REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112014019373-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112014019373-8

(22) Data do Depósito: 25/02/2013

(43) Data da Publicação do Pedido: 06/09/2013

(51) Classificação Internacional: A01N 25/02.

(30) Prioridade Unionista: AU 2012900730 de 27/02/2012.

(54) Título: FORMULAÇÃO AGROQUÍMICA, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UMA FORMULAÇÃO

(73) Titular: HUNTSMAN CORPORATION AUSTRALIA PTY LIMITED. Endereço: 61 MARKET ROAD, BROOKLYN, VICTORIA, AUSTRÁLIA(AU), 3012

(72) Inventor: ROWAN BROWN; ANDREW F. KIRBY (FALECIDO); DILEK SAYLIK; MARIE GIANSIRACUSA; MARTIN EDMOND DOYLE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 25/02/2013, observadas as condições legais

Expedida em: 11/06/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"FORMULAÇÃO AGROQUÍMICA, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UMA FORMULAÇÃO"

Campo da Invenção

[0001] A invenção refere-se a uma formulação de concentrado emulsificável (EC) de ingredientes ativos agroquímicos utilizando um sistema de solvente primário aperfeiçoado, em que o sistema de solvente é selecionado de acetato de benzila ou uma combinação de acetato de benzila e pelo menos um cossolvente substancialmente imiscível em água. Mais preferivelmente, o sistema de solvente aperfeiçoado fornece uma formulação de concentrado emulsificável (EC) substancialmente estável em armazenamento e estável em diluição.

Antecedente da Invenção

[0002] Na arte de formular produtos agroquímicos, é com frequência necessário dissolver o ingrediente ativo agroquímico em um solvente e então diluir em um volume maior de água a fim de que ele possa ser disperso na forma de uma pulverização fina. Em ainda outros casos, é necessário diluir o ingrediente ativo em uma solução e aplicar a uma semente ou outro veículo sólido. Enquanto alguns ingredientes ativos, que estão geralmente na forma de um sal, podem ser simplesmente dissolvidos e então diluídos em água, a maioria de ingredientes ativos agroquímicos são hidrofóbicos e, portanto, não solúveis em água. No caso de ingredientes ativos que não solúveis em água, é normalmente necessário dissolver a formulação em um solvente imiscível em água e adicionar tensoativos, de modo que a solução irá formar uma emulsão óleo-em-água quando adicionando a água. Tal formulação é chamada de uma formulação de concentrado emulsificável (EC). Alternativamente, a solução imiscível em água de um ingrediente ativo pode ser pré-emulsificada em água em uma forma concentrada. Tal formulação é chamada de uma formulação emulsão-em-água (EW). Uma subclasse especial de formulações EW é a assim chamada formulação de microemulsão (ME), onde o tamanho de

partícula da emulsão é tal que a formulação não dispersa a luz e tem uma aparência transparente ou translúcida.

[0003] Solventes imiscíveis em água comumente usados para formulações EC e EW incluem, mas não são limitados para, hidrocarbonetos aromáticos como a série SOLVESSO®, hidrocarbonetos parafínicos como a faixa EXXSOL®, solventes ésteres como a faixa EXXATE®, todos sendo fabricados por EXXONMOBIL, e solventes ésteres como metiloleato. Outros solventes que são imiscíveis em água em concentração elevada incluem hidrocarbonetos cíclicos, como ciclohexanona e isoforona.

[0004] Em tempos mais recentes, foram usados solventes que exibem toxicidade melhorada e reduzem perfis de inflamabilidade. Estes incluem os solventes ésteres dibásicos de di-ácidos de cadeia longa tendo de 8-16 unidades de carbono, que são geralmente derivados de éster metílico, e solventes de amida de ácido graxo, exemplos de que são os dimetilamida e derivados de morfolinamida de C_6-C_{16} ácidos graxos. Carbonatos de mono-alquileno, como carbonatos de etileno, propileno e butileno, também encontram uso como cossolventes, apesar de poderem geralmente ser considerados como miscíveis em água quando usados nas taxas de diluição de uso final as mais práticas.

[0005] As combinações de solventes imiscíveis em água com cossolventes miscíveis em água altamente polares como *N*-metil pirrolidinona, dimetilsulfóxido, dimetilisosorbida, monoetileno glicol, monopropileno glicol e vários glicol éteres, foram usados no passado para obter estabilidade física da formulação de EC, particularmente se a cristalização do ingrediente ativo ocorrer em temperatura ambiente baixa. No entanto, o uso de tais combinações de solventes com frequência leva ao problema de cristalização na formulação diluída.

[0006] Há uma necessidade particular para solventes polares de toxicidade baixa e inflamabilidade baixa, que podem dissolver os ingredientes

ativos mais polares, mas que não são tão polares de modo a terem solubilidade em água significante resultando em cristalização do ingrediente ativo quando da diluição. Em particular, é desejável que seja capaz de dissolver certos ingredientes ativos agroquímicos problemáticos em concentração elevada para uso nas formulações de concentrados emulsificáveis. As formulações EC de concentração elevada têm vantagens significantes em custos, expedição e manipulação. Tais ingredientes ativos incluem, mas não são limitados a, herbicidas de dinitroanilina como trifluralina, pendimetalina, benfluralina e butralina; herbicidas difeniléter como oxifluorfeno e aclonifeno; herbicidas de fenoxipropionato como metamifop; inseticidas de piretróides sintéticos como deltametrina, bifentrina, zeta-cipermetrina, gama e lambda-ci-halotrina e alfa-cipermetrina; inseticidas de organofosfato como fosmet e ometoato; e vários acaricidas incluindo amitraz, buprofezin e piridabeno.

[0007] Enquanto muitos dos ésteres dibásico e solventes à base de amida graxa podem dissolver alguns dos ingredientes ativos na faixa de polaridade destes solventes, existem limitações na quantidade de ingrediente ativo que pode ser dissolvida. Além disso, nem todas destas classes de solventes têm perfis de toxicidade desejáveis. Além disso, esforços e gastos significantes podem estar envolvidos na fabricação e, em particular, na purificação destes solventes.

[0008] Enquanto solventes mono carbonatos de alquileno de cadeia curta têm um excelente perfil de toxicidade global e inflamabilidade reduzida, a sua principal limitação é que eles geralmente são miscíveis em água quando da diluição e não dissolvem completamente muitos dos ingredientes ativos descritos acima.

[0009] O uso de acetato de benzila como um solvente para ingredientes ativos agroquímicos é conhecido. Pedido de Patente Japonês JP 2009173569A ensina o uso de acetato de benzila e butilacetoacetato em

combinação com um cossolvente miscível em água, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona e um hidrocarboneto aromático para preparar composições em emulsão de vários ingredientes ativos agroquímicos hidrofóbicos até 50% em peso/volume. Publicação de Patente Internacional No. WO 201 J/017480 ensina acetato de benzila como um solvente apropriado para dissolver certos ingredientes ativos em preparação para formar composições de microcápsulas.

[00010] Ainda se nota, no entanto, uma necessidade para combinações de solvente imiscível em água, tendo um perfil de toxicidade e inflamabilidade aperfeiçoado.

[00011] A presente invenção busca fornecer um sistema de solvente aperfeiçoado para as formulações de concentrado emulsificável de concentração elevada que pelo menos melhora certas desvantagens associadas com sistemas de solventes previamente conhecidos.

Sumário da Invenção

[00012] A fim de que um solvente seja eficaz para uso em uma formulação agroquímica, como uma formulação de EC ou EW, é necessário para o ingrediente ativo ser suficientemente solúvel, de modo que nenhuma cristalização do mesmo seja observada na faixa de temperatura de 0°C a 54°C e mais preferivelmente, na faixa de temperatura de -5°C a 54°C. Vários cossolventes polares miscíveis em água foram verificados como sendo utilizáveis com ingredientes ativos agroquímicos problemáticos de modo a alcançar a estabilidade da formulação de concentrado à cristalização. Tais solventes incluem, mas não são limitados a, N-metilpirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilisosorbida (DMI), isoforona, acetofenona e ciclohexanona. No entanto, alguns destes solventes são indesejáveis devido ao seu perfil de toxicidade sozinho. Uma principal dificuldade com o uso destes tipos de solventes polares é que enquanto o problema de cristalização pode ser resolvido, a estabilidade da

formulação diluída e a emulsão resultante para a cristalização do ingrediente ativo é inadequada.

[00013] Verificou-se agora, surpreendentemente que quando acetato de benzila é usado sozinho ou em combinação com pelo menos outro(s) cossolvente(s) substancialmente imiscível(eis) em água, descrito aqui como o sistema solvente primário, formulações estáveis em armazenamento e estáveis em diluição de certos ingredientes ativos problemáticos podem ser obtidas em cargas maiores do que seriam previamente alcançadas com combinações de solventes alternativos.

[00014] De acordo com um aspecto da presente invenção, provê-se uma formulação agroquímica de concentrado emulsificável (EC) compreendendo pelo menos um ingrediente ativo agroquímico; pelo menos um emulsificante tensoativo; opcionalmente, um estabilizante; e um sistema solvente primário, em que o sistema solvente é selecionado de acetato de benzila ou uma combinação de acetato de benzila e pelo menos um cossolvente substancialmente imiscível em água. O acetato de benzila é preferivelmente usado com o cossolvente substancialmente imiscível em água em uma razão de misturar na faixa de 10:90 a 90:10, mais preferivelmente em uma razão de misturar na faixa de 40:60 a 80:20, como o sistema solvente primário.

[00015] O pelo menos um cossolvente substancialmente imiscível em água é preferivelmente selecionado do grupo de hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, alquilésteres e alquenil ésteres. Verificou-se que quando acetato de benzila é usado em combinação com solventes hidrocarbonetos aromáticos, como um sistema solvente é capaz de fornecer formulações de uma concentração maior do que normalmente usado, que são estáveis em forma concentrada e estável para cristalização quando da diluição em água.

[00016] Em uma forma preferida, o ingrediente ativo quando presente

na formulação de concentrado não é completamente solúvel no cossolvente substancialmente imiscível em água quando o solvente é usado sozinho após armazenamento a 0°C com semeadura de cristal.

[00017] De acordo com outro aspecto preferido da invenção, o sistema solvente primário compreende acetato de benzila usado sozinho.

[00018] O ingrediente ativo usado na formulação de EC é preferivelmente selecionado de um pesticida ou um herbicida, como herbicidas de dinitroanilina; herbicidas difeniléter; inseticidas de piretróides sintéticos; herbicidas de fenoxipropionato; inseticidas de organofosfato; ou vários acaricidas incluindo amitraz, buprofezin e piridabeno; ou misturas dos mesmos.

[00019] O pelo menos um ingrediente ativo é preferivelmente selecionado de trifluralina, pendimetalina, butralina, benfluralina, oxifluorfeno, aclonifeno, deltametrina, bifentrina, lambda e gama-ci-halotrina, alfa e zeta-cipermetrina, metamifop, fosmet, ometoato, amitraz, buprofezin, triadimefona e piridabeno; ou misturas dos mesmos.

[00020] Em uma forma mais preferida, o ingrediente ativo é trifluralina, que está presente em uma concentração de mais do que 500 g/L ou mais do que 50% em peso/volume. Em outra forma mais preferida, o ingrediente ativo é bifentrina, que está presente em uma concentração de mais do que 100 g/L.

[00021] Em um aspecto, a formulação da presente invenção ainda compreende pelo menos um cossolvente miscível em água, em que o cossolvente miscível em água que pode estar presente como um componente de outro solvente, é, no entanto não requerido para dissolver o ingrediente ativo.

[00022] O pelo menos um emulsificante tensoativo usado na formulação de EC é selecionado do grupo compreendendo álcoois alcoxilados; alquilfenóis alcoxilados; ácidos graxos etoxilados; óleos vegetais

etoxilados; tristirilfenol etoxilado; ésteres de ácidos graxos de sorbitol e derivados etoxilados dos mesmos; aminas etoxiladas e condensados de glicerol; alquilbenzenos sulfonados na faixa de C_{11}-C_{16} e sais dos mesmos; alquiléter sulfatos; alquileterfosfatos; alquilfenoleterfosfatos; ou combinações dos mesmos; sais de fosfato ésteres de tristirilfenol etoxilado; sais de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilados; ou um sistema catiônico, em que uma amina catiônica está presente em combinação com um alquilssulfonato, um alquileterssulfonato, um éter sulfato, ou um éter fosfato como um alquileterfosfato.

[00023] A formulação de EC da presente invenção preferivelmente ainda compreende um estabilizante, selecionado de hidroxitolueno butilado (BHT) e óleo de soja epoxidado (ESBO). O estabilizante está preferivelmente presente em uma concentração de até 3% em peso/volume e é mais preferivelmente adicionado para a formulação uma vez o ingrediente ativo é dissolvido no sistema de solvente.

[00024] Combinações de acetato de benzila com outros solventes substancialmente não polares foram verificadas como tendo boa utilidade com certos ingredientes ativos cristalinos incluindo, mas não limitados a, herbicidas de dinitroanilina como trifluralina e pendimetalina; herbicidas difeniléter como oxifluorfeno; e inseticidas de piretróides sintéticos como deltametrina e bifentrina. Verificou-se que estes ingredientes ativos podem ser formulados em uma carga suficiente elevada para produzir formulações estáveis e mais comercialmente desejáveis, enquanto ao mesmo tempo mantendo um perfil de toxicidade aceitável e inflamabilidade baixa.

[00025] O escopo da presente invenção também se estende a métodos de formular ingredientes ativos agroquímicos sem usar outros solventes prejudiciais ou de odor elevado.

[00026] Em um aspecto preferido, a presente invenção é dirigida ao método de fabricação de uma formulação de EC compreendendo pelo menos

um ingrediente ativo agroquímico. O método compreende as seguintes etapas: primeiramente, formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico, o cossolvente substancialmente imiscível em água e acetato de benzila e então, em segundo lugar, adicionar um emulsificante tensoativo apropriado e/ou estabilizante na mistura. A mistura é preferivelmente formada por formação de uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e acetato de benzila e então adição do cossolvente substancialmente imiscível em água; ou por formação de uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e um cossolvente substancialmente imiscível em água e então adição de acetato de benzila; ou por formação de uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e uma combinação de acetato de benzila e um cossolvente substancialmente imiscível em água; ou por combinação do ingrediente ativo agroquímico, acetato de benzila e um cossolvente substancialmente imiscível em água.

[00027] A mistura, preferivelmente por dissolução, do ingrediente ativo no cossolvente substancialmente imiscível em água é preferivelmente obtida na presença de aquecimento até 60°C.

[00028] Em outro aspecto preferido, a presente invenção é dirigida ao método de fabricação de uma formulação (EW) de emulsão-em-água compreendendo pelo menos um ingrediente ativo agroquímico, em que o método compreende as mesmas etapas para a obtenção de uma formulação de EC como descrita acima, seguido por contato da composição com água.

[00029] Outra vantagem em usar solvente de acetato de benzila é que ele é relativamente barato em comparação com muitos dos solventes especiais, que são capazes de obter formulações de carga elevada de resistência similar. Acetato de benzila também tem a vantagem de ter um odor baixo.

[00030] Além disso, verificou-se que acetato de benzila junto com os

outros solventes pode ser emulsificado de modo utilizável junto com um ou mais ingredientes ativos desejados com tensoativos convencionais conhecidos como sendo utilizáveis como emulsificantes para formulações agroquímicas, como formulações EC. Isto é, o sistema de solvente de acetato de benzila não requer quaisquer sistemas de emulsificante especializados para obter uma emulsão estável quando da diluição.

Descrição da forma de realização preferida

[00031] Pode-se notar a partir das propriedades físicas de acetato de benzila, que são resumidas na tabela 1 abaixo, que este solvente mostra volatilidade relativamente baixa e inflamabilidade.

Tabela 1

Propriedades físicas de acetato de benzila	Resultado
Ponto de ebulição,°C	212
Ponto de fusão,°C	-51
Densidade, g/cm^3	1,04
Solubilidade em água, % p/p	<1
Viscosidade @45°C, cP	1,4
Ponto de destilação instantânea,°C	90
Temperatura de autoignição,°C	460

[00032] As propriedades toxicológicas de acetato de benzila são resumidas na Tabela 2 como a seguir:

Tabela 2

Toxicidade de acetato de benzila	Resultado
Toxicidade oral aguda, LD50 (est) camundongo, mg/kg	830
Toxicidade dérmica aguda, LD50 (est) coelho, mg/kg	>500
TLV como TWA, ppm	10

[00033] Acetato de benzila mostra toxicidade relativamente baixa.

[00034] Uma formulação de EC é preferivelmente diluída em água em taxas na faixa de 0,1 a 20% p/v, e mais preferivelmente, na faixa de 0,5 a 5% p/v. A fim de que uma formulação de EC seja utilizável, ela não deveria mostrar cristalização na emulsão diluída antes da pulverização e ser estável durante o tempo permitido entre a diluição e a pulverização. Padrões de tempo típicos para a estabilidade de diluição de ingredientes ativos são especificados pelo Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) e podem ser encontrados nas várias monografias técnicas preparadas.

Para a estabilidade da emulsão, espera-se que uma formulação mediante diluição seja substancialmente livre de cristais durante mais do que 2 horas, e mais preferivelmente, durante mais do que 24 horas.

[00035] Consequentemente, verificou-se surpreendentemente que se uma quantidade suficiente de acetato de benzila for usada em combinação com pelo menos um cossolvente substancialmente imiscível em água, como, por exemplo, os solventes hidrocarbonetos aromáticos, como o sistema solvente primário, solubilidade suficiente para certos ingredientes ativos cristalinos é conferida de modo a manter a estabilidade da formulação de concentrado, enquanto também conferindo estabilidade para cristalização em diluição em água.

[00036] O termo "solvente primário" usado no sistema solvente primário da presente invenção é um solvente que deve estar presente para dissolver o ingrediente ativo. O termo "solvente não primário" como usado aqui é um solvente que opcionalmente também pode estar presente no sistema de solvente, mas que não é requerido para os fins de dissolver o ingrediente ativo. Os solventes não primários podem incidentalmente estar presentes em misturas emulsificadas ou como um agente que aumenta os aspectos ou características adicionais como cor, estabilidade ou viscosidade para a formulação global. Em geral, se menos do que cerca de 10% de um solvente não primário está presente, tal solvente não irá funcionar como parte do sistema solvente primário.

[00037] Os cossolventes imiscíveis em água utilizáveis na presente invenção preferivelmente incluem, mas não são limitados a, hidrocarbonetos aromáticos como os da série SOLVESSO® fabricados por EXXONMOBIL, que consiste principalmente de benzenos substituídos com alquila e naftalenos; hidrocarbonetos parafínicos como a faixa de EXXSOL®; e éster, solventes como a faixa de EXXATE®, todos fabricados por EXXONMOBIL; xilenos, tolueno e vários cortes de destilação aromáticos C_9. Outros

cossolventes imiscíveis em água ainda preferivelmente incluem ácidos graxos e metil ésteres de ácido graxo. A fim de ser considerado imiscível em água, o solvente deve ter solubilidade em água insuficiente nas taxas de diluição antecipadas da formulação de EC, que são tipicamente maiores do que 1 parte em 1000.

[00038] A presente invenção pode compreender adicionalmente um ou mais cossolvente(s) substancialmente miscível em água como um solvente não primário, desde que tal solvente não esteja presente em quantidade suficiente para reinduzir a cristalização do ingrediente ativo quando da diluição em água. Tipicamente, o cossolvente substancialmente miscível em água está presente em não mais do que 10% p/v na formulação total usada.

[00039] Os termos "ativo agroquímico" ou "agroquimicamente ativo" como usados aqui também cobrem todos os usos relacionados das formulações EC, como em saúde animal, saúde pública, tratamento de água, tratamento da madeira, uso em casas e jardins e controle do vetor doméstico. Os ingredientes ativos agroquímicos utilizáveis na presente invenção preferivelmente incluem os listados no Manual de Pesticida do British Crop Protection Council (14ª. edição), que são solúveis em solventes substancialmente imiscíveis em água.

[00040] O(s) ingrediente(s) ativo(s) e formulação/ões, onde existe uma formulação de EC de concentração maior do que seria ao contrário esperado na ausência de acetato de benzila, ainda preferivelmente inclui(incluem, mas não é/são limitado(s) a: herbicidas de dinitroanilina como trifluralina, presente em uma concentração maior do que 500 g/L; pendimetalina presente em uma concentração maior do que 330 g/L; herbicidas difeniléter, como oxifluorfeno, presente em uma concentração de 240 g/L ou mais; e inseticidas de piretróides sintéticos como deltametrina e bifentrina, separadamente presentes em uma concentração de 100 g/L ou mais; ou combinações de mais do que um dos ingredientes ativos acima mencionados.

[00041] O ingrediente ativo da presente invenção preferivelmente inclui qualquer ingrediente que está dentro da faixa de polaridade, onde um solvente aromático como um da série SOLVESSO® não confere solubilidade total e estabilidade à temperatura baixa para a concentração de ingrediente ativo desejada. Estes ingredientes ativos preferivelmente incluem herbicidas de dinitroanilina relacionados como benfluralina e butralina; inseticidas de piretróides sintéticos como deltametrina, lambda e gama-ci-halotrina, alfa e zeta-cipermetrinas; outros herbicidas difeniléter como aclonifeno; herbicidas de fenoxipropionato como metamifop; inseticidas de organofosfato como fosmet e ometoato; e vários acaricidas incluindo amitraz, buprofezina e piridabeno.

[00042] As formulações agroquímicas da presente invenção podem ser aplicadas nas folhas de plantas como pulverizações foliares, ou aos brotos de plantas e ao solo circundante. Tais formulações também podem ser aplicadas em animais, ou via tópica, oral ou como injetáveis. As formulações também podem ser aplicadas diretamente nos insetos, fungos, moluscos, nematóides e helmintos, ou madeira e produtos de madeira como um componente de misturas aplicadas como revestimentos para construções, redes de proteção contra insetos, e assim em diante.

[00043] A solução compreendendo o(s) ingrediente(s) ativo(s) dissolvido(s) no sistema solvente primário é preferivelmente formulada como uma formulação de EC, ou como uma formulação de EW feita a partir de tal concentrado. A fim de obter uma formulação de EC de concentrado emulsificável, outros aditivos como emulsificantes e estabilizantes são preferivelmente usados. Tais aditivos podem adicionar ou subtrair a partir do nível de solubilidade total do(s) ingrediente(s) ativo(s) dependendo do que é usado. Por exemplo, emulsificantes tensoativos contendo um sal de sulfonato de dodecilbenzeno, como o sal de cálcio ou um ou mais sais de amina, preferivelmente contém solventes adicionais, como álcoois de cadeia curta

que melhoram a solubilidade global. No entanto, em outras situações, a adição de emulsificantes pode diluir o nível total do ingrediente ativo na formulação.

[00044] A fim de preparar uma formulação de EC preferida, o um ou mais ingrediente(s) ativo(s) é/são dissolvidos em uma combinação de acetato de benzila e combinação de cossolvente substancialmente imiscível em água, emulsificantes tensoativos são adicionados na faixa de 3 - 20% p/v e a formulação completada até o volume requerido. Opcionalmente, antes de levar a formulação até o volume requerido, um ou mais outros cossolventes, que podem ser substancialmente miscíveis em água ou parcialmente miscíveis em água, podem ser adicionados. Tais solventes opcionais preferivelmente incluem, mas não são limitados a, hidrocarboneto(s) cíclico(s) como ciclohexanona e isoferona; carbonatos de mono-alquileno, como os carbonatos de etileno, propileno e butileno; ou ésteres dibásicos.

[00045] Emulsificantes para as formulações EC preferivelmente incluem, mas não são limitados a, tensoativos não iônicos, como álcoois alcoxilados e alquilfenóis alcoxilados; ácidos graxos etoxilados; óleos vegetais etoxilados como óleo de mamona etoxilado; tristirilfenol etoxilados: ésteres de ácidos graxos de sorbitol e derivados etoxilados dos mesmos; aminas etoxiladas, e condensados de glicerol. Os tensoativos aniônicos como sais de dodecilbenzeno sulfonado e outros alquilbenzenos na faixa de C_{11}-C_{16} e sais dos mesmos; alquiléter sulfatos; e fosfatos de éter incluindo alquileterfosfatos; alquilfenoleterfosfatos; ou combinações dos mesmos; sais de fosfato ésteres de tristirilfenol etoxilado e sais de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilado, podem ser usados como emulsificantes. Os sistemas catiônicos, onde uma amina catiônica está presente em combinação com um alquilssulfonato, um alquileterssulfonato, um éter sulfato ou um éter fosfato como alquileterfosfato, também são utilizáveis.

[00046] Os emulsificantes para formulações EC podem ser selecionados dentre o grupo de óleo de mamona etoxilados, em particular,

emulsificante TERMUL® 1284, álcoois alcoxilados, em particular, emulsificante TERMUL® 5459; alquilfenóis alcoxilados, em particular, emulsificante TERMUL® 200; aminas etoxiladas, em particular, emulsificantes TERWET® 3784 e TERIC® 16M15; tristirilfenol etoxilado, em particular, emulsificante TERMUL® 3150; etoxilatos de álcool em particular, emulsificantes TERIC® 12A7, 13A9 e 17A2; etoxilatos de ácido graxo como emulsificante TERIC® OF6; etoxilatos de éster de sorbitano, como emulsificante ECOTERIC® T85; um sulfossucinato, como emulsificante TERMUL® 3665, amina e sais de cálcio de sulfonato de dodecilbenzeno, como a faixa de NANSA® EVM de produtos; sais de fosfato ésteres de tristirilfenol etoxilado, em particular, TERSPERSE® 2202; sais de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilados, em particular, TERSPERSE® 2218; todos de que são disponíveis de Huntsman Corporation.

[00047] A formulação de EC quando da diluição provê uma emulsão estável livre de cristalização durante um período de tempo suficiente, preferivelmente pelo menos duas horas, para o uso conveniente. Tal estabilidade da emulsão geralmente é determinada visualmente por medir a quantidade de creme ou de sedimentos que formam em uma solução diluída do ingrediente ativo após o período de tempo requerido. Os testes requeridos para determinar os padrões internacionalmente aceitáveis para a estabilidade de formulações EC podem ser encontrados nos manuais como fornecidos pelo Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC). Um método de teste típico usado seria CIPAC MT36.3. O padrão internacionalmente aceitável de estabilidade da emulsão, como determinado pelos métodos CIPAC, para vários ingredientes ativos, é fornecido pelo Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) e pode ser encontrado nas suas várias monografias técnicas preparadas.

[00048] O uso de acetato de benzila junto com cossolventes substancialmente imiscíveis em água nas formulações EC da presente

invenção é demonstrado com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

Exemplos

Estabilidade em Armazenamento no Frio

[00049] As formulações de exemplo foram semeadas com pelo menos um cristal do ingrediente ativo sendo investigado e armazenado a 0°C durante 7 dias como pela metodologia de teste de estabilidade em armazenamento a frio descrita em CIPAC MT39.1 (CIPAC Volume F, p128). Na conclusão do armazenamento de 7 dias, as formulações foram avaliadas para sinais visíveis de crescimento de cristal.

Estabilidade em Armazenamento Acelerado

[00050] As formulações de exemplo foram armazenadas a 54°C durante 14 dias pela metodologia de teste de estabilidade no armazenamento acelerado descrita em CIPAC MT46.1.3 (CIPAC Volume F, p150). Na conclusão do armazenamento de 14 dias, as formulações foram avaliadas para estabilidade, prestando uma atenção particular para sedimentação e/ou separação.

Teste de Estabilidade da Emulsão

[00051] As formulações de exemplo foram avaliadas de acordo com CIPAC MT36.1.1 (CIPAC volume F, p108) em temperatura ambiente. A percentagem de volume de creme após 0,5, 1, 2, e 24 horas foi observada e registrada para uma diluição de 5 em 100 partes. Os tubos de emulsão foram subsequentemente invertidos 10 vezes e uma reavaliação final foi feita em 24,5 horas.

[00052] A finalidade primária do teste de emulsão neste caso é procurar o desenvolvimento de cristais mediante diluição. Como um resultado, nenhum esforço foi feito para otimizar completamente o desempenho da emulsão com relação a separação de óleo e creme.

600 g/L TRIFLURALINA

Formulação	g/L
Trifluralina	600
NANSA® EVM 70/2E	21,2
NANSA® SSA	2,4
TERMUL® 203	44,0
TERWET® 3784	12,0
Solvente	até volume (1 litro)

Exemplo 1

[00053] Em um béquer de tamanho apropriado, 600 g/L de trifluralina foram pesados, seguido pela adição de 44 g/L de TERMTJL® 203, 21,2 g/L de NANSA® EVM 70/2E, 2,4 g/L de NANSA® SSA e 12 g/L de TERWET® 3784. A formulação foi então levada até volume com uma mistura 80:20 de acetato de benzila/Solvesso® 150, e agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Exemplo 2 (Exemplo comparativo)

[00054] Como para o exemplo 1, a formulação foi levada até volume com Solvesso® 200 e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60 C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Resultados da estabilidade em armazenamento

Aparência	Exemplo 1	Exemplo 2
Inicial	Solução homogênea límpida laranja	Solução homogênea límpida laranja
Pós-armazenamento (7 dias a 0°C , semeado)	Solução límpida laranja com cristais. Cristais solúveis em descongela mento.[1]	Solução límpida laranja com cristais. Cristais solúveis em descongela mento.[2]
Pós-armazenamento (2 semanas a 54°C)	Solução homogênea límpida laranja	Solução homogênea límpida laranja

[1] Cristais completamente redissolvidos em descongelamento durante 1 hora em temperatura ambiente.

[2] Cristais completamente redissolvidos em descongelamento durante 5 horas em temperatura ambiente.

Resultados da estabilidade de emulsão

Dureza da água (ppm)	Formação depósitos	Facilidade de dispersão em água	Volume (ml) de formação de creme/óleo com tempo decorrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Exemplo 1								
20	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	creme no fundo de traço	creme no fundo de traço	1,8 ml de creme no fundo	2,5 ml de creme no fundo, espec. de resíduo não cristalino	Zero creme/óleo
342	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	creme no fundo de traço	creme no fundo de traço	2,0 ml de creme no fundo	2,8 ml de creme no fundo, espec. de resíduo não cristalino	creme no fundo de traço
1026	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	0,3 ml de creme no fundo	0,2 ml de creme no fundo	0,8 ml de creme no fundo	1,7 ml de creme no fundo, espec. de resíduo não cristalino	0,2 ml de creme no fundo

Exemplo 2								
20	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	0,3 ml de creme no fundo	0,5 ml de creme no fundo	1,0 ml de creme no fundo	2,5 ml de creme no fundo, cristalização presente	0,2 ml de creme no fundo
342	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	0,1 ml de creme no fundo	0,3 ml de creme no fundo	0,9 ml de creme no fundo	2,1 ml de creme no fundo, cristalização presente	0,1 ml de creme no fundo
1026	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	0,1 ml de creme no fundo	0,2 ml de creme no fundo	0,4 ml de creme no fundo	1,7 ml de creme no fundo, óleo de traço, cristalização presente	0,3 ml de creme no fundo

[00055] Será evidente a partir dos Exemplos acima que somente o Exemplo 1 compreendendo acetato de benzila usado em combinação com solvente aromático alcançou melhor estabilidade global, primeiramente, com relação a uma dissolução mais rápida de cristais quando do descongelamento do concentrado após armazenamento em temperatura fria, e, em segundo lugar, com relação a uma falta de formação de cristal quando da diluição do concentrado em água para formar a emulsão.

100 g/L DELTAMETRINA

Formulação	g/L
Deltametrina (98%)	100
NANSA® EVM 70/B	15
TERIC® N13	35
Solvente	até volume (1 litro)

Exemplo 3

[00056] Em um béquer de tamanho apropriado, 100 g/L de Deltametrina foram pesados, seguido pela adição de 15g/L de NANSA® EVM 70/2E e 35 g/L de TERIC® N13. A formulação foi levada a um volume com uma mistura 80:20 de acetato de benzila/Solvesso® 150 e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Exemplo 4 (Exemplo comparativo)

[00057] Como no exemplo 4, a formulação foi levada a um volume com xileno e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Exemplo 5 (Exemplo comparativo)

[00058] Como no exemplo 4, a formulação foi levada a um volume com Solvesso® 150 e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Resultados da estabilidade em armazenamento

Aparência	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5
Inicial	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela
Pós-armazenamento, semeado a 0°C durante 7 dias	Solução límpida, amarela sem crescimento de cristal	Solução límpida, amarela com crescimento de cristal. Cristais solúveis em descongelamento	Solução límpida, amarela sem crescimento de cristal
Pós-armazenamento a 54°C durante 2 semanas	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela

Resultados da estabilidade de emulsão

Dureza da água (ppm)	Formação depósitos	Facilidade de dispersão em água	Volume (ml) de formação de creme/óleo com tempo decorrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Exemplo 3								
20	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	2,2 ml de creme no fundo	3,2 ml de creme no fundo	4,0 ml de creme no fundo	6,7 ml de creme no fundo, óleo de traço, sem cristais	2,0 ml de creme no fundo
342	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	2,2 ml de creme no fundo	3,3 ml de creme no fundo	3,9 ml de creme no fundo	5,8 ml de creme no fundo, óleo de traço, sem cristais	1,8 ml de creme no fundo
1026	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	1,6 ml de creme no fundo	2,5 ml de creme no fundo	3,8 ml de creme no fundo	6,0 ml de creme no fundo, óleo de traço, sem cristais	1,8 ml de creme no fundo

Exemplo 4								
20	Bom	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	5 ml creme no topo	6m ml creme no topo	6 ml creme no topo	6 ml creme no topo, cristais grosseiros presentes	5 ml creme no topo
342	Bom	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	4 ml creme no topo	4 ml creme no topo	5 ml creme no topo	7 ml creme no topo, cristais de traço presentes	3 ml creme no topo
1026	Bom	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	3 ml creme no topo	4 ml creme no topo	4,2 ml creme no topo	5,2 ml creme no topo, cristais de traço presentes	2 ml creme no topo

Exemplo 5								
20	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	2,4 ml de creme no fundo	3,9 ml de creme no fundo	5,1 ml de creme no fundo	6,2 ml de creme no fundo, cristais grosseiros, óleo	1,8 ml de creme no fundo
342	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	2,8 ml de creme no fundo	4,1 ml de creme no fundo	6,1 ml de creme no fundo	6,1 ml de creme no fundo, cristais grosseiros, óleo	2,2 ml de creme no fundo
1026	Fraca	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	3,5 ml de creme no fundo	6,9 ml de creme no fundo	7,1 ml de creme no fundo	6,4 ml de creme no fundo, cristais grosseiros, óleo	3,5 ml de creme no fundo

[00059] Será evidente a partir dos Exemplos acima que apenas o Exemplo 3, compreendendo acetato de benzila em combinação com solvente aromático, alcançaram estabilidade com relação a uma falta de cristalização tanto na formulação de concentrado quando do armazenamento em temperatura fria e quando da diluição para formar a emulsão.

150 g/L BIFENTRINA

Formulação	g/L
Bifentrina (98%)	150
TERMUL® 3150	150
TERIC® 13A9	100
Solvente	até volume (1 litro)

Exemplo 6

[00060] Em um béquer de tamanho apropriado, 150 g/L de Deltametrina foram pesados, seguido pela adição de 150 g/L de TERMUL® 3150 e 100 g/L de TERIC® 13A9. A formulação foi levada a um volume com acetato de benzila e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Exemplo 7

[00061] Como, por exemplo, 6, a formulação foi levada a um volume com uma mistura 80:20 de acetato de benzila/Solvesso® 150 e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Exemplo 8 (Exemplo comparativo)

[00062] Como, por exemplo, 6, a formulação foi levada a um volume com Solvesso® 150 e, então, agitada com calor moderado (aproximadamente 60°C) durante 15 minutos até se tornar homogênea.

Resultados da estabilidade em armazenamento

Aparência	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8
Inicial	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela
Pós-armazenamento, semeado a 0°C durante 7 dias	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela	Turva, cristais não óbvios. Homogênea em descongelamento
Pós-armazenamento a 54°C durante 2 semanas	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela	Solução homogênea límpida, amarela

Resultados da estabilidade de emulsão

Dureza da água (ppm)	Formação depósitos	Facilidade de dispersão em água	Volume (ml) de formação de creme/óleo com tempo decorrido					
			Inicial	½ hora	1 hora	2 horas	24 horas	24,5 horas
Exemplo 6								
20	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo
342	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo
1026	Excelente	Excelente	Emulsão amarela, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo

Exemplo 7								
20	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo
342	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo
1026	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo, sem cristais	Zero creme/óleo

Exemplo 8								
20	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo Cristais grosseiros	Zero creme/óleo
342	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo	Zero creme/óleo cristais de traço	Zero creme/óleo
1026	Excelente	Excelente	Emulsão branca, espessa e homogênea	0,1 ml de creme no fundo	0,1 ml de creme no fundo	0,1 ml de creme no fundo	0,3 m de creme no fundo, cristais de traço	Zero creme/óleo

[00063] Será evidente a partir dos exemplos acima que ambos os exemplos 6 e 7, compreendendo acetato de benzila usados sozinhos ou em combinação com o solvente aromático, respectivamente, alcançaram estabilidade tanto com relação a uma falta de cristalização em ambas as formulações de concentrado quando do armazenamento em temperatura fria e quando da diluição em água para formar a emulsão.

[00064] Será apreciado pelos versados na arte que a presente invenção não é limitada pela descrição que foi particularmente mostrada e descrita aqui acima. Ao contrário, o escopo da presente invenção inclui ambas as combinações e subcombinações das características descritas acima bem como modificações e variações dos mesmos que poderiam ocorrer a um versado na arte quando da leitura a descrição acima e que não estão na arte anterior.

[00065] Onde os termos "compreender", "compreende", "compreendido" ou "compreendendo" ou os termos "incluem", "inclui", "incluído" ou "incluindo" são usados neste relatório, eles devem ser interpretados como especificando a presença dos especificados aspectos característicos, números inteiros, etapas ou componentes referidos como, mas não excluindo a presença ou a adição de uma ou mais de outras características, números inteiros, etapas, componentes ou grupos dos mesmos.

[00066] Além disso, qualquer referência da arte anterior ou declaração apresentada no relatório não deve ser tomada como uma admissão de que esta arte constitui, ou deve ser entendida como constituindo, parte do conhecimento geral comum.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação agroquímica de concentrado emulsificável (EC), caracterizada pelo fato de compreender:

ingrediente ativo agroquímico consistindo de um herbicida de dinitroanilina selecionado de trifluralina, pendimetalina, benfluralina e butralina, presente em uma concentração maior do que 500 g/L;

emulsificante tensoativo selecionado do grupo de álcoois alcoxilados, alquilfenóis alcoxilados, ácidos graxos etoxilados, óleos vegetais etoxilados, tristirilfenol etoxilado, ésteres de ácidos graxos de sorbitol e derivados etoxilados dos mesmos, aminas etoxiladas e condensados de glicerol, alquilbenzenos sulfonados na faixa de C_{11}-C_{16} e sais dos mesmos, alquiléter sulfatos, alquileterfosfatos, alquilfenoleterfosfatos ou combinações dos mesmos, sais de ésteres fosfato de tristirilfenol etoxilado, sais de éteres sulfatados de tristirilfenol etoxilado ou um sistema catiônico, em que uma amina catiônica está presente em combinação com um alquilssulfonato, um alquileterssulfonato, um éter sulfato, ou um éter fosfato;

opcionalmente, um estabilizante selecionado de hidroxitolueno butilado (BHT) e óleo de soja epoxidado (ESBO); e

um sistema solvente primário, em que o sistema solvente é selecionado de acetato de benzila ou uma combinação de acetato de benzila e um cossolvente imiscível em água selecionado de um hidrocarboneto aromático, um hidrocarboneto alifático, um alquil éster, um alquenil éster, um ácido graxo e um éster de ácido graxo.

2. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de mistura de acetato de benzila para o cossolvente imiscível em água está na faixa de 10:90 a 90:10, preferencialmente na faixa de 40:60 a 80:20.

3. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ingrediente ativo está presente em uma concentração, em

que ele não é completamente solúvel no cossolvente imiscível em água após armazenamento a 0°C com semeadura de cristal quando o sistema solvente é usado sozinho.

4. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente um ou mais cossolventes miscíveis em água, em que o cossolvente miscível em água não é necessário para dissolver o ingrediente ativo.

5. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o estabilizante está presente em uma concentração de até 3% em peso/volume.

6. Formulação agroquímica de emulsão-em-água (EW), caracterizada pelo fato de que uma formulação agroquímica de concentrado emulsificável (EC) como definida na reivindicação 1 é ainda diluída em água para formar uma formulação agroquímica concentrada.

7. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sistema solvente é acetato de benzila.

8. Método de fabricação de uma formulação de EC compreendendo um ingrediente ativo agroquímico consistindo de um herbicida de dinitroanilina selecionado de trifluralina, pendimetalina, benfluralina e butralina, presente em uma concentração maior do que 500 g/L, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico; um cossolvente imiscível em água selecionado de um hidrocarboneto aromático, um hidrocarboneto alifático, um alquil éster, um alquenil éster, um ácido graxo e um éster de ácido graxo; e acetato de benzila; e

b) adicionar um emulsificante tensoativo apropriado e/ou estabilizante.

9. Método de fabricação de uma formulação de EC de acordo

com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende:

a) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e acetato de benzila e então adicionar um cossolvente imiscível em água; ou

b) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e um cossolvente imiscível em água e então adicionar acetato de benzila; ou

c) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e uma combinação de acetato de benzila e um cossolvente imiscível em água; ou

d) combinar o ingrediente ativo agroquímico, acetato de benzila e um cossolvente imiscível em água.

10. Método de fabricação de uma formulação de EW como definida na reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico; um cossolvente imiscível em água; e acetato de benzila;

b) adicionar um emulsificante tensoativo apropriado e/ou estabilizante para formar uma solução; e

c) contactar a composição obtida na etapa (b) com água.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) compreende:

a) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e acetato de benzila e então adicionar um cossolvente imiscível em água; ou

b) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo agroquímico e um cossolvente imiscível em água e então adicionar acetato de benzila; ou

c) formar uma mistura compreendendo o ingrediente ativo

agroquímico e uma combinação de acetato de benzila e um cossolvente imiscível em água; ou

d) combinar o ingrediente ativo agroquímico, acetato de benzila e um cossolvente imiscível em água.

12. Método de acordo com a reivindicação 9 ou reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a etapa b) é obtida na presença de aquecimento até 60°C.