem ser adicionados para atrasar a formação do agregado até diluição com água. Sais podem ser adicionados para parcialmente destruir o agregado de maneira que uma dispersão mais estável possa ser formada. Sem se prender à teoria particular, acredita-se que o sal adicionado rompe a ligação eletrostática no agregado. Nestas modalidades, o agregado se forma mediante diluição do concentrado com água.

#### Outros Componentes

Até o ponto em que as composições contêm outros componentes, estes componentes constituem porções menores da composição.

Componentes secundários também podem incluir sem pesticida, que não foi incorporado ao agregado. Além dos outros componentes aqui listados, as composições desta invenção também podem conter veículos, tais como água ou outros solventes em quantidades iguais ou maiores que os componentes principais.

Os agregados de pesticida desta invenção podem ser formulados e/ou aplicados com um ou mais compostos secundários. Tais combinações podem fornecer certas vantagens, tais como, mas sem limitações, apresentação de efeitos sinérgicos para maior controle de pragas, redução das taxas de aplicação de pesticida, desta forma minimizando qualquer impacto ao ambiente e à saúde do trabalhador, controlar um espectro mais amplo de pragas, resistência das plantas da lavoura à fitotoxicidade, e melhorar a tolerância por espécies que não causam pragas, tais como mamíferos e peixe.

Compostos secundários incluem, sem limitação, outros pesticidas, fertilizantes, condicionadores do solo, ou outros produtos químicos agrícolas. Quando um ou mais compostos secundários são outros pesticidas, tais como herbicidas, os herbicidas incluem, por exemplo: N-(fosfometil)glicina (“glifosato”); ácidos ariloxialcanóicos, tais como ácido (2,4-diclorofenóxi)acético (“2,4-D”), ácido (4-cloro-2-metilfenóxi)acético (“MCPA”), ácido (+/-)-2-(4-cloro-2-metilfenóxi)propanóico (“MCPP”); uréias, tal como N,N-dimetil-N’-[4-(1-metiletil)fenil]uréia (“isoproturon”); imidazolinonas, tais como ácido 2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-piridinacarboxílico (“imazapyr”), um produto de reação compreendendo ácido (+/-)-2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-4-metilbenzóico e ácido (+/-)-2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metilbenzóico (“imazamethabenz”), ácido (+/-)-2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinacarboxílico (“imazethapyr”), e ácido (+/-)-2-[4,5-diidro-4-

metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolinecarboxílico (“imazaquin”); éteres difenílicos, tais como ácido 5-[2-cloro-4-(trifluormetil)fenóxi]-2-nitrobenzóico (“acifluorfen”), 5-(2,4-diclorofenóxi)-2-nitrobenzoato de metila (“bifenox”), e 5-[2-cloro-4-(trifluormetil)fenóxi]-N-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamida (“fomasafen”); hidroxibenzonitrilas, tais como 4-hidróxi-3,5-diiodobenzonitrila (“ioxinila”) e 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrila (“bromoxinila”); sulfoniluréias, tais como ácido 2-[[[(4-cloro-6-metóxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino] sulfonil]benzóico (“chlorimuron”), 2-cloro-N-[[[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]benzenossulfonamida (achlorsulfuron”), ácido 2-[[[[[(4,6-dimetóxi-2-pirimidinil)amino]carbonil] amino] sulfonil]metil]benzóico (“bensulfuron”), ácido 2-[[[[[(4,6-dimetóxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (“pyrazosulfuron”), ácido 3-[[[[[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]-2-tiofenocarboxílico (“thifensulfuron”), e 2-(2-cloroetóxi)-N-[[[(4-metóxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]benzenossulfonamida (“triasulfuron”); ácidos 2-(4-ariloxifenóxi)alcanóicos, tais como ácido (+/-)-2[4-[(6-cloro-2-benzoxazolil)óxi]fenóxi]-propanóico (fenoxaprop”), ácido (+/-)-2-[4-[5-(trifluormetil)-2-piridinil]óxi]-fenóxi]propanóico (“fluazifop”), ácido (+/-)-2-[4-(6-cloro-2-quinoxalil)óxi]-fenóxi]propanóico (“quizalofop”), e ácido (+/-)-2-[(2,4-diclorofenóxi)fenóxi]propanóico (“diclofop”); benzotiadiazinonas, tais como 3-(1-metiletil)-1H-1,2,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido (“bentazona”); 2-cloroacetanilidas, tais como N-(butoximetil)-2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)acetamida (“butachlor”), 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metóxi-1-metiletil)acetamida (“metolachlor”), 2-cloro-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamida (“acetochlor”), e (RS)-2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metóxi-1-metiletil)acetamida (“dimethenamida”); ácidos arenocarboxílicos, tal como ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (“dicamba”); ácidos piridiloxiacético, tal como ácido [(4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-

piridinil)óxi]acético (“fluroxypyr”), e outros herbicidas.

Quando um ou mais compostos secundários são outros pesticidas, tais como inseticidas, os outros inseticidas incluem, por exemplo: organofosfato inseticidas, tais como chlorpyrifos, diazinon, dimetoato, malathion, parathion-metil, e terbufos; inseticidas piretróides, tais como fenvalerato, deltametrin, fenpropatrin, ciflutrin, flucitrinato, alfa-cipermetrina, bifentrina, cipermetrina, cialotrina resolvido, etofenprox, esfenvalerato, tralometrina, teflutrina, cicloprotrina, betaciflutrina e acrinatrina; inseticidas de carbamato, tais como aldecarb, carbaril, carbofuran e metomil; inseticidas de organocloro, tais como endosulfan, endrin, heptachlor e lindane; inseticidas de benzoiluréia, tais como diflubenuron, triflumuron, teflubenzuron, clorfluazuron, flucicloخورon, hexaflumuron, flufenoxuron e lufenuron; e outros inseticidas, tais como amitraz, clofentezina, fenpiroximato, hexitiazox, spinosad e imidacloprida.

Quando um ou mais compostos secundários são outros pesticidas, tais como fungicidas, os fungicidas incluem, por exemplo: fungicidas de benzimidazol, tais como benomil, carbendazim, tiabendazol e tiofanato-metil; fungicidas de 1,2,4-triazol, tais como epoxiconazol, ciproconazol, flusilazol, flutriafol, propiconazol, tebuconazol, triadimefon e triadimenol; fungicidas de anilida substituídos, tais como metalaxila, oxadixila, procimidona e vinclozolina; fungicidas de organofósforo, tais como fosetila, iprobenfos, pirazofos, edifenphos e tolclofos-metil; fungicidas de morfolina, tais como fenpropimorf, tridemorf, e dodemorf; outros fungicidas sistêmicos, tais como fenarimol, imazalil, procloraz, triciclazol, e triforina; fungicidas de ditiocarbamato, tais como mancozeb, maneb, propineb, zineb, e ziram; fungicidas não sistêmicos, tais como clorotalonil, diclofluanida, ditianon, e iprodiona, captan, dinocap, dodina, fluazinam, gluazatina, PCNB, pencicuron, quintozeno, tricilamida, e validamicina; fungicidas inorgânicos, tais como produtos de cobre e enxofre, e outros fungicidas.

Quando um ou mais compostos secundários são outros pesticidas, tais como nematicidas, os nematicidas incluem, por exemplo: carbofuran, carbosulfan, turbufos, aldecarb, etoprop, fenamfos, oxamila, isazofos, cadusafos, e outros nematicidas.

5 Quando um ou mais compostos secundários são outros pesticidas, tais como reguladores de crescimento de planta, os reguladores de crescimento de planta incluem, por exemplo: hidrazina maléica, cloromequat, etefon, giberelina, mepiquat, tidiazon, inabenfida, triafentenol, paclobutrazol, unaconazol, DCPA, proexadiona, trinexapac-etil, e outros reguladores de  
10 crescimento de planta.

Um ou mais compostos secundários também incluem condicionadores do solo. Condicionadores do solo são materiais que, quando adicionados ao solo, promovem uma variedade de benefícios para o crescimento eficaz de plantas. Condicionadores do solo são usados para  
15 reduzir a compactação do solo, promover e aumentar a efetividade da drenagem, melhorar a permeabilidade ao solo, promover teor de nutriente de planta ideal no solo, e promover melhor incorporação do pesticida e fertilizante. Os condicionadores do solo incluem matéria orgânica, tais como húmus, que promove a retenção de cátion de nutrientes de planta no solo;  
20 misturas de cátions nutrientes, tais como complexos de cálcio, magnésio, potassa, sódio e hidrogênio; ou composições de microrganismos que promovem condições no solo favoráveis ao crescimento da planta. Tais composições de microrganismo incluem, por exemplo, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Rhizobium*, e *Cyanobacteria* do  
25 solo.

Um ou mais compostos secundários também incluem fertilizantes. Fertilizantes são suplementos de alimento de planta, que comumente contêm nitrogênio, fósforo e potássio. Os fertilizantes incluem fertilizantes de nitrogênio, tais como sulfato de amônio, nitrato de amônio, e

farinha de osso; fertilizantes de fosfato, tais como superfosfato, superfosfato triplo, sulfato de amônio dissulfato de amônio; e fertilizantes de potássio, tais como muriato de potassa, sulfato de potássio e nitrato de potássio e outros fertilizantes.

#### 5 Componentes ativos de superfície adicionais

As composições da presente invenção podem conter compostos ativos de superfície adicionais como dispersantes. Estes dispersantes podem ser diferentes e são além do tensoativo anfifílico apresentado a seguir. Agentes umectantes, dispersantes ou emulsificantes típicos usados nas formulações agrícolas incluem, mas sem limitações, sulfonatos e sulfatos de alquila e alquilarila e seus sais de sódio; álcoois de alquilaril poliéter; álcoois superiores sulfatados; óxidos de polietileno; óleos animais e vegetais sulfonados; óleos de petróleo sulfonados; ésteres de ácido graxo de álcoois poliídricos e os produtos de adição de óxido de etileno de tais ésteres; e o produto de adição de mercaptanos de cadeia longa e óxido de etileno. Muitos outros tipos de agentes ativos de superfície usados são disponíveis no comércio. Agentes ativos de superfície, quando usados, normalmente compreendem 1 a 20 % em peso da composição.

Além do tensoativo anfifílicos e dos dispersantes apresentados a seguir, as composições pesticidas podem adicionalmente conter tensoativos iônicos, não iônicos ou zwitteriônicos, mas sem limitações: fosfolipídeos (por exemplo, fosfatidiletanolaminas, fosfatidilgliceróis, fosfatidilinositóis, diacil fosfatidil-colinas, di-O-alquil fosfatidilcolinas, lisofosfatidilcolinas, lisofosfatidiletanolaminas, lisofosfatidilgliceróis, lisofosfatidilinositóis, e similares), derivados de ácido graxo saturado e insaturado (por exemplo, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres de colesterila, ésteres de coenzima A, ésteres de nitrofenila, ésteres de naftila, monoglicerídeos, diglicerídeos, e triglicerídeos, álcoois graxos, acetatos de álcool graxo e similares), lipopolisacarídeos, glico- e esfingolipídeos (por exemplo, ceramidas,

cerebrosídeos, galactosildiglicerídeos, gangliosídeos, lactocerebrosídeos, lisossulfatídeos, psicossinas, espingomielinas, esfingosinas, sulfatídeos), lipídeos cromofóricos (lipídeos neutros, fosfolipídeos, cerebrosídeos, esfingomielinas), colesterol e derivados de colesterol, éter de n-alkuilfenil polioxietileno (Tergitol XD, éter de polietileno glicol p-nonilfenila), éteres de n-alkuil polioxietileno (por exemplo, Triton<sup>TM</sup>), ésteres de sorbitano (por exemplo, Span<sup>TM</sup>), tensoativos de éter de poliglicol (Tergitol<sup>TM</sup>), polióxietilensorbitan (por exemplo, Tween<sup>TM</sup>) polisorbatos, monoéteres de glicol polioxietilados (por exemplo, Brij<sup>TM</sup>, lauril éter de polioxietileno 9, éter de polioxietileno 10, tridecil éter de polioxietileno 10), lubrol, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno (por exemplo, Pluronic<sup>TM</sup>, Pluronic RTM Tetronic<sup>TM</sup>, Pluradot<sup>TM</sup>), álcool alkuil aril poliéter (Tyloxapol<sup>TM</sup>), perfluoralquil amidas polioxietiladas, N,N-bis [3 -D-gluconamido-propil]colamida, decanoil-N-metilglucamida, n-decil-ona-D-glucopiranozida, n-decil-B-D-glucopiranozida, n-decil-B-D-maltopiranozida, n-dodecil-B-D-glucopiranozida, n-undecil-B-D-glucopiranozida, n-heptil-B-D-glucopiranozida, n-heptil-B-D-thioglucopiranozida, n-hexil-B-D-glucopiranozida, n-nonanoil-B-D-glucopiranozida 1-monooleil-racglicerol, nonanoil-N-metilglucamida, n-dodecil-ona-D-maltosídeo, n-dodecil-B-D-maltosídeo, N,N-bis[3-gluconamidapropil]deoxicolamida, éter dietileno glicol monopentila, digitonina, heptanoil-N-metilglucamida, heptanoil-N-metilglucamida, octanoil-N-metilglucamida, n-octil-B-D-glucopiranozida, n-octil-ona-D-glucopiranozida, n-octil-B-D-tiogalactopiranozida, n-octil-B-D-tioglucopiranozida, betaína ( $R_1R_2R_3N^+R'CO_2^-$ , onde  $R_1R_2R_3R'$  cadeias de hidrocarboneto), sulfobetaína ( $R_1R_2R_3N^+R'SO_3^-$ ), fosfolipídeos (por exemplo, dialquil fosfatidilcolina), 3-[(3-colamidopropil)-dimetilamônio]-2-hidróxi-1-propanossulfonato, 3-[(3-colamidopropil)-dimetilamônio]-1-propanossulfonato, N-decil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato, N-dodecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato, N-hexadecil-N,N-

dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato, N-octadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propano-sulfonato, N-octil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato, N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato, e dialquil fosfatidil-etanolamina.

5                   Outros excipientes usados na presente invenção incluem: Tri  
estiril fenol etoxilados, sulfatos e fosfatos na forma ácida ou na forma de sais  
de Na ou NH<sub>4</sub>; óleo de rícino etoxilado com faixas de etoxilação de 4-60;  
Sorbitan mono, di e tri-alquil etoxilados; Gliceril trialquilatos; Alquil  
etoxilados; sais de Na, Ca de alquil aril sulfonato; oleatos de sorbitano; e  
10 alquil poliglicosídeos.

#### Método de Controlar Pragas

Em um aspecto adicional, esta invenção diz respeito a um  
método de controlar pragas compreendendo aplicar ao local de tais pragas  
uma quantidade pesticidamente eficaz das composições pesticidas aqui  
15 descritas. Tal local pode estar onde as pragas estão presentes ou são prováveis  
de ficar presentes.

Na aplicação das composições desta invenção, sejam  
formuladas sozinhas ou com outros produtos químicos agrícolas, uma  
quantidade eficaz e concentração do composto ativo é certamente empregada;  
20 a quantidade pode variar na faixa de, por exemplo, cerca de 0,001 a cerca de  
3 kg/ha, preferivelmente cerca de 0,03 a cerca de 2 kg/ha. Para uso no campo,  
onde existem perdas de pesticida, maiores taxas de aplicação (por exemplo,  
quatro vezes as taxas mencionadas anteriormente) podem ser empregadas.

As composições pesticidas desta invenção podem ser aplicadas  
25 tanto na forma de jatos diluídos em água quanto pós, ou grânulos nas áreas  
em que a supressão das pragas é desejada. Estas formulações podem conter  
desde 0,1 % até 35 % ou mais em peso de pesticida. Concentrados podem ser  
diluídos em água, por exemplo, 100-1.000 vezes, para formar dispersão  
aquosa estável, por exemplo, estável por 24 horas. Quando diluído, prefere-se

que o tamanho de partícula médio do agregado seja menor que cerca de 50 microns, e mais preferivelmente menor que cerca de 20 microns, de maneira a facilitar a aplicação por meio de bicos de aspersão.

As composições da presente invenção podem ser formuladas na forma de pós. Pós são misturas que fluem livremente das composições pesticidas da invenção com sólidos finamente divididos, tais como talco, argilas naturais, diatomito, farinhas, tais como casca de noz e farinha de semente de algodão, e outros sólidos orgânicos e inorgânicos que agem como dispersantes e veículos para o pesticida. Estes sólidos finamente divididos têm um tamanho de partícula médio menor que cerca de 50 microns. Uma formulação de pó típica aqui usada é uma contendo 1,0 parte ou menos da composição pesticida e 99,0 partes de talco.

Métodos de aplicação diferentes são usados para as formulações pesticidas dependendo da praga alvo, por exemplo, erva daninha, fungos ou insetos, e do tipo de lavoura a ser tratada. A aplicação do pesticida pode ser por soluções, emulsões ou dispersões de aspersão do complexo de pesticida finamente dividido para atingir exatidão e mesmo concentração em toda área tratada ou alvo. Normalmente, a água usada para diluir a composição pesticida nas quantidades de mistura de aspersão para aproximadamente 5-80 galões por acre e a quantidade de ingrediente ativo pode variar aproximadamente de 20 a 1.000 gramas por acre.

Pesticidas também podem ser aplicados por aspersão por difusão de formulações granulares usando maquinário para atingir distribuição uniforme em todo alvo. O agregado de pesticida pode ser incorporado nas formulações granulares usando um adesivo (tensoativo adicional, solução de polímero, ou látex) para anexar o pesticida a um suporte inerte. Outros grânulos são preparados por extrusão do complexo de pesticida em pó com ingredientes em pó inertes, água, aglutinantes, e dispersantes para formar grânulos que são subsequentemente secos. Suportes granulares pré-

formados são frequentemente usados para absorver pesticida líquido ou soluções do pesticida.

Formulações destes tipos são normalmente usados para distribuir pesticidas ao solo antes da emergência da lavoura. O alvo pode ser sementes de erva daninha ou insetos que residem em diferentes profundidades no solo. Existem dois tipos de águas usadas na formulação e aplicação das composições da invenção. O primeiro é a água usada para diluir os concentrados para aplicação. O segundo tipo de água é a água que interage com o complexo depois da aplicação. Esta água inclui água do ambiente, tais como água de chuva ou água de sistemas de irrigação. O movimento do pesticida através do solo é geralmente afetado e controlado por pancada de chuva. Geralmente, a composição pesticida é dissolvida em água que origina de uma solução de aspersão ou de pancada de chuva.

Os componentes dos agregados podem ser empacotados separadamente e misturados antes do uso. Cada componente pode ser individualmente empacotado ou dois dos componentes podem ser misturados e empacotados juntos. Por exemplo, o polímero e pesticida podem ser misturados e empacotados separadamente do tensoativo. O tensoativo pode ser adicionado a uma mistura de polímero e pesticida logo antes da aplicação de maneira a formar o agregado. Alternativamente, o agregado pode se formar in situ depois que a aplicação foi completa.

#### Formas de aplicação

Emulsões (EW) são emulsões do agregado de pesticida em água. Se uma forma sólida do agregado de pesticida for usada, ela é dissolvida em um solvente imiscível em água antes da emulsificação em água. Teores de pesticida podem variar de 2-20 % p/p. Eles são líquidos, podem ser vertidos e devem ser estáveis contra o assentamento no pacote. Copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno podem ser usados para preparar a emulsão e como estabilizantes para prevenir a coalescência. Polímeros tipo

favo de mel Atlox também podem ser usados.

Suspensões de microcápsulas (CS) são partículas suspensas de agregado de pesticida ou gotículas de agregado de pesticida em solvente que são aprisionadas em uma concha de material insolúvel em água, por exemplo, polímero reticulado, e normalmente um dispersante carregado ou estabilizante contra agregação, disperso em água. A concha é normalmente um polímero reticulado formado por polimerização interfacial, embora outros procedimentos sejam conhecidos. Polímeros são usados como dispersantes (álcoois polivinílicos, sais de lignossulfonato e PVP enxertado com butila) e também como estabilizantes. Gomas xantanas são usadas como espessantes para prevenir o assentamento.

Formulações secas por aspersão. Estas são geralmente produtos secos que podem ser pós ou grânulos. Várias formulações líquidas podem ser adequadas para secagem por aspersão (ou especificamente formulações projetadas podem ser formadas para o processo de secagem por aspersão). Por exemplo, formulações SC podem ser secas por aspersão até pós secos. Formulações EW podem ser modificadas com polímeros solúveis em água e secas por aspersão. Isto resulta em uma partícula de matriz com gotículas da emulsão em uma matriz do polímero solúvel em água. Os pós dispersam em água a medida em que o polímero se dissolve. Polímeros que são usados como matrizes são sais de poliacrilato, dextrana, malto-dextrina, amidos e açúcares.

Formulações usadas para aplicações pesticidas incluem soluções do complexo de pesticidas simples em um solvente em que ele é completamente solúvel na concentração desejada, tais como propileno glicol ou carbonato de propileno ou misturas com água. Outras formulações usadas incluem suspensões do agregado de pesticida em um solvente relativamente não volátil, tais como água, óleo de milho, querosene, propileno glicol, ou outros solventes adequados. Formulações granulares, em que o agregado de

pesticida é carregado em partículas grosseiras relativas, são de utilidade particular para distribuição aérea para penetração na copa da lavoura de abrigo. Jatos pressurizados, tipicamente aerossóis em que o agregado de pesticida é disperso na forma finamente dividida como um resultado da vaporização de um veículo solvente dispersante de baixo ponto de ebulição também pode ser usado. Grânulos solúveis em água ou dispersáveis em água são de livre escoamento, não polvilháveis e prontamente solúveis em água ou miscíveis em água. No uso por um fazendeiro no campo, as formulações granulares, concentrados emulsificáveis, concentrados escoáveis, emulsões aquosas, soluções, etc., podem ser diluídos com água para dar uma concentração de pesticida na faixa de, por exemplo, 0,2-2 %.

#### EXEMPLOS

Os seguintes exemplos adicionalmente ilustram a presente invenção, mas não devem ser considerados de nenhuma maneira como limitantes do escopo. Os exemplos são organizados para os presentes protocolos para a preparação dos complexos da presente invenção, para apresentar uma lista de tais espécies formuladas, e para apresentar certos dados de modelos empíricos que indicam a eficácia de tais agregados.

##### Exemplo 1 e Experimentos comparativos A e B

Uma solução 10 % de sulfentrazona foi preparada dissolvendo sulfentrazona em 1 equivalente de solução de hidróxido de sódio e agitando durante toda a noite. 3,87 gramas (1 equivalente) de sulfentrazona em uma solução como esta foram colocados em um frasco de vidro de 20 mL e 0,94 grama de Sokalan PA-15 (sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1.200g/mol) foram adicionados. A mistura foi agitada a temperatura ambiente usando um misturador vórtex. 2 equivalentes (6,9 gramas) de Arquad 18/50 cloreto de octadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa) foram adicionados e a mistura foi agitada usando um misturador vórtex. A mistura do tensoativo catiônico com o polímero

aniônico e o pesticida aniônico resultou na formação de um precipitado calculado para conter 73 % da sulfentrazona (da forma calculada pelo procedimento descrito no exemplo 2).

5 O processo anterior, por exemplo, 1 foi repetido exceto que somente 1 equivalente de sulfentrazona e 1 equivalente de Sokalan PA-15 foi misturado (Experimento comparativo A). Nenhum precipitado foi formado na ausência do tensoativo catiônico.

O processo anterior, por exemplo, 1 foi repetido exceto que somente 1 equivalente de sulfentrazona e 1 equivalente de Arquad 18/50 foi  
10 misturado (Experimento comparativo B). Nenhum precipitado foi formado, mesmo que o pesticida seja aniônico e o tensoativo seja catiônico.

#### Experimento comparativo C. Mistura de Sulfentrazona com Polímero Catiônico

Sulfentrazona reagiu com polímero catiônico Poliquarternium  
15 7, cloreto de poli[(N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminium)]. 0,39 mL de solução de sulfentrazona (10 %, pH 11) foi misturado com 0,7 mL de um solução 10 % de Poliquarternium 7. A mistura resultante permaneceu clara e nenhuma separação de fases foi observada. A concentração de sulfentrazona na mistura foi determinada por espectroscopia UV usando um coeficiente de  
20 extinção molar de  $16.750 \text{ mo}^{-1}\text{cmL}$  para sulfentrazona a  $\lambda = 261 \text{ nm}$ . A solução em branco com a mesma concentração de sulfentrazona, mas sem polímero adicionado foi preparada como um controle. Para medições de UV tanto solução controle quanto em branco foram diluídas para concentração de sulfentrazona de 0,002 % p/p e seus espectros de absorbância UV foram  
25 registrados. Toda sulfentrazona adicionada à mistura permaneceu quantitativamente na solução na forma não carregada.

Este experimento comparativo mostra que nenhum agregado foi formado, mesmo que o pesticida seja aniônico e o polímero seja catiônico.  
Experimento comparativo D. Sulfentrazona mais Polímero sem a presença do

### Tensoativo

Sulfentrazona reagiu com Sokalan PA 1105, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com alto peso molecular de 250 000 g/mol. 0,5 mL de solução de sulfentrazona (2 %, pH 11) foi misturado com 0,26 mL de  
5 solução aquosa de Sokalan PA 1105 (1%, pH 8.5). A mistura resultante permaneceu clara e nenhuma separação de fases foi observada. A concentração de sulfentrazona na mistura foi determinada por espectroscopia UV usando um coeficiente de extinção molar de 16750 mol<sup>-1</sup>cmL para sulfentrazona a  $\lambda = 261$  nm. A solução em branco com a mesma concentração  
10 de sulfentrazona, mas sem o polímero adicionado foi preparada como um controle. Para medições de UV tanto solução de controle quando em branco foram diluídas para concentração de sulfentrazona de 0,002 % p/p e seus espectros de absorbância UV foram registrados. Toda sulfentrazona adicionada à mistura permaneceu quantitativamente na solução na forma não  
15 carregada.

Este experimento comparativo mostra que nenhum agregado foi formado na ausência de tensoativo catiônico.

### Exemplo 2. Preparação de um Agregado de Atlox Metasperse, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

20 0,125 mL de solução aquosa de Atlox Metasperse 5505 (10%), sal de sódio hidrofobizado de ácido poliacrílico, foi misturado com 4,45 mL de solução de sulfentrazona (1%, pH 11,6), e 3,84 mL de água. O pH da mistura resultante foi cerca de 10. 0,69 mL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio (10 %) foram adicionados à mistura alcalina  
25 preparada mediante agitação. Uma coagulação completa do precipitado branco e depuração da solução foram observados em ca. 3 horas de agitação. Precipitado úmido contendo complexo terciário de polímero, tensoativo e sulfentrazona foi isolado por centrifugação a 15.000 g por 5 min. A concentração de sulfentrazona no sobrenadante foi determinada por

espectroscopia UV usando um coeficiente de extinção molar de  $16750 \text{ mol}^{-1} \text{ cmL}$  para sulfentrazona a  $\lambda = 261 \text{ nm}$ . Para medições de UV tanto solução de controle quanto em branco foram diluídas para concentração de sulfentrazona de 0,002 % p/p, e seus espectros de absorvância UV foram registrados.

5 A absorção de sulfentrazona no agregado foi calculada usando os dados de absorvância de acordo com a equação (1):

$$\text{Absorção} = \frac{C(SFT)_{inic.} - C(SFT)_{super}}{C(SFT)_{inic.}} * 100\%$$

como a diferença entre a concentração inicial de sulfentrazona adicionada ( $C(SFT)_{inic.}$ ) e a concentração final de sulfentrazona no sobrenadante ( $C(SFT)_{super}$ ), e expressa como uma porcentagem da concentração inicial. A absorção de sulfentrazona no agregado Atlox Metasperse 550S/ brometo de tetradeciltrimetilamônio foi calculada como 62 %.

A carga (L) foi definida como % p/p de sulfentrazona no agregado e foi calculada de acordo com o formula:

$$L = \frac{m(STFT)_{prec.}}{m(SFT)_{prec.} + m(Atlox) + m(C_{14}NBr) - m(Na^+) - m(Br^-)} * 100\%$$

onde  $m(SFT)_{prec.}$  é o peso de sulfentrazona incorporado no agregado e calculado como uma diferença entre a quantidade de sulfentrazona adicionada à solução reagente e a quantidade que permanece no sobrenadante,  $m(Atlox)$  é o peso de polímero,  $m(C_{14}NBr)$  é o peso de tensoativo,  $m(Na^+)$  e  $m(Br^-)$  são os pesos dos contra-íons liberados na formação ao agregado. A carga de sulfentrazona no agregado foi 30 % p/p. Nenhuma mudança na carga de sulfentrazona em 1 semana foi observada.

Este exemplo confirma que agregados estáveis podem ser formados misturando polímero de acrilato, pesticida, e tensoativo.

Exemplo 3. Preparação de Agregados de Atlox Metasperse 5505, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio em Diferentes Concentrações de Polímero e Tensoativo

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando misturas

de polímero Atlox Metasperse 5505 e brometo de tetradeciltrimetilamônio. a concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5 %. Concentrações de polímero e tensoativo nas misturas foram variadas para obter agregados com absorção máxima de sulfentrazona. As concentrações de reagentes em % em peso nas misturas são apresentadas na seguinte tabela 1. Os agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona no sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 1. Estes dados demonstram que o aumento de teor polímero/tensoativo na mistura leva a um aumento da quantidade de sulfentrazona incorporada no agregado.

Tabela 1.

Atlox 550S	C <sub>14</sub> NBr	Sulfentrazona	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
0,075	0,5	0,5	74
0,15	0,7	0,5	83
0,25	0,75	0,5	77
0,5	1,25	0,5	90

Exemplo 4. Preparação de um Agregado de Carbopol 71G, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

1 mL de solução aquosa 0,1 % de Carbopol 71G, um ácido poliacrílico de massa molecular alta ligeiramente reticulado, foi misturado com 0,12 mL de solução de hidróxido de sódio (0,1 M) e 1,5 mL de solução de sulfentrazona (0,5%, pH 11), foi adicionado. O pH da mistura resultante foi cerca de 10. 0,09 mL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio (10%) foi adicionado à mistura alcalina preparada mediante agitação. Uma coagulação completa do precipitado branco e depuração da solução foram observados em ca. 3 horas de agitação. Precipitado úmido contendo agregado de polímero terciário, tensoativo e sulfentrazona foi isolado por centrifugação a 15.000 g por 5 minutos. A concentração de sulfentrazona no sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV da forma descrita no exemplo 2. A carga de sulfentrazona no agregado terciário foi 38,5 % p/p.

Estes resultados demonstram que agregados de copolímero de acrilato reticulado, pesticida, e tensoativo podem ser formados.

Exemplo 5. Preparação de um Agregado de Carbopol Aqua 30, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

5 Agregados de sulfentrazona foram preparados usando misturas de Carbopol Aqua 30 polímero e brometo de tetradeciltrimetilamônio. Carbopol Aqua 30 é um ácido poliacrílico reticulado preparado por polimerização por emulsificação inversa e existe como uma dispersão de partículas de polímero intumescidas de diâmetro na faixa de 100 a 500 nm  
10 dependendo do pH. 0,06 mL de dispersão aquosa (10%) de Carbopol Aqua 30 foi misturado com 0,088 mL de solução de hidróxido de sódio (0,1 M) e 0,75 mL de solução de sulfentrazona (2 %, pH 11), foi adicionado. O pH da mistura resultante foi cerca de 10. 0,225 mL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio (10%) e 0,377 mL de água foram adicionados à  
15 mistura alcalina preparada mediante agitação. O precipitado de agregado foi separado e o sobrenadante foi analisado da forma descrita no exemplo 2. A absorção de sulfentrazona no agregado Carbopol Aqua 30/ brometo de tetradeciltrimetilamônio insolúvel foi calculada como 90 %.

Este exemplo mostra que polímeros reticulados podem ser  
20 usados para formar os agregados da invenção.

Exemplo 6. Preparação de um Agregados de Polímeros de Diferentes Pesos Moleculares, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando misturas de sal de ácido poliacrílico de sódio linear e brometo de  
25 tetradeciltrimetilamônio. Uma série de polímeros com vários pesos moleculares (Sokalan PA series da BASF) foi usada. 0,06 mL de solução aquosa (10%) do polímero Sokalan correspondente foi misturado com 0,75 mL de solução de sulfentrazona (2 %, pH 11). O pH da mistura resultante foi cerca de 10. 0,225 mL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio

(10%) e 0,377 mL de água foram adicionados à mistura alcalina preparada mediante agitação. A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 1 %. Agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona nos sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 2.

Tabela 2.

	Polímero	Peso molecular (Grau de polimerização)	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
6A	Sokalan PA-15	1.200 (13)	90
6B	Sokalan PA 25 CLPN	4.000 (50)	82
6C	Sokalan PA 30 CLPN	8.000 (100)	87
6D	Sokalan PA 40	15.000 (160)	86
6E	Sokalan PA 110S	250.000 (3.500)	84

Este exemplo mostra a relação entre peso molecular dos polímeros usados e a absorção de pesticida no agregado. Pesos moleculares menores resultam em maior absorção de sulfentrazona no agregado.

Exemplo 7. Preparação de um Agregado de Ácido poliacrílico, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

Um agregado de sulfentrazona foi preparado usando ácido poliacrílico linear (MW 250,000, Sigma) e tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio. 0,037 mL de solução aquosa (1,94 %) de ácido poliacrílico foi misturado com 0,05 mL de hidróxido de sódio (0,2 M) e 0,456 mL de solução de sulfentrazona (1,3 %, pH 11,7). O pH da mistura resultante foi cerca de 10. 0,02 mL de solução de brometo de tetradeciltrimetilamônio (18,3 %) e 1,437 mL de água foram adicionados à mistura alcalina preparada mediante agitação. Um agregado foi formado e foi separado seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. A concentração de sulfentrazona no sobrenadante foi determinada usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona e carga no agregado foram 58,75 % e

43,3 %, respectivamente.

Este exemplo mostra a quantidade de absorção de sulfentrazona em outros polímeros maiores, tal como ácido acrílico linear.

Exemplo 8. Preparação de Agregados de Várias Concentrações de Polímero de lignina sulfonado, Sulfentrazona, e Brometo de tetradeciltrimetilamônio

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando polímero REAX 88B e tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio (C<sub>14</sub>NBr). REAX 88B é o sal de sódio de um polímero de lignina enxertado altamente sulfonado de baixo peso molecular. A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5%. Concentrações de polímero e tensoativo nas misturas foram variadas para obter agregados com absorção máxima de sulfentrazona. As concentrações de reagentes em % em peso nas misturas são apresentadas na seguinte tabela 3. Os agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona no sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 3.

Tabela 3.

REAX 88B	C <sub>14</sub> NBr	Sulfentrazona	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
0,25	0,6	0,5	82
0,30	0,8	0,5	92
0,5	1,0	0,5	94

Estes dados demonstram que o aumento do teor polímero/tensoativo na mistura leva a um aumento da quantidade de sulfentrazona incorporada no agregado.

Exemplo 9. Preparação de Agregados de Polímeros, Sulfentrazona, e Brometo de hexadeciltrimetilamônio

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando brometo de hexadeciltrimetilamônio como o componente tensoativo, e Atlox

Metasperse 5505 ou Carbopol Aqua 30 como o componente do polímero. A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5%. As concentrações de polímero e tensoativo nas misturas foram 0,2 % e 0,8 %, respectivamente. A solução estoque de tensoativo foi aquecida para garantir completa dissolução do tensoativo antes da mistura. Os agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona no sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 4.

Tabela 4.

	Polímero	Absorção de sulfentrazona agregado (% p/p)
9A	Atlox Metasperse 550S	87
9B	Carbopol Aqua 30	87

Este exemplo mostra a alta absorção de sulfentrazona em agregados produzidos usando diferentes polímeros, sejam eles reticulados ou não reticulados.

#### Exemplo 10. Preparação de Agregados de Atlox Metasperse 5505, Sulfentrazona, e Vários Tensoativos

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Atlox Metasperse 5505 e vários tensoativos Ethoquad. Uma série de tensoativos Ethoquad de várias estrutura químicas (Akio Nobel) foi usada. Tensoativos Ethoquad são comercialmente disponíveis sais de amônio quaternário bis-etoxilados com radical monometilalquil que variam no comprimento da cadeia e contra-íons (Tabela 5). A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5%. A concentração de Atlox Metasperse 5505 foi 0,15 % em todos os casos. A concentração de tensoativo correspondente na mistura foi variada para obter agregados com absorção máxima de sulfentrazona. Os agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona no sobrenadantes foram

determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 5.

Tabela 5.

	Tensoativo	Descrição	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
10A	Nitrato de Ethoquad C/12	nitrate de cocoalquilmetil [etoxilado(2)]-amônio	84
10B	Ethoquad C/12-75	cloreto de cocoalquilmetil [etoxilado(2)]-amônio	84
10C	Ethoquad T/13 27W	acetato de tris(2-hidroxietil)seboalquil amônio	75
10D	Ethoquad 0/12 PG	cloreto de oleilmetil [etoxilado (2)]-amônio	82

5 Os dados mostram que a quantidade de absorção de sulfentrazona também varia com a identidade do tensoativo usado.

Exemplo 11. Preparação de Agregados de Sokalan PA-15, Sulfentrazona, e Vários Tensoativos

10 Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Sokalan PA-15, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1200 g/mol, e vários tensoativos Arquad. Uma série de tensoativos Arquad de várias estruturas químicas (Akzo Nobel) foi usada. Tensoativos Arquad são comercialmente disponíveis cloretos de alquiltrimetil amônio quaternário que variam no comprimento da cadeia

15 de alquila (Tabela 6). A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5 %. A concentração de Sokalan foi 0,2 % em todos os casos. A concentração de tensoativo correspondente na mistura foi variada para obter agregados com absorção máxima de sulfentrazona. Os agregados foram obtidos e separados seguindo o procedimento

20 descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona nos sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 6.

Tabela 6.

	Tensoativo	Descrição	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
11A	Arquad 12-37W	cloreto de dodeciltrimetil amônio (solução aquosa)	91
11B	Arquad 12 50	cloreto de dodeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	95
11C	Arquad 16 SO	cloreto de hexadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	94,7
11D	Arquad 18 50	cloreto de octadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	95,2
11E	Arquad C-50	cloreto de cocoalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	94,7
11F	Arquad T-27W	cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução aquosa)	95
11G	Arquad T-50	cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	92,5

Este conjunto de exemplos mostra que os solventes presentes e o comprimento dos grupos hidrofóbicos do tensoativo afetam a absorção de sulfentrazona no agregado preparado com polímeros não reticulados lineares.

5 Grupos hidrofóbicos maiores permitem maior absorção de sulfentrazona.

Exemplo 12. Preparação de Agregados de Carbopol Aqua 30, Sulfentrazona, e Vários Tensoativos

10 Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Carbopol Aqua 30, uma dispersão de partículas intumescidas de ácido poliacrílico reticulado, e vários tensoativos Arquad (Tabela 7). A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5%. A concentração Carbopol Aqua 30 foi 0,2 % em todos os casos. A concentração de tensoativo correspondente na mistura foi variada para obter agregados com absorção máxima de sulfentrazona. Os agregados foram  
 15 obtidos na forma de precipitados e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona nos sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 7.

20 Tabela 7.

	Tensoativo	Descrição	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)
11k	Arquad 12-37W	Cloreto de dodeciltrimetil amônio (solução aquosa)	75,7
12B	Arquad 12 SO	Cloreto de dodeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	86,6
12C	Arquad 16 50	Cloreto de hexadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	80,4
12D	Arquad 18 50	Cloreto de octadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	89
12E	Arquad C 50	Cloreto de cocoalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	85,3
12F	Arquad T-27W	Cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução aquosa)	84,6
12G	Arquad T-50	cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)	83,7

Este conjunto de exemplos mostra que os solventes presentes e o comprimento dos grupos hidrofóbicos do tensoativo afetam a absorção de sulfentrazona nos agregados preparados com polímeros reticulados. Grupos hidrofóbicos menores permitem menor absorção de sulfentrazona, e solventes misturados resultam em maior absorção de sulfentrazona.

#### Estudos de Liberação de Laboratório

##### Exemplo 13. Liberação do Herbicida dos Agregados de Polímero Atlox /Tensoativo

Liberação de sulfentrazona de agregados de polímero/tensoativo em meio com diferente composição e valores de pH foi detectada por um período de tempo de até 6 dias em uma base diária. Os agregados foram obtidos usando misturas de polímero Atlox Metasperse 550S e brometo de tetradeciltrimetilamônio ( $C_{14}NBr$ ) e separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de reagentes em % em peso nas misturas foram 0,4 % de Atlox 550S, 1 % de sulfentrazona, e 1,5 % de  $C_{14}NBr$ , respectivamente. A absorção de sulfentrazona em agregados Atlox 550S/ $C_{14}NBr$  foi calculada como 90 %. Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de líquido de lavagem. As seguintes soluções aquosas foram usadas como líquidos de lavagem: água de torneira; Tris 0,01 M/Tampão HCl, pH = 7,0; e Tris 0,01 M/Tampão HCl, pH

= 9,0.

As amostras foram agitadas por 24 horas, os sobrenadantes foram separados do precipitado por ultracentrifugação e a concentração de sulfentrazona foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona dos agregados foi calculada usando os dados de absorbância de acordo com a equação (3):

$$Liberação = \frac{C(SFT)_{lavagem}}{C(SFT)_{complexo}} * 100\%$$

onde  $C(SFT)_{lavagem}$  é a concentração de sulfentrazona no líquido de lavagem e  $C(SFT)_{complexo}$ , é a concentração de sulfentrazona inicialmente incorporado no agregado. Os valores calculados de sulfentrazona liberados dos agregados Atlox 5505/C<sub>14</sub>NBr são sumarizados na tabela 8.

Tabela 8.

Líquido de lavagem	Liberação de sulfentrazona (%)						Liberação total
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	6 dia	
Água de torneira, pH cerca de 6,0	20,1	7,2	4,9	5,7	5,0	5,1	48,8
Tris/Tampão HCl, pH = 7,0	19,2	8,1	5,7	7,1	4,2	5,4	49,7
Tris/Tampão HCl, pH = 9,0	11,1	7,9	4,0	7,9	4,7	5,6	41,2

Este exemplo mostra a liberação controlada de pesticida carregado dos agregados, bem como o efeito do pH na liberação, onde a liberação é menor em pH maior. Isto contrasta com a solubilidade de sulfentrazona livre que aumenta bastante a medida em que o pH aumenta de 7 a 9.

#### Exemplo 14. Liberação do herbicida dos Agregados de Polímero REAX 88B/Tensoativo

Liberação de sulfentrazona de um agregado de REAX 88B/brometo de tetradeciltrimetilamônio (C<sub>14</sub>NBr) em meio com diferente composição e valores de pH foi detectada por um período de tempo de até 7 dias em uma base diária. O agregado sulfentrazona/REAX 88B/C<sub>14</sub>NBr, 8C, foi obtido e separado seguindo o procedimento descrito no exemplo 8.

Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de líquido de lavagem. Água de torneira e Tris 0,01 M/Tampão HCl, pH = 9,0, foram usados como líquidos de lavagem.

As amostras foram agitadas por 24 horas, os sobrenadantes foram separados do precipitado por ultracentrifugação e a concentração de sulfentrazona foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona do agregado foi calculada usando os dados de absorbância da forma descrita no exemplo 13 e valores calculados são sumarizados na tabela 9.

Tabela 9.

Líquido de lavagem	Liberação de sulfentrazona (%)							Liberação total
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	6 dia	7 dia	
Água de torneira, pH of cerca de 6,0	26,8	12,7	4,1	3,1	1,11	1,7	1,1	50,6
Tris/Tampão HCl, pH = 9,0	14,4	19,7	5,0	2,2	0,6	1,3	1,7	45,0

Este exemplo novamente mostra a liberação controlada de pesticida carregado do agregado, bem como o efeito do pH na liberação. Conforme o exemplo anterior, a liberação é menor em pH maior.

Exemplo 15. Liberação de Sulfentrazona dos Agregados de Polímero Sokalan /Tensoativo

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando misturas de sal de ácido poliacrílico de sódio linear (Sokalan PA series da BASF) e brometo de tetradeciltrimetilamônio (C<sub>14</sub>NBr) da forma descrita no exemplo 6. Liberação de sulfentrazona dos agregados em água de torneira foi detectada por um período de tempo de até 6 dias em uma base diária. Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de água de torneira. As amostras foram agitadas por 24 horas; os sobrenadantes foram separados dos precipitados por ultracentrifugação. Concentração de sulfentrazona nos sobrenadantes foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de

sulfentrazona dos agregados foi calculada usando os dados de absorvância da forma descrita no exemplo 13 e valores calculados são sumarizados na tabela 10.

Tabela 10.

Complexo	Liberação de sulfentrazona (%)						Liberação total
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	6 dia	
6A	4,2	3,2	3,4	3,1	3,1	2,6	19,6
6B	12,8	3,5	2,3	2,3	2,2	3,2	26,3
6C	11,8	3,4	3,0	2,7	2,3	2,1	25,3
6D	10,6	2,2	2,6	2,5	2,8	20,	22,7
6E	19,1	7,8	2,0	1,5	1,5	1,3	33,0

5 Estes dados mostram que a total liberação de pesticida carregado geralmente aumenta com o aumento do peso molecular do polímero.

Exemplo 16. Liberação de Sulfentrazona de Agregado de Carbopol Aqua 30/Tensoativo

10 Liberação de sulfentrazona de um agregado de sulfentrazona/Carbopol Aqua 30/ brometo de tetradeciltrimetilamônio (C<sub>14</sub>NBr) em água de torneira foi detectada em uma base diária por um período de tempo de até 6 dias. Estudos de liberação foram iniciados adicionando 1,5 mL de água de torneira ao precipitado seguido por agitação

15 por 24 horas. Os sobrenadantes foram separados dos precipitados por ultracentrifugação. Concentração de sulfentrazona nos sobrenadantes foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona do agregado foi calculada usando os dados de absorvância da forma descrita no exemplo 13 e valores

20 calculados são sumarizados na tabela 11.

Tabela 11.

Líquido de lavagem	Liberação de sulfentrazona (%)						Liberação total, %
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	6 dia	
Água de torneira	8,2	7,3	3,8	3,4	3,3	3,3	29,4

Este exemplo mostra a liberação de pesticida carregado do agregado onde o polímero empregado é reticulado.

Exemplo 17. Liberação de Sulfentrazona de Vários Agregados de Polímero/Tensoativo

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Ethoquad O/12 PG cloreto de (oleilmetil[etoxilado (2)]-amônio, Akzo) como um tensoativo e vários polímeros contendo carboxilato (Tabela 12). As concentrações dos componentes nas misturas de reação foram mantidas constantes em todos os casos e foram 1 % para sulfentrazona, 0,4 % para polímero e 1,7 % para Ethoquad O/12 PG, respectivamente. Liberação de sulfentrazona dos agregados em água de torneira e em Tris/Tampão HCl, pH 9,0 foi medida por um período de tempo de até 5 dias em uma base diária. Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de líquido de lavagem. As amostras foram agitadas por 24 horas; os sobrenadantes foram separados dos precipitados por ultracentrifugação. Concentração de sulfentrazona nos sobrenadantes foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona dos agregados foi calculada usando os dados de absorbância da forma descrita no exemplo 13 e valores calculados são sumarizados na tabelas 12A e 12B.

20 Tabela 12A. Liberação de sulfentrazona em água de torneira

Complexo	Polímero	Liberação de sulfentrazona (%)					Liberação total
		1 dia	2dia	3 dia	4 dia	5 dia	
17A	Sokalan PA-15	10,4	5,2	3,9	3,7	3,8	26,9
17B	Sokalan PA 30 CLPN	22,9	5,2	4,7	3,5	3,2	40,0
17C	Carbopol Aqua 30	11,3	4,5	3,2	4,6	4,8	28,4

Tabela 12B. Liberação de Sulfentrazona em Tris/Tampão HCl, pH 9,0

Complexo	Liberação de sulfentrazona (%)					Liberação total,
	1 dia	2dia	3 dia	4 dia	5 dia/o	
17A	17,3	5,8	2,4	4,2	2,0	31,7
17B	29,7	10,2	3,2	2,5	3,3	48,8
17C	11,7	4,4	3,3	3,1	3,8	26,2

Estes dados mostram a liberação total de sulfentrazona dos agregados terciários com polímero Sokalan.

Exemplo 18. Liberação da Sulfentrazona dos Agregados de Polímero/Vários Tensoativo

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Sokalan PA-15, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1200 g/mol, e vários tensoativos Arquad da forma descrita no exemplo 11. A liberação de sulfentrazona de tais agregados em água de torneira foi medida por um período de tempo de até 6 dias em uma base diária. Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de água. As amostras foram agitadas por 24 horas. Os sobrenadantes foram separados dos precipitados por ultracentrifugação. Concentração de sulfentrazona nos sobrenadantes foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona do agregado foi calculada usando os dados de absorbância da forma descrita no exemplo 13 e valores calculados são sumarizados na tabela 13.

Tabela 13.

Complexo	Liberação de sulfentrazona (%)						Liberação total, %
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	6 dia	
11A	2,3	2,2	2,6	3	3,2	3,6	16,9
11B	1,9	2,2	1,3	2,9	3,2	3,8	15,3
11C	0,7	1,7	1	0,7	0,9	0,3	5,3
11D	1,1	0,8	0,6	0,7	0,9	0,4	4,5
11E	1,7	1,7	1,1	2,3	2,6	2,1	11,5
11F	0,7	0,8	0,4	0,6	0,6	0,4	3,5
11G	1	0,65	0,6	0,9	1	0,6	4,8

Estes dados mostram menor liberação quando tensoativos tendo cadeias hidrofóbicas maiores são empregadas.

Exemplo 19. Liberação de Sulfentrazona de Vários Agregados de Polímero/Tensoativo

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Sokalan PA-15, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1200 g/mol, e vários tensoativos Arquad da forma descrita no exemplo 11. A liberação de sulfentrazona dos agregados em Tris/Tampão HCl, pH 9,0 foi

medida por um período de tempo de até 5 dias em uma base diária. Estudos de liberação foram iniciados substituindo os sobrenadantes com 1,5 mL de líquido de lavagem. As amostras foram agitadas por 24 horas; os sobrenadantes foram separados do precipitados por ultracentrifugação.

5 Concentração de sulfentrazona nos sobrenadantes foi determinada usando espectroscopia UV. Então o procedimento de lavagem foi repetido novamente. A liberação de sulfentrazona dos agregados foi calculada usando os dados de absorvância da forma descrita no exemplo 13 e valores calculados são sumarizados na tabela 14.

10 Tabela 14.

Complexo	Liberação de sulfentrazona (%)					Liberação total, %
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	
10A	3,1	3,9	4,6	5,2	5	21,8
10B	2,1	2,5	5	4,7	4,7	19,0
10C	0,6	2,5	3,5	1,5	0,2	8,3
10D	2,8	0,9	0,7	0,6	0,1	5,1
10E	2	0,4	3,5	4	3,2	13,1
10F	0,6	1,2	0,6	1	0,28	3,7
10G	1	2,4	0,7	0,5	0,1	4,7

Estes dados quando comparado aos dados do exemplo 18, mostra que a liberação de sulfentrazona em maior pH é maior com o tempo.

### Exemplos para Aplicação de Coluna ao Solo

15 O protocolo geral para a avaliação da mobilidade do solo dos agregados de pesticida desta invenção por meio do uso de colunas de solo é agora descrito. Tanto colunas de solo secas quanto colunas de solo úmidas foram usadas.

20 O procedimento para dosagem da coluna do solo seca foi como se segue. A cada poço das primeiras três linhas de uma placa de propileno de ponta longa de 24 poços (Whatman, 24 poços, placa de filtro de polipropileno natural de 10 mL com GF/C, Cat # 7700-9901) foram adicionados 10 g de solo. Nenhum solo é adicionado à quarta linha. A placa foi ligeiramente tampada nos lados para criar o empacotamento mínimo das partículas do solo em cada poço. A dosagem de cada formulação foi feita em

replicatas de 4, três para os poços contendo solo (as primeiras três linhas) e um para o poço com menos solo (quarta linha). Cada poço (com ou sem solo) foi dosado com uma quantidade igual da formulação da dosagem (solução sólida ou líquida). Cada poço foi dosado com uma quantidade da formulação (solução ou sólido) que distribuiu cerca de  $\mu\text{g}$  de pesticida para o topo da coluna no solo. A alíquota adicionada ao solo é seca naturalmente (supondo que a formulação da dosagem foi um líquido). Se a formulação da dosagem foi um sólido então o processo de eluição foi iniciado imediatamente. A placa de filtro de 24 poços empacotada e dosada (Whatman, 24 poços, placa de filtro de polipropileno natural de 10 mL com GF/C, Cat # 7700-9901) foi colocada em uma placa de coleta (Whatman Uniplate, 24 poços, placa de coleta de fundo redondo de polipropileno natural de 10 mL, Cat # 7701-5102). Água destilada foi adicionada a cada poço em alíquotas de 1,0 mL por meio de uma pipeta de múltiplos canais, garantindo ao mesmo tempo o distúrbio mínimo do solo no topo de cada poço. Para a coluna seca, o eluído não acumulou na placa de coleta de 24 poços até que cerca de 3-4 mL de água foi adicionado a cada coluna. Frações foram coletadas em alíquotas de 1,0 mL e analisadas por HPLC. Os resultados foram apropriadamente normalizados e a taxa na qual o pesticida foi eluído da coluna do solo foi determinada.

O procedimento para dosar a coluna de solo úmida foi como se segue. A cada poço das primeiras três linhas da placa de polipropileno de ponta longa de 24 poços (Whatman, 24 poços, placa de filtro de polipropileno natural de 10 mL com GF/C, Cat # 7700-9901) foram adicionados 10 g de solo. Nenhum solo foi adicionado à quarta linha. A placa foi ligeiramente tampada nos lados para criar empacotamento mínimo das partículas do solo em cada poço. Uma placa de coleta (Whatman Uniplate, 24 poços, placa de coleta de fundo redondo de polipropileno natural de 10 mL, Cat # 7701-5102) foi colocada na placa de filtro empacotada de solo. Água destilada (3-4 mL) foi adicionada lentamente a cada coluna para minimizar o distúrbio do topo da

coluna do solo ou até que as gotas de água comecem a aparecer na placa de coleta. A coluna de solo úmida foi drenada naturalmente. O procedimento de dosagem e o restante do protocolo para a coluna seca foram então seguidos.

Condições de HPLC. O sistema HPLC foi um Waters Alliance 2695. A coluna foi um Phenomenex Prodigy 5 $\mu$  ODS (2), 4,5 mm x 150 mm. A vazão foi 1,0 mL/min. O solvente A foi acetonitrila. O solvente B foi água (0,025 % de TFA). O detector foi um Waters 2996 Photodiode Array, quantificação a 230 nm. As condições gradientes são apresentadas na tabela 15.

10 Tabela 15. Condições gradientes

Tempo (Minutos)	Fluxo	%B	%C
0,00	1,0	20,0	80,0
4,50	1,0	95,0	5,0
6,00	1,0	95,0	5,0
6,10	1,0	20,0	80,0
9,00	1,0	20,0	80,0

Exemplo 20. Preparação de Agregados de Sulfentrazona para a Avaliação Usando Colunas de Solo Secas

Solução de sulfentrazona, concentração que varia de 0,5 % a 5 % em água, é pesada em um recipiente de tamanho adequado. A isto é adicionado ácido poliacrílico ou ácidos poliacrílicos modificados. Estes podem ser na forma ácida ou na forma neutralizada. NaOH extra é adicionado às amostras com o ácido poliacrílico na forma ácida para manter um pH alcalino. O pH da mistura neste estágio é na faixa de 10-12,4. Dependendo do tipo de ácido poliacrílico, a mistura neste estágio pode ser uma solução (polímeros lineares) ou uma dispersão translúcida (polímeros reticulados). Finalmente, um sal de amônio quaternário é adicionado, tanto fornecido pelo fabricante como na forma de uma solução aquosa. O sal de amônio quaternário é preferivelmente adicionado, misturando ao mesmo tempo. As formas agregadas como um precipitado branco que podem assentar ou podem permanecer suspensas como uma dispersão opaca viscosa. O recipiente com a mistura de agregado é então homogeneizado usando um misturador de alta

velocidade de laboratório (Ultra-Turrax T-25) em baixa velocidade. Tergitol XD (emulsificante, copolímero bloco de óxido de etileno/óxido de propileno) é então adicionado e a velocidade do homogeneizador é aumentada e mantida por aproximadamente 1 minuto. Os produtos deste procedimento são dispersões fluidas translúcidas. Quantidades de vários componentes que foram usados para preparar agregados de acordo com este exemplo são listadas na tabela 16.

Tabela 16. Tabela de quantidades de componentes usados como exemplos

Referência	20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6
Sulfentrazona 2,5 % p/p de solução em água, pH 12,4	6,58	6,58	6,58	13,1	26,3	5,93
Solução de NaOH 10 % p/p	0,234	0,234	0,234	0,468	0	0
Carbopol Aqua 30	0,146	0,146	0,146	0	0	0
Carbopol EZ-4	0	0	0	0,092	0	0
Metasperse 550S	0	0	0	0	2,52	0
Metasperse 100L	0	0	0	0	0	0,41
Arquad 12-37W	0,27	0	0	0	0	0
Arquad 16-29	0	0,355	0	0	0	0
Arquad 18-50	0	0	0,239	0	0	0
Solução de brometo de tetradecil trimetil amônio 10 %	0	0	0	5,16	10,32	2,27
Água	2,55	2,54	2,50	0	0	1,67
Tergitol XD	0,53	0,50	0,50	1,50	0	1,00

Parte da amostra foi adicionalmente tratada como se segue.

10 Uma porção da mistura foi seca a 50 graus centígrados durante toda a noite a peso constante. O resíduo foi um filme incolor claro. 0,14 grama do resíduo seco foi dissolvido em 1,886 gramas de clorofórmio. A solução foi clara e amarela claro e ensaiada para 3,1 % de sulfentrazona.

15 O protocolo de coluna de solo seco foi utilizado para avaliar a mobilidade de sulfentrazona nos agregados. Os resultados de tal teste são mostrados na figura 1. Estes dados demonstram que a eluição do pesticida no solo pode ser controlada por meio dos agregados da invenção em função de sulfentrazona livre.

20 Exemplo 21. Preparação de Formulações de Agregado de Sulfentrazona Radiomarcada usando Poliacrilato de sódio e Amina quaternária

O seguinte procedimento é usado para avaliar diferentes razões de ácido poliacrílico e cloreto de amônio quaternário em uma carga fixa (aprox.) de sulfentrazona em formulações radiomarcadas para aplicação ao solo.

5 Uma solução aquosa ativa de sulfentrazona 5 % p/p, pH 12,4 foi preparada combinando 5,0 gramas de sulfentrazona técnica, 94 gramas de água deionizada e 6 gramas de solução de hidróxido de sódio 10 % p/p em uma garrafa de 200 mL e agitado com aquecimento a 60 graus C. Quando dissolvida, a solução é resfriada e água deionizada é adicionada a um total  
10 peso de 100 gramas. Solução de sulfentrazona radiomarcada em metanol é adicionada nesta solução no nível requerido, de maneira tal que a solução permaneça clara. Um volume de Sokalan PA-15 (45,4 % de sódio poliacrílico da forma fornecida, BASF) equivalente a 10 gramas de ácido poliacrílico foi diluído a 100 gramas com água deionizada com agitação vigorosa para  
15 dissolver ou dispersar o poliácido. A solução foi clara a translúcida, sem nenhum material particulado visível.

Cloretos de alquil trimetil amônio (Arquads), disponíveis da AKZO (note que o produto alquila C<sub>14</sub> não é um produto comercial, mas foi usado como um produto relativamente puro padrão, e Arquad C16/29 como  
20 uma solução 29 % de cloreto de C16 alquil trimetil amônio) foram usados da forma fornecida.

Solução de sulfentrazona, a solução de Sokalan PA-15 (poliacrilato de sódio), e água em um frasco de vidro de 20 mL foram combinados e misturados em um aparelho formador de vórtex para formar  
25 uma solução clara. A solução de amina quaternária foi adicionada lentamente mantendo agitação. Uma composição da mistura é mostrada na tabela 17. Um precipitado começou a se formar depois que cerca de metade da solução foi adicionada. A mistura continuou por mais 30 minutos para completar a precipitação. O frasco foi empacotado em um saco de polietileno para prever

vazamento de radiomarca.

Tabela 17.

Quantidades	Gramas	Razão Eq
5 % de solução de sulfentrazona pH 11,4	3,75	0,81
Sokalan PA-15 (da forma fornecida 45,4%)	0,125	1,00
Água	6,83	
Arquad 16/29 (da forma fornecida 29%)	1,00	1,21

A figura 2 apresenta a liberação de sulfentrazona livre do agregado. Figura 2 demonstra o movimento de agregado de sulfentrazona radiomarcada em uma placa de TLC usando solo como o meio depois de eluição com água (coluna da esquerda), comparada com uma solução técnica de sulfentrazona padrão (coluna da direita). As concentrações de sulfentrazona são indicadas pela profundidade da sombra no radiotraço. O canal da direita mostra que sulfentrazona técnica moveu-se do ponto de aplicação para formar uma banda próxima da extremidade distante do canal. Virtualmente não existe nenhuma sulfentrazona na região intermediária. O canal da esquerda mostra que parte da sulfentrazona no agregado foi dificilmente movida, mas quantidades significativas são distribuídas ao longo de todo o comprimento do canal do solo. Estes dados indicam que sulfentrazona nenhuma forma agregada mostra menos movimento do solo e distribuição no solo para minimizar a lixiviação e para fornecer concentrações eficazes na área da raiz em crescimento.

#### Preparação e Análise de outras Composições de acordo com a Invenção

#### Exemplo 22. Preparação de Agregados de Geropone, Sulfentrazona, e Vários Tensoativos

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Geropone EGPM, um polímero contendo ácido maleico (Rhodia), e vários tensoativos Arquad. A concentração de sulfentrazona nas misturas foi mantida constante e foi 0,5%. A concentração Geropone foi 1,5 % em todos os casos. A concentração de tensoativo correspondente na mistura foi 2,2%. A formação de flocos brancos de precipitados não pegajosos foi observada em

5 todos os casos. Os agregados foram separados seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. As concentrações de sulfentrazona nos sobrenadantes foram determinadas usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona nos agregados preparados são sumarizados na tabela 18.

Tabela 18.

	Tensoativo	Absorção de sulfentrazona no agregado (% p/p)	Carga, L (%)
22A	Arquad 12-50	75	10
22B	Arquad 16-50	93	12,5
22C	Arquad 18-50	93	12
22D	Arquad T-50	92	12

Estes dados mostram que a absorção e carga de sulfentrazona nos agregados aumentam com o aumento do comprimento dos grupos hidrofóbicos do tensoativo.

#### 10 Exemplo 23. Liberação de Sulfentrazona dos Agregados de Geropone/Arquad

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Geropone EGPM, um polímero contendo ácido maleico (Rhodia), e vários tensoativos Arquad da forma descrita no exemplo 22. A liberação de sulfentrazona dos agregados em água de torneira ou em Tris/Tampão HCl, pH 15 9,0 foi medida por um período de tempo de até 5 dias em uma base diária seguindo o procedimento descrito no exemplo 17. Os valores calculados da liberação de sulfentrazona são sumarizados na tabela 19.

Tabela 19.

Complexo	Liberação de sulfentrazona (%)					Liberação total, %
	1 dia	2 dia	3 dia	4 dia	5 dia	
Água de torneira, pH cerca de 6,0						
22B	2	6	14	5	2	29
22D	3	2	2	2	2	11
tampão TRIS, pH 9,0						
22B	2	20	23	14	4	63
22D	2	3	20	16	4	45

20 Estes dados mostram que a liberação de sulfentrazona é controlada e que a liberação total é maior em pH maior.

**Preparação de agregados que empregam pesticida carregado**

**opostamente e polímeros****Exemplo 24. Preparação de um Agregado de Sulfentrazona, cloreto de poli(N,N-dialil-N,N-dimetilamônio), e Dodecilsulfato de sódio**

Um agregado de sulfentrazona foi preparado usando polieletrólito catiônico – cloreto de poli(N,N-dialil-N,N-dimetilamônio) (PDADMAC) e tensoativo aniônico - dodecilsulfato de sódio (SDS). 0,32 mL de solução de sulfentrazona (1,3 %, pH 11,7) foi misturado com 0,456 mL de solução aquosa de SDS (5,76 %), mantido por 1 dia e então adicionado a 1 mL de solução de PDADMAC (0,67%) mediante agitação. Um agregado foi formado e foi separado seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. A concentração de sulfentrazona no sobrenadante foi determinada usando espectroscopia UV. Os valores calculados de absorção de sulfentrazona e carga no agregado foram 8 % e 3,5%, respectivamente.

**Exemplo 25. Preparação de um Agregado de sulfentrazona, Poliquarternium 7 e Stepwet DF-90**

Uma solução 10 % de sulfentrazona foi preparada dissolvendo sulfentrazona em 1 equivalente de solução de hidróxido de sódio e agitando durante toda a noite. 3,87 gramas de sulfentrazona em uma solução como esta foram colocados em um frasco de vidro de 20 mL e 7,24 gramas (1 equivalente) de uma solução 10 % de Poliquarternium 7 cloreto de poli[(N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio)] foi adicionado. A mistura foi agitada a temperatura ambiente usando um misturador vórtex. 2,06 gramas (2 equivalentes) de Stepwet DF-90 (alquilbenzeno sulfonato de sódio) foram adicionados e a mistura foi agitada usando um misturador vórtex. A mistura do tensoativo aniônico com o polímero catiônico e o pesticida aniônico resultou na formação de um precipitado. Empregando o método descrito no exemplo 2, calculou-se que o agregado continha somente uma quantidade mínima de pesticida.

**Exemplo 26. Preparação de um Agregado de sulfentrazona, Poliquarternium 7**

### e Agnique PE TDA-6

O processo anterior, por exemplo, 25 foi repetido exceto que 5,65 gramas (2 equivalentes) de Agnique PE TDA-6 (éster de fosfato de tristirilfenol) foram empregados no lugar do Stepwet DF-90. A mistura do  
5 tensoativo aniônico com o polímero catiônico e o pesticida aniônico resultou na formação de um precipitado. Empregando o método descrito no exemplo 2, calculou-se que o agregado continha somente uma quantidade mínima de pesticida.

O resultados dos exemplos 24-26 mostram que embora os  
10 agregados possam ser formados empregando polímeros tendo uma carga oposta a do pesticida, tais modalidades são menos preferidas, uma vez que menos pesticida é retirado no agregado que em agregados produzidos dos polímeros carregados opostamente e pesticidas.

### Exemplo 27. Preparação de Agregados que empregam um Polímero catiônico e um Tensoativo aniônico

Uma solução 10 % de paraquat, um pesticida positivamente carregado, foi preparada diluindo Gramoxone Max com água destilada. 1,29 gramas de paraquat (1 equivalente) foi colocado em um frasco de vidro de 20 mL. Um equivalente de um 10 % de solução de hidróxido de sódio foi  
20 adicionado juntamente com 3,62 gramas (1 equivalente) de Poliquarternium 7 cloreto de poli[(N,N-dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio)]. A mistura foi agitada a temperatura ambiente usando um misturador vórtex. 4,12 gramas (2 equivalentes) de uma solução 10 % de Stepwet DF-90 (alquilbenzeno sulfonato de sódio) foram adicionados e a mistura foi agitada. Um precipitado  
25 foi formado. Empregando o método descrito no exemplo 2, calculou-se que 47 % do pesticida foi incluído no agregado resultante.

O exemplo 27 demonstra que agregados podem ser criados empregando pesticidas catiônicos.

### Exemplo 28. Preparação de Agregados Contendo Outros Pesticidas

100 gramas do ingrediente ativo listado foram colocados em um frasco de 20 mL e 1 equivalente de uma solução de hidróxido de sódio 1 molar adicionada. A mistura foi agitada até que o ativo dissolvesse (0,5 ou 1,0 grama de água deionizada foi adicionado, se necessário). Um equivalente de Sokalan PA-15 (sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1.200 g/mol) foi adicionado e a mistura misturada. 2 equivalentes de Arquad 18/50 cloreto de octadeciltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa) foram adicionados e a mistura foi agitada usando um misturador vórtex. Usando um processo similar ao descrito no exemplo 2, a quantidade de pesticida incorporada no agregado foi medida. Os resultados de tal teste são sumarizados na tabela 20.

Tabela 20.

Nome do composto	pKa	Porcentagem a.i.
Fenhexamid	7,2	4,47
2,4-D	2,9	2,45
Bromoxynil	5	4,34
Clopiralid (Lontrel)	3,2	3,46
Cloransulam-metil	5,4	5,11
Dicamba	3	3,77
Fomesafen	4	7,17
Glifosato	4,4	4,70
Imazethapyr	3	5,57
Mesotriona	3	6,21
Nicosulfuron	4,5	6,96
Quizalofop-P	>3	4,76
Lufenuron	6,6	8,16
Ácido giberélico	4	6,28

Os resultados anteriores mostram que uma ampla faixa de pesticida carregados pode ser incorporada nos agregados desta invenção.

#### 15 Exemplo 29. Preparação de Agregados de Ethacril M, Bifentrina, e Tensoativo Arquad

20 Agregados de bifentrina, um pesticida que não é carregado e é caracterizado pelo coeficiente de partição octanol/água de  $\log P > 6$ , foram preparados usando Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com misturas de grupos pendentes de

poliol (Lyondell), e tensoativo cloreto de octadeciltrimetil amônio (Arquad 18-50, Akzo Nobel). 0,224 mL de solução 4 % de Solução Arquad 18-50 em etanol foram misturados com 0,14 mL de solução de Ethacril M em etanol (4%) e 0,005 mL de solução aquosa de NaOH (4 %). Várias quantidades de

5 solução 0,5 % de bifentrina em etanol foram adicionados às misturas da forma salientada na tabela 21. As misturas foram completamente misturadas seguido pela evaporação de etanol até que resíduos tipo pó brancos fossem deixados nos frascos. Cada uma das composições sólidas foi reidratada em 2,5 mL de água mediante agitação e dispersões opalcentes foram formadas em todos os

10 casos. O teor de bifentrina nas dispersões foi determinado por espectroscopia UV usando a equação da curva de calibração de bifentrina ( $Abs = 0,0125 + 4,3694 C_{bifentrina}$ ,  $r^2=0,999$ ). Soluções padrão contendo 0 - 0,58 mg/mL de bifentrina em etanol foram usadas para obter uma curva de calibração medindo uma absorvância a 260 nm usando espectrofotômetro Perkin-Elmer

15 Lambda 25. Todo bifentrina foi incorporado nas dispersões em formação. O tamanho das partículas do complexo carregadas com bifentrina foi ca. 1 micron da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando “ZetaPlus” Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). A dispersão contendo 0,4 mg/mL de bifentrina foi estável pelo menos 24 horas

20 seguido pela formação de cristais finos de bifentrina. A dispersão com concentração de BF de 0,2 mg/mL < foi estável por 2 dias, enquanto que a dispersão com bifentrina de teor de 0,12 mg/mL foi estável por pelo menos 3 dias sem precipitação visível do bifentrina.

Tabela 21.

	Concentração de componentes nas dispersões, mg/mL				Estabilidade da dispersão (horas)
	Ethacril M	NaOH	Arqua d 18-50	Bifentrina	
33A	2,24	0,08	4,48	0,12	72
33B	2,24	0,08	4,48	0,2	48
33C	2,24	0,08	4,48	0,4	24

25 Estes dados mostram a preparação dos agregados com um pesticida hidrofóbico.

Experimento comparativo E. Bifentrina mais Ethacril M sem a Presença de Tensoativo

Bifentrina, um pesticida que não é carregado e é caracterizado pelo coeficiente de partição octanol/água de  $\log P > 6$ , foi misturado com

5 Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com grupos pendentes de polioliol (Lyondell) sem a presença de tensoativo. 0,06 mL de solução 0,5 % de bifentrina em etanol foram

10 misturados com 0,14 mL de solução de Ethacril M em etanol (4%) e 0,005 mL de solução aquosa de NaOH (4 %) seguido pela evaporação de etanol até que resíduos tipo pó brancos fossem deixados no frasco. Uma composição sólida foi reidratada em 2,5 mL de água mediante agitação. Uma solução clara sem nenhum agregado, mas com cristais finos de bifentrina foi formada. A

15 mistura resultante foi centrifugada a 15.000 g por 5 minutos e sobrenadante aquoso foi separado. O teor de bifentrina no sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV usando a equação da curva de calibração de bifentrina ( $Abs = 0,0125 + 4,3694 C_{bifentrina}$ ,  $r^2 = 0,999$ ). Soluções padrão contendo 0 - 0,58 mg/mL de bifentrina em etanol foram usadas para obter uma curva de calibração medindo uma absorbância a 260 nm usando espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 25. Nenhum bifentrina foi detectado na solução.

20 Exemplo 30. Preparação de Agregados de Ethacril M, Sulfentrazona, e Tensoativo Arquad

Agregados de sulfentrazona foram preparados usando Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com misturas de grupos pendentes de polioliol (Lyondell), e tensoativo

25 cloreto de octadeciltrimetil amônio (Arquad 18-50, Akzo Nobel). 0,125 mL de solução de sulfentrazona (2%, pH 11,6) foi misturado com 0,176 mL de solução de Ethacril M (4%) e 0,149 mL de água. Nenhuma formação de agregado foi observada. 0,05 mL de Solução Arquad 18-50 (10%) foi adicionado à mistura preparada mediante agitação e formação imediata de

dispersão opalescente foi observada. Uma alíquota da dispersão complexa foi centrifugada (10 min a 10.000 g) usando dispositivos de filtro de centrífuga Microcon YM-10 (membrana com limite de peso molecular nominal (NMWL) de 10.000 daltons) e concentração de sulfentrazona no filtrado claro, que não é ligado ao complexo, foi determinada por espectroscopia UV usando um coeficiente de extinção molar de  $16750 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$  para sulfentrazona a  $\lambda = 261 \text{ nm}$ . Para medições de UV tanto solução de controle quanto em branco foram diluídas para concentração de sulfentrazona de 0,002 % p/p, e seus espectros de absorbância UV foram registrados. A absorção de sulfentrazona no complexo foi calculada usando os dados de absorbância de acordo com a equação (4):

$$\text{Absorção} = \frac{C(\text{SFT})_{\text{inc.}} - C(\text{SFT})_{\text{flt.}}}{C(\text{SFT})_{\text{inc.}}} * 100\%$$

como o diferença entre a concentração inicial de sulfentrazona adicionada ( $C(\text{SFT})_{\text{inc.}}$ ) e a concentração final de sulfentrazona no filtrado ( $C(\text{SFT})_{\text{flt.}}$ ), e expressa como uma porcentagem da concentração inicial. Absorção de sulfentrazona da solução foi determinada como cerca de 95 %. O tamanho das partículas do agregado na dispersão foi ca. 250 nm da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando “ZetaPlus” Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). Nenhuma precipitação visível foi observada na dispersão por pelo menos 3 dias.

#### Exemplo 31. Preparação de Agregados de Ethacril M, Dicamba, e Tensoativo Arquad

Agregados de Dicamba, ácido 3,6-dicloro-o-anísico, sal de dimetilamina, foram preparados usando Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com misturas de grupos pendentes de polioliol (Lyondell), e tensoativo Arquads. 0,075 mL de solução de Dicamba (10%) foi misturado com 0,184 mL de solução de Ethacril M (4%) e 0,149 mL de água. Nenhuma formação de agregado foi observada. A concentração de Dicamba nas misturas foi mantida constante e

foi 0,5 %. A concentração de Ethacril M foi 0,5 % em todos os casos. A concentração de tensoativo correspondente na mistura foi variada para obter os agregados com absorção máxima de dicamba. Formação imediata de dispersões opalcentes foi observada depois da adição de soluções de tensoativo às misturas de polímero/Dicamba. Uma alíquota da dispersão de agregado foi centrifugada (10 minutos a 10.000 g) usando dispositivos de filtro de centrífuga Microcon YM-10 (membrana com limite de peso molecular nominal (NMWL) de 10.000 daltons) e a concentração de Dicamba no filtrado claro, que não é ligado ao agregado, foi determinada por espectroscopia UV usando um coeficiente de extinção de  $1,84 \text{ mg}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mL}$  para Dicamba a  $\lambda = 275 \text{ nm}$ . Para medições de UV tanto solução de controle quanto em branco foram diluídas para concentração de Dicamba de 0,05 % p/p e seus espectros de absorbância UV foram registrados. A absorção de Dicamba no agregado foi calculada usando os dados de absorbância de acordo com a equação (5):

$$\text{Absorção} = \frac{C(DC)_{inc.} - C(DC)_{filt.}}{C(DC)_{inc.}} * 100\%$$

Como a diferença entre a concentração inicial de Dicamba adicionada ( $C(DC)_{inc}$ ) e a concentração final de Dicamba no filtrado ( $C(DC)_{filt}$ ), e expressa como uma porcentagem da concentração inicial. A absorção de Dicamba da solução foi em torno de 70 % ou menos. O tamanho das partículas na dispersão foi ca. 560 nm da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando “ZetaPlus” Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). Nenhum precipitação visível foi observado na dispersão por pelo menos 3 dias.

Tabela 22.

	Tensoativo	Absorção de Dicamba no agregado (% p/p)	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )
31A	Arquad 12-37W, cloreto de dodeciltrimetil amônio	60	0,80
31B	Arquad T-27W, cloreto de seboalquiltrimetil amônio	69	0,56

Exemplo 32. Preparação de Agregados de Ethacril M, Pendimetalina, e Tensoativo Arquad

Agregados de pendimetalina, um herbicida que não é carregado e é caracterizado pelo coeficiente de partição octanol/água de  $\log P = 5,2$ , foram preparados usando Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com misturas de grupos pendentes de poliol (Lyondell), e tensoativo cloreto de seboalquiltrimetil amônio (Arquad T-50, Akzo Nobel). 0,032 mL de solução 5,1 % de solução de Arquad T-50 em etanol foi misturado com 0,2 mL de solução de Ethacril M em etanol (4%), 0,005 mL de solução aquosa de NaOH (4 %), e 0,1 mL de solução 2 % de solução de pendimetalina em acetonitrila. A mistura foi completamente misturada seguido pela evaporação de solventes orgânicos até que resíduos tipo pó amarelo fossem deixados nos frascos. Composição sólida foi reidratada em 2 mL de água mediante agitação e dispersão opalescente foi formada. O teor de pendimetalina na dispersão foi determinado por espectroscopia UV-VIS usando a equação da curva de calibração de pendimetalina ( $Abs = -0,002 + 14,119 C_{pendimetalina}$   $r^2=0,999$ ). Soluções padrão contendo 0 - 0,06 mg/mL de pendimetalina em etanol foram usada para obter uma curva de calibração medindo uma absorbância a 428,8 nm usando espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 25. Toda pendimetalina foi incorporada nas dispersões em formação. O tamanho das partículas do complexo carregadas com pendimetalina foi ca. 220 nm da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando "ZetaPlus" Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). A dispersão contendo 2 mg/mL de pendimetalina foi estável por pelo menos 2 dias sem precipitação visível de pendimetalina.

Exemplo 33. Preparação de Agregado de Tebuconazol, Ethacril M e Arquad T-50

8,0 gramas de Ethacril M foram adicionados a 12,0 gramas de

Arquad T-50 [cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)] e os componentes misturados para formar uma solução clara. 2,0 gramas de tebuconazol técnico (95%) foram adicionados e a mistura foi agitada magneticamente a 35° C por 2 horas, formando uma formulação amarela pálida clara. A formulação foi facilmente diluível em água em concentrações usadas para aplicação agrícola, tipicamente 500-1.000 ppm de ativo, formando composições claras ideais para aplicação por aspersão. 0,50 grama da formulação foi diluída em 50 mL de água deionizada a 25° C e uma porção da composição diluída também foi mantida a 2° C por 24 horas. Ambas as formulações permaneceram sem cristais. A composição diluída mantida a 25°C permaneceu sem cristais por mais que 3 dias. O potencial zeta da formulação foi medido como +62,4 mV, demonstrando que o agregado contendo o tebuconazol é positivamente carregado.

Exemplo 34. Preparação de Agregados de Tebuconazol, Ethacril M e Arquad T-50

Empregando um processo idêntico ao do exemplo 34, vários agregados adicionais de Ethacril M, Arquad T-50 e tebuconazol foram formados, empregando as quantidades de ingredientes apresentadas na tabela 23 a seguir.

Tabela 23.

Exemplo	Ethacril M (g)	Arquad T-50 (g)	Tebuconazol técnico (95%) (g)
34A	3	6	1
34B	4	5	1
34C	4,5	4,5	1
34D	5	4	1
34E	6	3	1

Formulações 34A-34D todas pareceram claras, enquanto que o sedimento foi observado para a formulação 34E. Depois da diluição com 50 mL de água deionizada, nenhuma cristalização foi observada para formulações 34A-34D, mas cristais foram observados para a formulação 6E. Estes exemplos mostram que a mudança da razão polímero:tensoativo pode afetar a estabilidade desta formulação particular.

Exemplo 35. Preparação de Agregados de Ethacril M, Sokalan PA15, Sulfentrazona, e Tensoativos Arquads

5 Agregados de sulfentrazona foram preparados usando misturas de Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com grupos pendentes de polioliol (Lyondell), e Sokalan PA15, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1200 g/mol. Uma série de tensoativos Arquad de várias estruturas químicas, (Akzo Nobel) foi usada como componente tensoativos dos agregados (Tabela 24).

10 Tabela 24.

Tensoativo	Descrição
Arquad T 50	cloreto de seboalquiltrimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)
Arquad 2C 75	cloreto de dicocoalquildimetil amônio (solução de isopropanol aquosa)
Arquad HTL8 MS	sulfato de seboalquil(2-etilexil)dimetil amônio hidrogenado (solução aquosa)

Agregados foram preparados da forma descrita no exemplo 34. A razão molar dos polímeros (Ethacril M e Sokalan P15) nas misturas foi 1: 2,3 (mol/mol). As misturas foram completamente misturadas seguido pela evaporação de solventes até que resíduos tipo pó brancos fossem deixados nos frascos. Cada uma das composições sólidas foi reidratada em água mediante agitação para preparar as dispersões com concentração final de sulfentrazona de 1 mg/mL. Dispersões turvas foram formadas em todos os casos. O tamanho das partículas na dispersão foi determinada por espalhamento da luz dinâmica usando Saturn DigiSizer 5200 Analyzer (Micromeritics) e apresentado na tabela 25. Nenhum precipitação visível foi observado na dispersão por pelo menos 24 horas.

20 Tabela 25.

	Tensoativo	Tamanho de partícula (µm)
35A	Arquad T-50	24,9
35B	Arquad 2C-75	7,7
35C	Arquad HTL8-MS	7,1
35D	Arquad t-50/Arquad HTL8-MS (1 : 1 mol/mol)	5,7

Exemplo 36. Preparação de Agregados de tebuconazol, Mistura de Polímero, e Tensoativo Arquad

Agregados de tebuconazol, um fungicida que não é carregado e é caracterizado pelo coeficiente de partição octanol/água de  $\log P = 3,7$ , foram preparados usando misturas de Ethacril M, um sal de sódio de copolímero poliacrílico de estrutura ramificada de favo de mel com grupos pendentes de polioliol (Lyondell), e PPEM, copolímero de estrutura de favos de mel contendo carboxilato aniônico etoxilado com grupos alifáticos hidrofóbicos C14-C16 pendentes (Akio Nobel). Cloreto de seboalquiltrimetil amônio, Arquad T-50, (Akzo Nobel) foi usado como um componente tensoativo do agregado. 0,04 mL de solução 12,8 % de solução de Arquad T-50 em etanol foram misturados com 0,14 mL de solução de Ethacril M em etanol (4%), 0,074 mL de solução PPEM (10% em etanol), 0,02 mL de solução aquosa de NaOH (4 %), e 0,3 mL de solução 1 % de tebuconazol em acetonitrila. A razão molar dos polímeros, Ethacril M e PPEM, nas misturas foi 2,3:1. A mistura foi completamente agitada seguido pela evaporação de solvente orgânicos até que um resíduo tipo sebo fosse deixado no frasco. Composição sólida foi reidratada em 1 mL de água mediante agitação e dispersão turva foi formada. O teor de tebuconazol na dispersão foi 3 mg/mL. A concentração total de polímero/componente tensoativos na dispersão foi ca. 1,8 %. A capacidade de carga do agregado com relação ao tebuconazol foi 14 % p/p. O tamanho das partículas do agregado carregadas com tebuconazol foi ca. 220 nm da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando “ZetaPlus” Potencial zeta Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). A dispersão contendo 3 mg/mL de tebuconazol foi estável por pelo menos 48 horas sem precipitação visível de tebuconazol.

Exemplo 37. Preparação de agregados de poli(brometo de N-etil-4-vinilpiridínio)-b-poli(óxido de etileno), tebuconazol, e tensoativo aniônico

Agregados de tebuconazol, um fungicida que não é carregado e é caracterizado pelo coeficiente de partição octanol/água de  $\log P = 3,7$ ,

foram preparados usando polímero catiônico, poli(óxido de etileno)-bloco-poli(brometo de N-etil-4-vinilpiridínio) (PEO-b-PEVP) e tensoativo aniônico - dodecil sulfato de sódio (SDS). Os comprimentos do bloco de PEO-b-PEVP foram 110 para PEO e 200 para PEVP. 0,33 mL de solução 1 % de solução PEO-b-PEVP em etanol, 0,1 mL de solução de SDS (1% em etanol), e 0,3 mL de solução 1 % de tebuconazol em acetonitrila foram misturados juntos. As misturas foram completamente agitadas seguido pela evaporação de solventes orgânicos até que resíduos tipo pó brancos fossem deixados nos frascos. Composição sólida foi reidratada em 1 mL de água mediante agitação e dispersão ligeiramente opalescente foi formada. O teor de tebuconazol na dispersão foi 1 mg/mL. A concentração total de polímero/componente tensoativos na dispersão foi ca. 1,3 %. A capacidade de carga do complexo com relação ao tebuconazol foi 7,4 % p/p. As partículas do agregado dispersas carregadas com tebuconazol tinham ca. 120 nm de diâmetro da forma determinada por espalhamento da luz dinâmica usando “ZetaPlus” Potencial zeta Analyzer (Brookhaven Instrument Co.). As dispersões foram estáveis por pelo menos 24 horas sem precipitação visível do tebuconazol.

Exemplo 38. Preparação de Agregados de Sulfentrazona, Arquad 16/29 e Polímeros Estruturados em Favo de mel

Agregados na forma de dispersões foram produzidos misturando sulfentrazona, Arquad 16/29 (sulfato de hexadeciltrimetilamônio), e vários polímeros de estrutura de favo de mel nas quantidades (em gramas) e na ordem listada na tabela 26 a seguir. Akzo PPEM 9376 é um polímero favo de mel com cadeias laterais etoxiladas.

Tabela 26.

Formulação	38-1	38-2	38-3
Sulfentrazona (5% solução)	7,5	7,5	7,5
Ethacril M	0,72		
Ethacril G		0,6	
Akzo PPEM 9376			0,884
NaOH (4% Solução)		1,2	1,2
Arquad 16/29	3	3	3
Total	11,22	12,3	12,58

Todas as três misturas produziram formulações amarelas pálidas claras. 0,50 grama de cada agregado foi adicionado a 20 mL de água deionizada em um tubo de Nessler e misturado invertendo o tubo. Depois de 10 inversões, todas as formulações transparentes claras formadas permaneceram estáveis depois de 4 horas. Um exame microscópico das soluções diluídas não mostrou nenhum agregado visível, indicando que eles possuem um tamanho de partícula menor que um micron.

Exemplo 39. Preparação de Agregado de Oxamila, Sokolan PA-15 e Arquad 18/50

0,105 gramas de oxamila técnico, 0,456 gramas de uma solução 4 % de NaOH, 0,48 gramas de Sokalan PA-15 (solução 10 %) e 0,65 gramas de Arquad 18/50 foram colocados em um frasco e agitados vigorosamente em um agitador vibratório, resultando na produção de uma formulação clara. 0,03 gramas da formulação foi misturado com 3 mL de água deionizada, resultando na formação de um precipitado branco.

Exemplo 40. Agregados de Sokalan PA-15, Sulfentrazona, e Hidróxido de Hexadeciltrimetilamônio

Um agregado de sulfentrazona é preparado usando a forma ácida de Sokalan PA-15, sal de ácido poliacrílico de sódio linear com baixo peso molecular de 1.200 g/mol, e hidróxido de hexadeciltrimetilamônio. A concentração de sulfentrazona nas misturas é 0,5 %; a concentração de Sokalan é 0,2 %; e a concentração de tensoativo é 0,5 %. Um agregado é obtido e é separado seguindo o procedimento descrito no exemplo 2.

## REIVINDICAÇÕES

1. Agregado de pesticida substancialmente insolúvel em água, caracterizado pelo fato de ser produzido de uma mistura compreendendo:

5 (a) um polímero tendo pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas;

(b) um tensoativo anfifílico tendo pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente de carga oposta ao polímero; e

(c) um pesticida.

10 2. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agregado é na forma de um precipitado.

3. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agregado é na forma de uma dispersão coloidal.

15 4. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pesticida compreende pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente.

5. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a carga no pesticida é a mesma que a do polímero.

20 6. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que componente (c) é um pesticida hidrofóbico e componente (a) é um polímero hidrofílico tendo pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas.

25 7. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que componente (a) é um polímero policatiônico e componente (b) é um tensoativo aniônico.

8. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente (a) é um polímero polianiônico e componente (b) é um tensoativo catiônico.

9. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente pesticida (c) é selecionado do grupo que consiste em hidroxibenzenitritos, ácidos piridinacarboxílicos, triazolopirimidinas, ácidos benzóicos empregados incluem ácidos fenoxicarboxílicos, éteres difenílicos, derivados de glicina, benzoiluréias, anilidas, imidazolinionas, tricetonas, sulfoniluréias, dinitroanilinas, fenoxipropionatos, compostos de amônio quaternários, giberelinas, piretróides, triazolinonas, acetanilidas, triazinas, ácidos benzóicos, azóis, estrobilurinas, benzenos substituídos, triazóis, carbamatos e dinitroanilinas.

10. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que componente pesticida (c) é selecionado do grupo que consiste em 2,4-D, bromoxinila, clopiralid, cloransulametila, dicamba, fenhexamid, fomesafen, glifosato, glufosinato, imazethapyr, mesotriona, nicosulfuron, orizalin, paraquat, diquat, quizalofop-P, sulfentrazone, lufenuron, novaluron, ácido giberélico, bifentrina, sulfentrazone, metoachlor, atrazina, alachlor, acetochlor, dicamba, flutriafol, azoxistrobina, clorotalonil, tebuconazol, oxamila e pendimetalina.

11. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente tensoativo (b) está na lista da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos de Ingredientes de Pesticida (outro) Inerte em Produtos de Pesticida.

12. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente tensoativo (b) é selecionado do grupo que consiste em brometos de alquiltrimetilamônio, cloretos de alquiltrimetilamônio, hidróxido de alquiltrimetilamônio, sais de amônio quaternário etoxilados, alquilsulfatos, alquilbenzeno sulfonatos e ésteres de fosfato de triestirilfenol.

13. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente tensoativo (b) é selecionado do

grupo que consiste em brometo de tetradeciltrimetil amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio, cloreto de dodeciltrimetil amônio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de octadeciltrimetilamônio cocoalquiltrimetilamônio, cloreto de seboalquiltrimetil amônio  
 5 cocoalquilmetil[etoxilado(2)]-amônio, cloreto de cocoalquilmetil[etoxilado(2)] –amônio, cloreto de cocoalquilmetil[etoxilado (15)]-amônio, acetato de tris(2-hidroxi)etilseboalquilamônio, cloreto de oleilmetil[etoxilado(2)]-amônio, sulfato de seboalquil (2-etil)dimetil amônio hidrogenado, cloreto de dicocoalquildimetil amônio, dodecilsulfato de  
 10 sódio, dodecil benzeno sulfonato de sódio, ésteres de fosfato de triestirilfenol e lauril sulfato de sódio.

14. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente (a) está na lista da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos de Ingredientes de Pesticida (outro)  
 15 Inerte em Produtos de Pesticida.

15. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente do polímero (a) é selecionado do grupo que consiste em copolímeros estireno-acrílicos, polímeros de ácido acrílico reticulado de éter de pentaeritritol, emulsões acrílicas aquosas,  
 20 polímeros de ácido poliacrílico lineares, polímeros de lignina kraft sulfonados, copolímeros de anidrido maleico/olefina, polímeros de ácido poliestireno sulfônico, polímeros de polialilalquil amônio, poli[cloreto de N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio], copolímeros poli(óxido de alquilen)-bloco-poli(vinilpiridínio), copolímeros quaternizados de  
 25 vinilpirrolidona e metacrilato de dimetilaminoetila, copolímeros de vinilpirrolidona, copolímeros de éster de anidrido maleico e éter metil vinílico e policarboxilatos de poliéter e seus sais.

16. Agregado de pesticida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente do polímero (a) é selecionado do

grupo que consiste em Metasperse 5505, Carbopol 71G, Carbopol Aqua 30, Poliquarternium 7, Sokalan PA 15, Sokalan PA 25 CLPN, Sokalan 30 CLPN, Sokalan PA 40, Sokalan PA 110s, REAX 88B, Geropon EGPM, poli(cloreto de N,N-dialil-N,N-dimetilamônio), Poliquarternium 11, poli(óxido de etileno)-bloco-poli(brometo de N-etil-4-vinilpiridínio), poli(cloreto de N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-amônio], Akzo PPEM 9376, Ethacril P, Ethacril M, Ethacril G e Ethacril HF.

17. Composição pesticida, caracterizada pelo fato de que compreende o agregado de pesticida, como definido na reivindicação 1, e um veículo agricolamente aceitável.

18. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o pesticida compreende pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente.

19. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que a carga no pesticida é a mesma que a do polímero.

20. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente (c) é um pesticida hidrofóbico e o componente (a) é um polímero hidrofílico tendo pelo menos três frações eletrostáticas similarmente carregadas.

21. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente (a) é um polímero policatiônico e o componente (b) é um tensoativo aniônico.

22. Composição pesticida de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente (a) é um polímero polianiônico e o componente (b) é um tensoativo catiônico.

23. Método para controlar pragas, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar ao local de tais pragas uma quantidade pesticidamente eficaz da composição pesticida, como definida na

reivindicação 17.

24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o pesticida compreende pelo menos uma fração carregada eletrostaticamente.

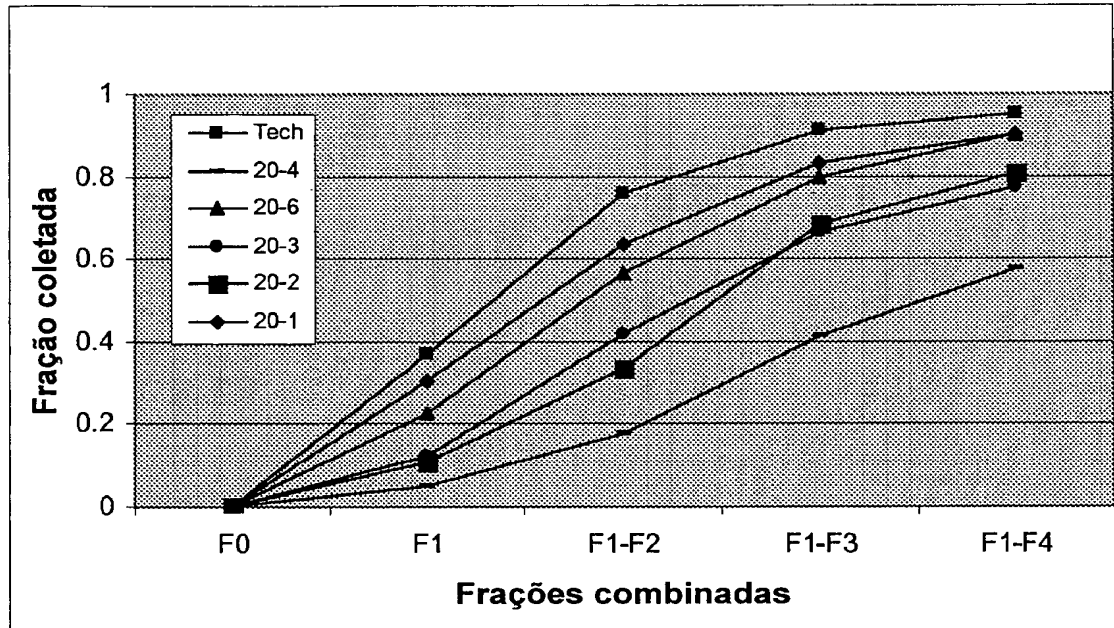
5 25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a carga no pesticida é a mesma que a do polímero.

26. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o componente (c) é um pesticida hidrofóbico e o componente (a) é um polímero hidrofílico tendo pelo menos três frações eletrostáticas  
10 similarmente carregadas.

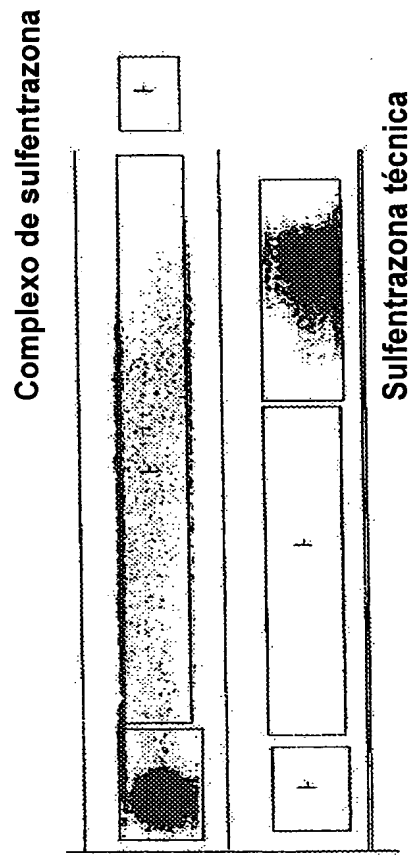
27. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o componente (a) é um polímero policatiônico e o componente (b) é um tensoativo aniônico.

15 28. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o componente (a) é um polímero polianiônico e o componente (b) é um tensoativo catiônico.

Figura 1



**Figura 2**



RESUMO

“AGREGADO DE PESTICIDA SUBSTANCIALMENTE INSOLÚVEL EM ÁGUA, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, E, MÉTODO PARA CONTROLAR PRAGAS”

5                    Em um aspecto, a invenção diz respeito a um agregado de  
pesticida substancialmente insolúvel em água produzido de uma mistura  
compreendendo: (a) um polímero tendo pelo menos três frações eletrostáticas  
similarmente carregadas; (b) um tensoativo anfifílico tendo pelo menos uma  
fração carregada eletrostaticamente de carga oposta ao polímero; e (c) um  
10                    pesticida. Em outros aspectos, esta invenção diz respeito a composições  
pesticidas compreendendo um agregado de pesticida como este, bem como a  
um método de controlar pragas usando tais composições pesticidas.