

(11) *Número de Publicação:* **PT 756450 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A01N025/30 A B01F017/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.04.13	(73) <i>Titular(es):</i> COGNIS CORPORATION SUITE 200, 2500 RENAISSANCE BOULEVARD GULPH MILLS, PA 19406 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1994.04.18 US 229046	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.02.05	(72) <i>Inventor(es):</i> FRANK J. LACHUT US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.06.15	(74) <i>Mandatário(s):</i> MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA RUA D. JOÃO V, 9, 2º AND.-DTO. 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* MISTURAS DE AGENTES TENSIOACTIVOS E COMPOSIÇÕES DE PESTICIDAS QUE AS CONTÊM

(57) *Resumo:*

MISTURAS DE AGENTES TENSIOACTIVOS E COMPOSIÇÕES DE PESTICIDAS
QUE AS CONTÊM

MEMÓRIA DESCRITIVA

MISTURAS DE AGENTES TENSIOACTIVOS E COMPOSIÇÕES DE PESTICIDAS QUE AS CONTÊM

Dados anteriores à invenção

1. Campo da Invenção

A presente diz respeito a misturas de agentes tensioactivos e a composições de pesticidas que as contêm.

2. Técnicas Relacionadas

As composições de pesticidas são aplicadas, em geral, a culturas agrícolas, por exemplo, plantas, arbustos, vinhas, e árvores ao espalhar as composições por spray, na forma de soluções, dispersões ou emulsões aquosas diluídas. Estas composições contêm normalmente pequenas quantidades de agentes humidificantes aceitáveis em relação ao ambiente, que podem servir como agentes de dispersão ou de emulsão para os outros componentes das composições bem como agentes humidificantes de modo a obter um revestimento mais uniforme da composição nas culturas agrícolas nas quais são aplicadas. Estes agentes humidificantes incluem agentes tensioactivos sintéticos como os alquil benzeno sulfonatos e alquil naftaleno sulfonatos (ver JP-A-6072811).

As misturas de detergentes que contêm agentes tensioactivos de alquil poliglicósidos e alguns sulfonatos, como os hidroxialquil sulfonatos e os alquilbenzeno sulfonatos são conhecidos pela sua utilização na lavagem de textéis e para outros fins industriais. Ver por exemplo, a U.S.-A-5,104,585 de

fabry et al., e a U.S.-A-4,663,069 e a EP-A-0 070 074 de Llenado. A U.S.-A-M303 divulga os alquil glicósidos como dispersões para pesticidas.

Breve descrição dos desenhos

As figuras 1-4 mostram as tensões superficiais de soluções aquosas de várias misturas de alquil naftaleno sulfonatos e de alquil poliglicósidos.

Descrição da Invenção

Foi agora descoberto que a adição de quantidades relativamente pequenas de alquilpoliglicósidos a alquil naftaleno sulfonatos tem resulta numa franca melhoria da tensão superficial da solução aquosa das misturas resultantes, e que as composições agrícolas contendo um ou mais pesticidas e as misturas dos agentes tensioactivos acima referidos podem ser aplicadas de modo mais uniforme em culturas agrícolas do que com composições idênticas sem os alquilpoliglicósidos.

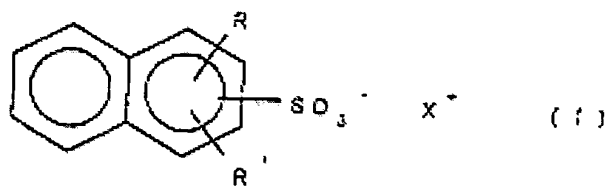
As misturas de agentes tensioactivos da invenção compreendem

A) pelo menos um alquil naftaleno sulfonato, e

B) pelo menos um alquil poliglicósido,

em que o componente B) está presente de 5 a 25%, de preferência entre 10 a 20% por peso, com base no peso combinado dos componentes A) e B).

As misturas de agentes tensioactivos acima referidas podem ser formuladas como soluções aquosas concentradas, por exemplo, contendo de 50 a 94%, de preferência de 50 a 75% por peso de água, que podem depois ser diluídas, por exemplo para uma solução aquosa pronta a ser usada para mistura com um ou mais pesticidas, contendo até 99,99% por peso de água, por exemplo de 95 a 99,99% por peso de água. Os alquil naftaleno sulfonatos do componente A) são compostos conhecidos e incluem compostos com a fórmula



em que R e R' são independentes e representam hidrogénio, um grupo alquil ou alquênio com cadeia linear ou ramificada C₁₋₃₀, de preferência um grupo alquil C₁₋₄, e desde que R e R' não possam ser ambos hidrogénio, e X⁺ é hidrogénio, um metal alcalino, um metal alcalino terroso, amónio, um mono-, di-, ou tri- C₁₋₄ alquil amónio, ou um catião de mono-, di-, ou tri- hidroxialquil amónio C₁₋₄. Na fórmula I acima, entende-se que os grupos R e R' podem estar presentes em qualquer posição no núcleo de naftaleno.

Os alquil naftaleno sulfonatos de fórmula I são de preferência produzidos pelo processo de U.S.-A-5,110,981 de Milstein. Tal como se afirma nessa patente, os alquil naftalenos sulfonatos obtêm-se normalmente na forma de misturas, contendo mono- e di-alquil sulfonatos, bem como pequenas quantidades de naftaleno que não reagiu e/ou alquil naftalenos não sulfonados que não irão interferir com a sua utilização no âmbito da presente invenção.

Os alquil poliglicósidos do componente B) também são compostos conhecidos e têm a fórmula



em que R² é um radical alquil ou alquênio com cadeia linear ou ramificada C₈₋₂₂, G é uma unidade de glicose, e n é um número de 1 a 10, de preferência 1,8 ou menos, por exemplo de 1,2 a 1,7. R² é de preferência um grupo alquilo com cadeia linear C₁₀₋₁₈.



Os alquilpoliglicósidos acima referidos presentes nas misturas de agentes tensioactivos de acordo com a invenção e a sua produção estão descritos, por exemplo, nos pedidos de patentes Europeias EP-A-92 355, EP-A-301 298, EP-A-357 969, EP-A-362 671 e U.S.-A-3,547,828. Os componentes glicósido ((G)_n na fórmula II) destes alquilglicósidos são oligómeros ou polímeros de monómeros de aldose ou cetose que ocorrem naturalmente, incluindo em particular a glicose, manose, frutose, galactose, talose, gulose, altrose, allose, idose, ribose, arabinose, xilose e lixose. Os oligómeros que consistem nestes monómeros de glicósidos ligados são caracterizados não apenas pelo tipo de açúcar presente, mas também pelo seu número, o chamado grau de oligomerização. Como quantidade analiticamente determinada, o grau de oligomerização (n na fórmula II) é em geral um número fraccionário e encontra-se no intervalo de 1 a 10 e, no caso dos alquilglicósidos preferencialmente usados, encontra-se no intervalo de 1,2 a 1,8. Como os produtos da reacção de açúcares e álcoois são geralmente misturas, o termo “ alquil poliglicósido” abarca tanto os alquil monoglicósidos como os alquil poli (oligo) glicósidos. Em virtude da sua rápida disponibilidade, a glicose é a unidade de monómero preferida.

A parte alquilo (R² na fórmula II) dos alquil poliglicósidos presentes nas misturas de agentes tensioactivos de acordo com a invenção também são, de preferência, obtidas a partir de derivados facilmente disponíveis de matérias primas renováveis, mais em particular a partir de álcoois gordos, apesar de também se poderem usar álcoois primários de cadeias ramificadas, em particular os chamados oxo álcoois, por exemplo nonil, undecil, ou tridecil álcoois, na produção dos alquil poliglicósidos acima referidos. Os álcoois primários contendo grupos lineares octilo decilo dodecilo tetradecilo hexadecilo ou octadecilo e suas misturas são particularmente úteis. Os alquil glicósidos particularmente apropriados contêm um radícula alquilo gordo de óleo de côco,

isto misturas em que, essencialmente, R^2 = dodecilo e R^2 = tetradecilo. Quando o grupo R^2 deriva de gorduras naturais, frequentemente encontram-se presentes quer grupos (alquilo) saturados como grupos (alquenilo) insaturados.

Para a sua produção, os alquil glicósidos podem conter pequenas quantidades, por exemplo 1 a 2%, de álcoois de cadeia longa não reagidos que não afecta de forma adversa das misturas de agentes tensioactivos com eles produzidos.

A presente invenção também diz respeito a composições aquosas de pesticidas que compreende

A) pelo menos um alquil naftaleno sulfonato;

B) pelo menos um alquil poliglicósido;

e

C) pelo menos um pesticida;

em que o componente B) está presente entre 5 a 25%, de preferência 10 a 20% por peso, com base no peso combinado dos componentes A) e B).

De preferência, o componente C) está presente entre 0,001 a 25%, mais preferivelmente de 0,1 a 10% por peso, com base no peso da composição aquosa de pesticida. A percentagem de peso do componente C) irá depender de vários factores como o número de pesticidas presentes, as suas actividades, as quantidades desejadas na cultura ou culturas a que se destinam, e outros factores.

A mistura de agentes tensioactivos do componente A) mais o componente B) está de preferência presente de 0,01 a 5% por peso, mais preferivelmente de 0,1 a 1,5% por peso, também com base no peso da composição aquosa de pesticidas.

Os componentes A) e B) são os descritos anteriormente. O componente C) incluem um ou mais insecticidas, acaracidas, fungicidas, nematicidas, desinfectantes, e herbicidas inorgânicos, orgânicos ou organo-metálicos. Como seus exemplos pode-se dar o dimetilcarbato; arsenatos de cálcio e chumbo; enxofre elementar e compostos de enxofre inorgânico, por exemplo, polisulfeto de cálcio tiosulfato de sódio; cobre, zinco e outros metais inorgânicos, como carbonato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, e sulfato de cobre e zinco; álcoois que incluem álcoois insaturados e cíclicos; aldeídos como o formaldeído e metaldeído; aminas alifáticas, por exemplo, di-n-octilamina, benefina, nitalina, e trifluralina, misturas de ésteres de ácido carbónico; ácido carbâmico e seus derivados, por exemplo, ésteres arilo de ácido N-metilcarbâmico, ésteres alquilo de ácido N-arilcarbâmico; derivados dos ácido tio- e ditio-carbâmico, salicilnilida; compostos heterocíclicos, por exemplo quinolato de cobre; mercaptanos alifáticos, por exemplo, metil mercaptano; sulfuretos e tioacetais orgânicos, compostos orgânicos de azoto, por exemplo, cloropicrina, compostos triálquilo e triarilo de estanho; compostos orgânicos de cobre e zinco, por exemplo, linoleato de cobre, naftalato de cobre, e quinolato de cobre; fenóis, por exemplo, dinocap e dinobutona, compostos fosforados orgânicos, por exemplo DDVP, tris (2,4-diclorofenoxietil) fosfito, e clorpirifos; derivados do ácido tiofosfórico e derivados do ácido pirofosfórico; derivados do ácido fosfónico, por exemplo, Trichlorfon® e Trichloronate®; quinonas, por exemplo, chlorobenzoquinona; ésteres aromáticos de ácidos arilsulfónicos; tiocianatos e isocianatos; derivados de ureia e tioureia; herbicidas de ácido fenoxi como o ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético; ácido 4-(2-metil-4-clorfenoxi) butírico, ácido 4-(2-metil-4-clorfenoxi) butírico; ácido 2,4-diclorofenoxi acético, ácido 4-(2,4-diclorofenoxi) butírico, e ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzóico; e compostos bacterianos e botânicos, por exemplo, piretrinas, Bacillus thuringiensis Berliner; sulfato de nicotina, hormonas juvenis, feromonas, antialatotropinas, fitoalexinas, vírus, e agentes de controlo genético.

Outros produtos agrícolas podem, opcionalmente, estar presentes nas composições aquosas de pesticidas, como fertilizantes orgânicos ou inorgânicos, por exemplo 5-10-5; hormonas de crescimento de plantas, por exemplo, giberilinas; e outros produtos semelhantes.

Para além disso, como opção podem adicionar pequenas quantidade dos chamados alquil naftaleno sulfonatos "condensados" como agentes de dispersão, por exemplo um sal de metal alcalino de um ácido mono naftaleno sulfónico condensado sob o nome de marca de LOMAR® D e LOMAR® PW da Henkel Corporation, Cedartown, Georgia.

As composições aquosas de pesticidas da invenção podem ser aplicadas a videiras, arbustos, e árvores usando os equipamentos normais de dispersão aéreas e no solo.

A invenção será ilustrada mas não limitada pelos exemplos seguintes.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Prepararam-se sete soluções aquosas contendo um total de 0,1% de agentes tensioactivos e determinaram-se as tensões superficiais das soluções a 25°C usando um Lauda Tensiometer TE 1C. As composições dos agentes tensioactivos nas soluções aquosas e as tensões superficiais das soluções aquosas são as que constam da Tabela 1, que se segue.



TABELA 1		
Composição dos agentes tensioactivos, % por peso		
Diisopropil naftaleno sulfonato de sódio	Alquil poliglicósido de cadeia linear 45% C ₈ / 55% C ₁₀ (n=1,7)	Tensão superficial, Dines/cm
100	0	46,3
90	10	40,0
80	20	34,8
60	40	30,5
40	60	28,6
20	80	27,7
0	100	27,1

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que quantidades relativamente pequenas de alquil poliglicósidos resultam num decréscimo substancial na tensão superficial das misturas aquosas de agentes tensioactivos. Estes resultados estão representados no gráfico da Figura 1, em que a linha recta é a tensão superficial esperada para as misturas de agentes tensioactivos.

Exemplo 2

Prepararam-se sete soluções aquosas com 0,1% e determinaram-se as tensões superficiais das soluções tal como no Exemplo 1. Os resultados são os que constam da Tabela 2, que se segue.

9

TABELA 2		
Composição dos agentes tensioactivos, % por peso		
Butil naftaleno sulfonato de sódio sec.	Alquil poliglicósido de cadeia linear 45% C ₈ / 55% C ₁₀ (n=1,7)	Tensão superficial, Dines/cm
100	0	42,1
90	10	35,1
80	20	31,1
60	40	29,1
40	60	28,3
20	80	28,0
0	100	27,1

Os resultados apresentados na Tabela 2 também mostram que quantidades relativamente pequenas de alquil poliglicósidos resultam num decréscimo substancial na tensão superficial das misturas aquosas de agentes tensioactivos. Estes resultados estão representados no gráfico da Figura 2, em que a linha recta é a tensão superficial esperada para as misturas de agentes tensioactivos.

Exemplo 3

Prepararam-se sete soluções aquosas com 0,1% e determinaram-se as tensões superficiais das soluções tal como no Exemplo 1. Os resultados são os que constam da Tabela 3, que se segue.

TABELA 3		
Composição dos agentes tensioactivos, % por peso		
Diisopropil naftaleno sulfonato de sódio	Alquil poliglicósido de cadeia linear 20% C ₉ / 40% C ₁₀ / 40% C ₁₁ (n=1,6)	Tensão superficial, Dines/cm
100	0	48,1
90	10	35,4
80	20	31,4
60	40	29,4
40	60	28,3
20	80	27,5
0	100	27,4

Os resultados apresentados na Tabela 3 também mostram que quantidades relativamente pequenas de alquil poliglicósidos resultam num decréscimo substancial na tensão superficial das misturas aquosas de agentes tensioactivos. Estes resultados estão representados no gráfico da Figura 3, em que a linha recta é a tensão superficial esperada para as misturas de agentes tensioactivos.

Exemplo 4

Prepararam-se sete soluções aquosas com 0,1% e determinaram-se as tensões superficiais das soluções tal como no Exemplo 1. Os resultados são os que constam da Tabela 4, que se segue.

TABELA 4		
Composição dos agentes tensioactivos, % por peso		
Butil naftaleno sulfonato de sódio sec.	Alquil poliglicósido de cadeia linear 20% C ₉ /40% C ₁₀ /40% C ₁₁ (n=1,6)	Tensão superficial, Dines/cm
100	0	42,7
90	10	32,7
80	20	29,7
60	40	28,8
40	60	28,2
20	80	27,8
0	100	27,5

Os resultados apresentados na Tabela 4 também mostram que quantidades relativamente pequenas de alquil poliglicósidos resultam num decréscimo substancial na tensão superficial das misturas aquosas de agentes tensioactivos. Estes resultados estão representados no gráfico da Figura 4, em que a linha recta é a tensão superficial esperada para as misturas de agentes tensioactivos.

Lisboa, 7 de Agosto de 2001.

Pela Requerente

O Agente Oficial



Gonçalo da Cunha Ferreira

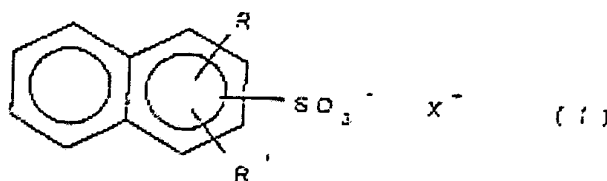
Adjunto do Agente Oficial de
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º dt.º - 1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Uma mistura de agentes tensioactivos caracterizada por compreender
 - A) pelo menos um alquil naftaleno sulfonato, e
 - B) pelo menos um alquil poliglicósido com a fórmula
$$R^2-O(G)_n \quad (II)$$
em que R^2 é um radical alquilo ou alquenilo C_{8-22} , G é uma unidade de glicose, e n é um número de 1 a 10;em que o componente B) está presente de 5 a 25% por peso com base no peso combinado dos componentes A) e B).
2. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por o componente B) estar presente de 10 a 20% por peso com base no peso combinado dos componentes A) e B).
3. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por o n do componente B) ser de 1,2 a 1,8.
4. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por no componente B) pelo menos um alquil glicósido ser pelo menos um alquil glucósido.
5. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por no componente B) o R^2 ser um grupo alquilo C_{10-18} .

6. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por pelo menos um alquil naftaleno sulfonato do componente A) ter a fórmula



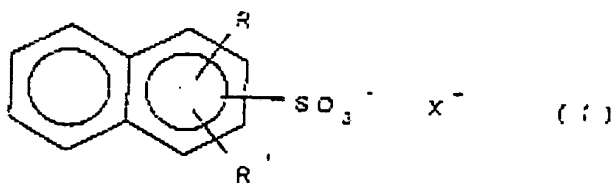
em que R e R' são independentes e representam hidrogénio ou um grupo alquil ou alquenil com cadeia linear ou ramificada C_{1-30} desde que R e R' não possam ser ambos hidrogénio, e X^+ é hidrogénio, um metal alcalino, um metal alcalino terroso, amónio, um mono-, di-, ou tri- C_{1-4} alquil amónio, ou um catião de mono-, di-, ou tri- hidroxialquil amónio C_{1-4} .

7. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 1 caracterizada por também compreender de 50 a 99,9% de água, com base no peso total da mistura aquosa de agentes tensioactivos.
8. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 6 caracterizada por a água estar presente em 75 a 99,9% por peso.
9. Uma composição aquosa de pesticidas caracterizada por compreender
- pelo menos um alquil naftaleno sulfonato;
 - pelo menos um alquil poliglicósido com a fórmula

$$\text{R}^2\text{-O}(\text{G})_n \quad (\text{II})$$
 em que R^2 é um radical alquilo ou alquenilo C_{8-22} , G é uma unidade de glicose, e n é um número de 1 a 10; e
 - pelo menos um pesticida;

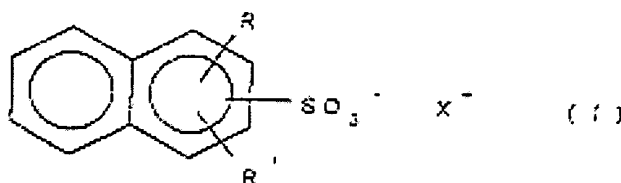
em que o componente B) está presente entre 5 a 25% por peso, com base no peso total dos componentes A) e B).

10. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por o componente C) estar presente entre 0,001 a 25% por peso, e a combinação do componente A) mais o componente B) estar presente de 0,01 a 5% por peso, com base no peso da composição aquosa de pesticida.
11. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por o componente B) estar presente entre 10 a 20% por peso com base no peso total do componente A) mais o componente B).
12. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por o n do componente B) ser de 1,2 a 1,8.
13. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por no componente B) pelo menos um alquil glicósido ser pelo menos um alquil glucósido.
14. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por no componente B) o R^2 ser um grupo alquilo C_{10-18} .
15. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por pelo menos um alquil naftaleno sulfonato do componente A) ter a fórmula



em que R e R' são independentes e representam hidrogénio ou um grupo alquil ou alquenil com cadeia linear ou ramificada C₁₋₃₀ desde que R e R' não possam ser ambos hidrogénio, e X⁺ é hidrogénio, um metal alcalino, um metal alcalino terroso, amónio, um mono-, di-, ou tri- C₁₋₄ alquil amónio, ou um catião de mono-, di-, ou tri- hidroxialquil amónio C₁₋₄.

16. A mistura de agentes tensioactivos da reivindicação 10 caracterizada por pelo menos um alquil naftaleno sulfonato do componente A) ter a fórmula

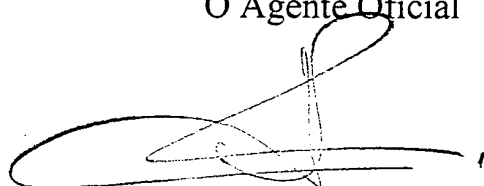


em que R e R' são independentes e representam hidrogénio ou um grupo alquil ou alquenil com cadeia linear ou ramificada C₁₋₃₀ desde que R e R' não possam ser ambos hidrogénio, e X⁺ é hidrogénio, um metal alcalino, um metal alcalino terroso, amónio, um mono-, di-, ou tri- C₁₋₄ alquil amónio, ou um catião de mono-, di-, ou tri- hidroxialquil amónio C₁₋₄, e o n do componente B) é de 1,2 a 1,8, R² é um grupo alquilo C₁₀₋₁₈, e G é um grupo glucósido.

17. A composição de pesticidas da reivindicação 9 caracterizada por a composição também conter pelo menos um outro material agrícola inserido.
18. A composição de pesticidas da reivindicação 17 caracterizada por pelo menos um outro material agrícola ser um fertilizante.
19. A composição de pesticidas da reivindicação 18 caracterizada por o referido fertilizante ser uma mistura de sais inorgânicos.
20. A composição de pesticidas da reivindicação 18 caracterizada por o componente C) ser pelo menos um de entre um acaricida, um fungicida, um insecticida, um nematicida, um herbicida, e um desinfectante.

Lisboa, 7 de Agosto de 2001.

Pela Requerente
O Agente Oficial



Gonçalo da Cunha Ferreira
Adjunto do Agente Oficial de
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º dt.º - 1250 LISBOA

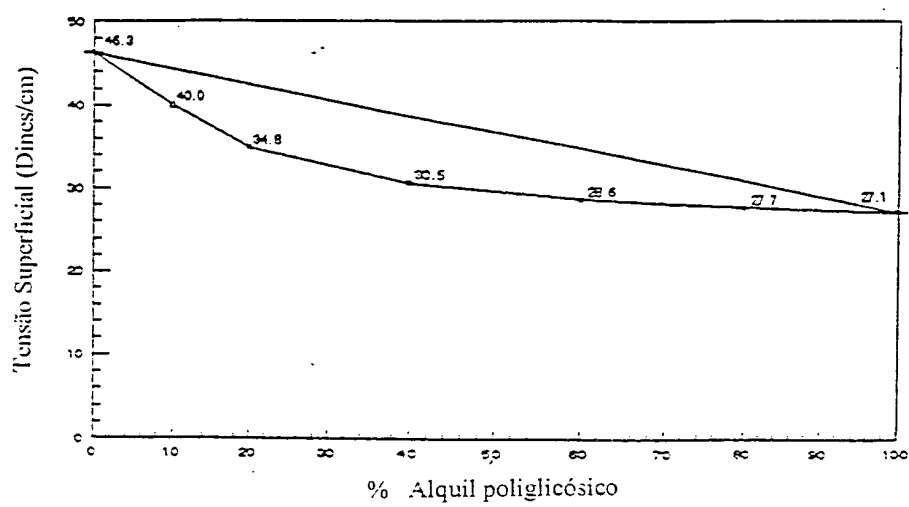


FIG. 1

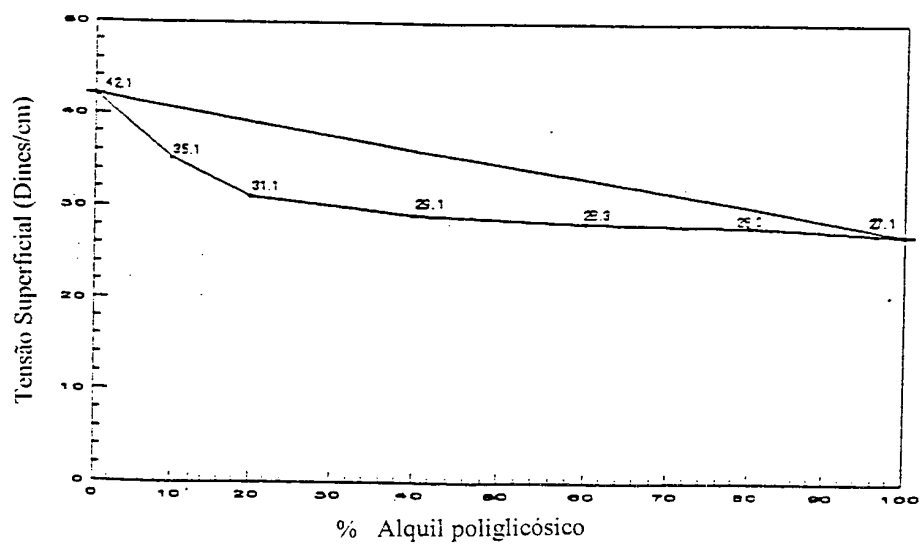


FIG. 2

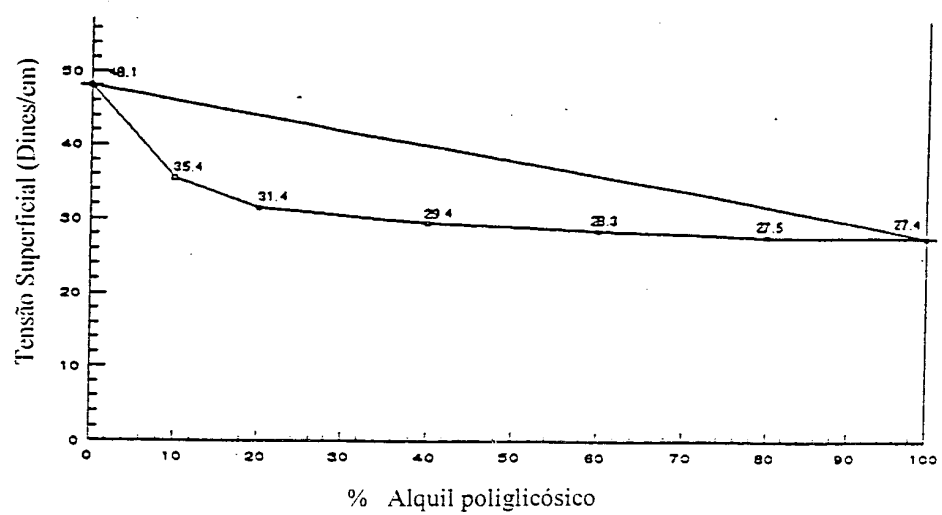


FIG. 3

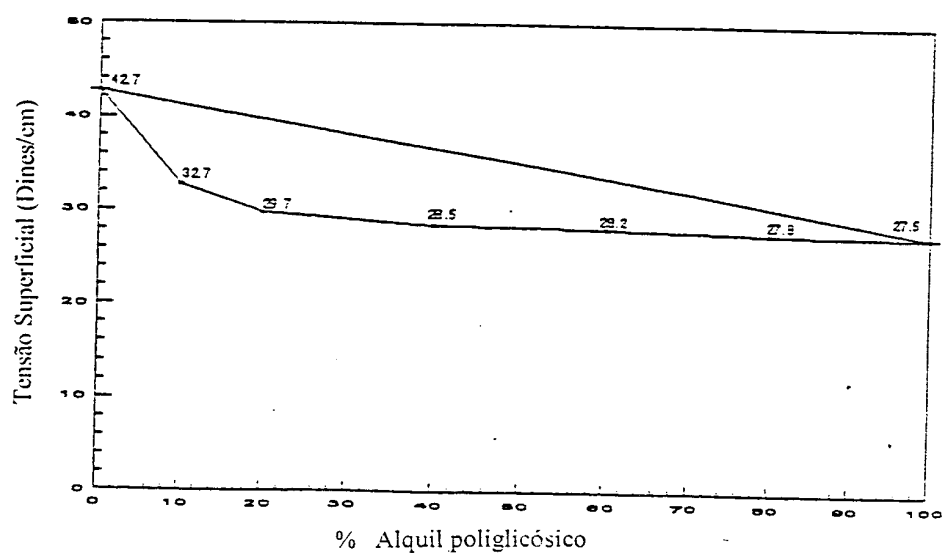


FIG. 4