



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

**(11) PI 0515603-3 B1**



**(22) Data do Depósito:** 30/08/2005

**(45) Data de Concessão:** 27/02/2018

**(54) Título:** MÉTODO PARA ESTABILIZAR HIDRÓXIDO DE COBRE (II), HIDRÓXIDO DE COBRE (II) ESTABILIZADO E COMPOSIÇÃO

**(51) Int.Cl.:** A01N 59/20; C01G 3/02

**(30) Prioridade Unionista:** 02/09/2004 US 60/606,622

**(73) Titular(es):** KOCIDE LLC

**(72) Inventor(es):** RICHARD MATTHEW OBERHOLZER

## "MÉTODO PARA ESTABILIZAR HIDRÓXIDO DE COBRE (II), HIDRÓXIDO DE COBRE (II) ESTABILIZADO E COMPOSIÇÃO"

### CAMPO DA INVENÇÃO

O hidróxido de cobre (II), também conhecido como hidróxido cíprico e que possui a fórmula Cu(OH)<sub>2</sub> possui uma ampla variedade de importantes usos comerciais, inclusive como mordente e pigmento na tintura de fibras têxteis e de papel, na preparação de catalisadores e outros compostos de cobre, em pinturas marítimas, e em fungicidas e bactericidas.

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Mesmo em condições ambiente o hidróxido de cobre (II) é termodinamicamente instável devido à decomposição em óxido de cobre (II). Essa instabilidade inerente complica a fabricação, a distribuição e o armazenamento do hidróxido de cobre (II) e das composições que o contêm. A alteração da composição química do hidróxido de cobre (II) em óxido de cobre (II) pode ser gradual ou rápida e é tipicamente acompanhada da mudança das características de cor azul do hidróxido de cobre (II) para uma tonalidade mais esverdeada e finalmente na cor preta do óxido de cobre (II).

Embora o hidróxido de cobre (II) seja termodinamicamente instável, o fato de uma decomposição significativa ocorrer bem como a velocidade da decomposição (ou seja, a cinética da decomposição) é afetada por diversas condições. Temperaturas crescentes são bem conhecidas para promover a decomposição do hidróxido de cobre (II) em óxido de cobre (II). H. B. Weiser et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1942, 64, 503-508 relatam que, sob outras condições constantes, a velocidade de transformação do hidróxido de cobre (II) em óxido de cobre (II) é tanto maior quanto menores forem os cristais de hidróxido de cobre (II). H. B. Weiser et al., também relatam que os géis de hidróxido de cobre (II) preparados por adição de um leve excesso de álcalis a uma solução de sal cíprico se decompõem mesmo à temperatura ambiente e

que mesmo um traço de álcali acelera a decomposição.

A literatura sobre as patentes revela uma variedade de processos para a fabricação comercial de hidróxido de cobre (II). As patentes US 2.924.505, US 3.428.731, US 3.628.920 e Re US 24.324 divulgam processos que envolvem o uso de fosfato. As patentes US 4.490.337 e US 4.808.406 divulgam processos que envolvem o uso de carbonato; este último processo resulta em um produto que compreende uma quantidade considerável de carbonato de cobre além do hidróxido de cobre. As patentes US 1.800.828, US 1.867.357, US 2.525.242, US 2.536.096 e US 3.635.668 revelam processos que incluem o uso de amônia. Os processos das patentes US 2.525.242 e US 2.536.096 envolvem a oxidação de metal de cobre na presença de amônia, e a patente US 4.944.935 divulga um processo semelhante substituindo o íon amônio para a totalidade ou parte da amônia. Os outros processos começam por um sal solúvel de cobre, tipicamente sulfato de cobre (II). A patente US 4.404.169, a patente européia EP 80226 B1 e a patente PCT publicação WO 02/083566 A2 descreve processos que começam com oxicloreto de cobre (II).

J. Komorowska-Kulik, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Series: Chemistry* 2001, 142, 59-66 divulga um processo no qual uma suspensão aquosa de oxicloreto de cobre (II) é colocada em contato com um hidróxido de sódio aquoso na presença de glicerol como estabilizante. Nenhum desses processos se refere a uma estabilização de hidróxido de cobre (II) por meio de outro processo.

Os processos utilizados comercialmente para preparar hidróxido de cobre (II) resultam em produtos sob formas diferentes dos géis descritos por Weiser et al. e possuem uma estabilidade cinética mais elevada. Entretanto, as temperaturas reacionais para esses processos estão limitadas a temperaturas não muito superiores da temperatura ambiente, e o tempo de armazenamento dos produtos de hidróxido de cobre (II) resultantes desses processos pode ser

limitado, particularmente sob temperaturas significativamente superiores à temperatura ambiente. A patente US 3.428.731 afirma que o hidróxido de cobre cristalino preparado pelo processo à base de fosfato da patente US Re 24.324 é estável por períodos indefinidos sob temperaturas não superiores a 120°F (48,9°C). A patente US 2.536.096 indica para um processo de oxidação à base de amônia que sob temperaturas superiores a aproximadamente 87°F (31°C) o óxido cúprico também se forma, e este se torna o produto sob temperaturas superiores a 140°F (60°C). A patente US 4.490.337 afirma que a reação de calda nos processos à base de carbonato pode se decompor a temperaturas superiores a 32°C, mas divulga exemplos de secagem do produto sob temperaturas mais elevadas; constatou-se que um produto secado a 60°C é altamente amorfo por meio de uma análise com raios-X.

Nos processos à base de fosfato descritos nas patentes U.S. Re 24.324 e 3.428.731, é sugerida uma seqüência reacional na qual fosfato de sódio é utilizado para formar cobre (II) sódio fosfato como intermediário, que é então tratado com hidróxido de sódio para formar hidróxido de cobre (II) e regenerar o fosfato de sódio. A patente US 3.428.731 afirma que a partir da mistura reacional obtém-se um produto sólido, seco, pela separação dos sólidos do líquido mãe, seguida de lavagem, secagem e Trituração. A patente US 3.428.731 também afirma que uma pequena quantidade de fosfato pode ser incluída no produto como fosfato de cálcio substituindo o hidróxido de cálcio por pelo menos uma parte de hidróxido de sódio.

A patente US 2.924.505 descreve um processo para preparar hidróxido de cobre que contém um teor de fósforo ligado (expresso como PO<sub>4</sub>) substancialmente não inferior a 3,5%. Considera-se que qualquer desvio significativo abaixo do teor médio mínimo de fósforo ligado leva à formação de óxido cúprico. Um produto não cristalino é reivindicado. O produto é preparado pela adição de fluxos de soluções aquosas de sulfato de cobre e hidróxido de

sódio a uma caída formada de fosfato de sódio e sulfato de cobre. O produto precipitado é lavado para remover as impurezas hidrossolúveis, inclusive o sulfato não ligado, e secado a seguir a uma temperatura em torno de 140°F (60°C).

A patente US 3.628.920 descreve um processo para preparar um complexo fósforo-hidróxido de cobre que possui um teor de fósforo ligado de pelo menos cerca de 2% em peso calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O complexo é preparado pela mistura de sulfato de cobre e ácido fosfórico com hidróxido de sódio de modo tal que o pH seja mantido entre aproximadamente 10 e 11,5.

Como se considera que o complexo formado se decompõe em óxido de cobre quando mantido a temperaturas de 112°F (44°C) mesmo por 0,5 a 10 minutos, uma faixa de temperatura reacional de 85-110°F (29-43°C) é especificada, e temperaturas inferiores a 85°F (29°C) são recomendadas para tempos reacionais mais longos. O produto é lavado cuidadosamente e secado a seguir sob temperaturas de até 180°F (82°C). O produto na forma de um bolo úmido é considerado estável sob temperaturas até 150°F (66°C) durante períodos de tempo relativamente longos.

A patente US 4.404.169 descreve um processo para preparar hidróxido de cobre (II) que envolve a colocação do oxicloreto de cobre em contato com um metal alcalino ou um hidróxido de metais alcalinos terrosos na presença de íons fosfato como estabilizantes. Considera-se que a temperatura não deve exceder de preferência 35°C, e mais preferencialmente ainda 20 a 25°C, para evitar a transformação de uma parte do hidróxido de cobre em óxido. O hidróxido de cobre precipitado é recuperado, lavado e novamente suspenso em uma fase aquosa e tratado com um fosfato ácido para levar o pH a um valor de 7,5 a 9. O hidróxido de cobre é então separado da mistura aquosa, lavado, e suspenso em água ou secado. A patente EP 80226 B1 descreve o uso da mistura aquosa como fungicida. Não há referência a dados

sobre a estabilidade.

A patente PCT publicação WO 02/083566 A2 descreve um processo para preparar hidróxido de cobre que contém fosfato de cobre. Nesse processo, uma solução aquosa de oxicloreto cúprico é combinada com hidróxido de sódio aquoso em um reator contínuo que compreende um sistema de agitação com alto cisalhamento. A mistura reacional é mantida a 20-24°C para completar a reação, e tratada a seguir com uma solução aquosa de ácido ortofosfórico. Em um reator fortemente agitado, a mistura reacional é então levada a pH 8-8,2 por adição de uma solução aquosa de cloreto cúprico, resultante da precipitação do fosfato de cobre. A massa reacional é coletada com filtração a vácuo, lavada com água descalcificada, e secada com um secador atomizador. Nenhuma informação referente à estabilidade foi revelada.

A patente DE 19.543.803 A1 descreve um processo de preparação de hidróxido fosfato de cobre (II) a partir de um hidróxido de cobre (II) e de uma quantidade estequiométrica de ácido fosfórico para uso como um pigmento artístico. O produto é coletado por filtração; o bolo filtrado é lavado e secado a seguir.

A minimização da decomposição do hidróxido de cobre (II) durante seu armazenamento e uso é importante para muitas de suas aplicações, inclusive como fungicida e bactericida. Para avaliar a estabilidade da proteção de produtos vegetais, a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação descreveu um procedimento de armazenamento acelerado, o Método MT 46, que envolve o aquecimento a  $54 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 14 dias (ver *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 5<sup>a</sup> edição, janeiro de 1999, seções 3.6.2 e 5.1.5). As temperaturas elevadas no procedimento servem para avaliar a estabilidade se os produtos são armazenados ou utilizados sob temperaturas elevadas, e também para estimular o processo de envelhecimento sob condições ambiente

mas em um período menor de tempo. A decomposição do hidróxido de cobre (II) em óxido de cobre (II) pode ser avaliada por muitos métodos, inclusive difração de raios X e medida colorimétrica.

Embora métodos eficazes estejam disponíveis para preparar 5 produtos com hidróxido de cobre (II) e avaliar sua estabilidade cinética, existe ainda a necessidade de produtos com hidróxido de cobre (II) que possuam melhor estabilidade durante o armazenamento e maior estabilidade ao calor. Métodos particularmente desejáveis são aqueles para estabilizar (isto é, aumentar a estabilidade cinética) dos produtos com hidróxido de cobre 10 preparados pelos processos conhecidos.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção tem por objeto um método para estabilizar hidróxido de cobre (II), método esse que compreende as etapas de:

- (a) combinação de hidróxido de cobre (II), um fosfato 15 hidrossolúvel e água para formar uma mistura; e
- (b) secagem da mistura.

A presente invenção trata também de um hidróxido de cobre (II) estabilizado preparado de acordo com o referido método, e de uma composição que compreende hidróxido de cobre (II) estabilizado preparado de 20 acordo com o referido método e pelo menos um tensoativo, um diluente sólido ou um diluente líquido.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Tal como referido acima, um fosfato hidrossolúvel compreende compostos químicos hidrossolúveis que contêm ortofosfato ou polifosfato que 25 comprehende oligômeros tais como um pirofosfato, trimetafosfato ou metametafosfato. Por hidrossolúvel, entende-se solubilidade em água a 20°C a pelo menos 1 g por litro. Exemplos de fosfatos hidrossolúveis são: o ácido fosfórico, o diidrogenofosfato de sódio, o hidrogenofosfato de sódio, o fosfato

de sódio, o diidrogenofosfato de potássio, o hidrogenofosfato de potássio e o diidrogenofosfato de amônio que podem ser anidros ou hidratados

Os modos de realização da presente invenção compreendem:

Modo de realização 1: Método no qual o fosfato hidrossolúvel está 5 em uma quantidade de pelo menos 0,1 % em mol aproximadamente em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 2: Método do modo de realização 1 no qual o fosfato hidrossolúvel está em uma quantidade de pelo menos 0,3% em mol 10 aproximadamente em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 3: Método do modo de realização 2 no qual o fosfato hidrossolúvel está em uma quantidade de pelo menos 15 aproximadamente 0,3% em mol a 2% em mol em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 4: Método no qual o fosfato hidrossolúvel está 20 em uma quantidade não superior a aproximadamente 10% em mol em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 5: Método do modo de realização 4 no qual o fosfato hidrossolúvel está em uma quantidade não superior a aproximadamente 5% em mol em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 6: Método do modo de realização 5 no qual o fosfato hidrossolúvel está em uma quantidade não superior a aproximadamente 25 2% em mol em relação ao hidróxido de cobre (II).

Modo de realização 7: Método no qual o fosfato hidrossolúvel é um fosfato de metal alcalino ou amônio.

Modo de realização 8 : Método do modo de realização 7 no qual o fosfato hidrossolúvel é um fosfato de sódio ou potássio.

Modo de realização 9 : Método do modo de realização 8 no qual o fosfato hidrossolúvel é o hidrogenofosfato de sódio.

Modo de realização 10 : Método do modo de realização 8 no qual o fosfato hidrossolúvel é o hidrogenofosfato de potássio.

Modo de realização 11 : Método do modo de realização 8 no qual o fosfato hidrossolúvel é o diidrogenofosfato de sódio.

5 Modo de realização 12: Método no qual em (a) um pó de hidróxido de cobre (II) seco é adicionado a uma combinação de água e fosfato hidrossolúvel.

10 Modo de realização 13: Método no qual em (a) uma calda de hidróxido de cobre (II) em água é adicionada a uma combinação de água e fosfato hidrossolúvel.

Modo de realização 14: Método no qual em (a) um hidróxido de cobre (II) é adicionado como um sólido de teor de umidade elevado a uma combinação de água e do fosfato hidrossolúvel.

15 Modo de realização 15: Método no qual em (a) o fosfato hidrossolúvel é adicionado a uma mistura de hidróxido de cobre (II) e água.

Modo de realização 16: Método no qual em (b) a mistura é secada por secagem por atomização.

Modo de realização 17: Método no qual o hidróxido de cobre (II) é cristalino.

20 Modo de realização 18: Método no qual o hidróxido de cobre (II) é preparado por um processo que usa amônia.

Modo de realização 19: Método do modo de realização 18 no qual o hidróxido de cobre (II) é preparado pela oxidação de metal de cobre com oxigênio na presença de amônia.

25 Modo de realização 20: Método no qual o hidróxido de cobre (II) é preparado por um processo que utiliza fosfato.

Modo de realização 21: Método no qual o hidróxido de cobre (II) é preparado por um processo que utiliza carbonato.

Modo de realização 22: Método que compreende ainda recuperar a mistura seca.

Modo de realização 23: Método do modo de realização 22 que compreende ainda misturar a mistura seca recuperada com pelo menos um tensoativo, um diluente sólido ou um diluente líquido para formar uma composição de hidróxido de cobre (II) estabilizada.

Modo de realização 24: Método do modo de realização 22 que compreende ainda misturar a mistura seca recuperada com pelo menos um composto ou agente biologicamente ativo para formar um pesticida multicomponente.

No método da presente invenção, o hidróxido de cobre (II), o fosfato hidrossolúvel e a água estão combinados, tipicamente, em um recipiente ou reator de tamanho apropriado, de preferência, dotado de meios mecânicos para mexer ou agitar de outra forma. Essas substâncias podem ser combinadas em qualquer ordem, mas a mistura pode ser facilitada pela adição do hidróxido de cobre a uma combinação de água e fosfato hidrossolúvel. O fosfato hidrossolúvel não precisa estar completamente dissolvido na água antes da adição do hidróxido de cobre, mas isso é vantajoso porque a dissolução anterior completa garante que todo o fosfato hidrossolúvel trate o hidróxido de cobre (II) e que nenhuma substância de partida de fosfato hidrossolúvel sólido permaneça. A agitação do conteúdo do reator durante a adição é útil para assegurar um bom contato entre os cristais de hidróxido de cobre (II) e a solução aquosa de fosfato hidrossolúvel. As substâncias podem ser combinadas e misturadas sob temperaturas entre o ponto de fusão da água (ou seja, aproximadamente 0°C) e aproximadamente 50°C, mas o método funciona bem sob temperaturas próximas à temperatura ambiente, ou seja, cerca de 20 a 25°C, que é mais apropriada.

A quantidade mínima de água necessária para formar a mistura é

a quantidade necessária para dissolver o fosfato hidrossolúvel à temperatura de processo escolhida. Não há um limite superior particular para a quantidade de água, mas a mais satisfatória é a quantidade de água que não reduza a viscosidade da calda de hidróxido de cobre e aumente seu volume até o ponto em que a operação dos meios de mistura deixe de ser segura ou eficiente ou em que um processamento adicional (por exemplo, transferência da calda para fora do reator, uso de equipamento de moagem, uso de equipamento de secagem) fique complicado ou menos eficiente. Como uma quantidade de água substancialmente excedente à quantidade necessária para dissolver o fosfato hidrossolúvel tipicamente confere pouca vantagem, a quantidade de água adicionada é de preferência um pouco maior do que a quantidade necessária para dissolver o fosfato hidrossolúvel.

Adiciona-se à água o fosfato hidrossolúvel em uma quantidade de pelo menos 0,1% em mol, de preferência, aproximadamente 0,3 a 2% em mol, e mais preferencialmente ainda aproximadamente 0,7% em mol de íon fosfato em relação à carga de hidróxido de cobre (II). Embora quantidades mais elevadas de fosfato hidrossolúvel (ou seja, até aproximadamente 10% em mol) possam ser utilizadas, quantidades menores (ou seja, até 2% em mol) são tipicamente suficientes e portanto preferíveis. Os fosfatos hidrossolúveis apropriados, tais como mencionados aqui, compreendem os compostos químicos hidrossolúveis que contêm ortofosfato ou polifosfato, inclusive oligômeros tais como pirofosfato, trimetafosfato ou hexametafosfato. O termo hidrossolúvel significa solubilidade na água a 20°C de pelo menos 1 g por litro. Exemplos de fosfatos hidrossolúveis são: o ácido fosfórico, o diidrogenfosfato de sódio, o hidrogenofosfato de sódio, o fosfato de sódio, o diidrogenfosfato de potássio, o hidrogenofosfato de potássio e o diidrogenfosfato de amônio, que podem ser anidros ou hidratados. Tipicamente, o fosfato hidrossolúvel no presente método é um fosfato de um metal alcalino ou amônio; de preferência

o fosfato hidrossolúvel é um fosfato de sódio ou potássio. Tipicamente, ainda, o fosfato hidrossolúvel compreende uma forma de ortofosfato, de preferência diidrogenfosfato ou hidrogenofosfato, mais preferencialmente hidrogenofosfato. São particularmente preferidos o hidrogenofosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), o 5 diidrogenfosfato de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ou o diidrogenfosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), mais particularmente preferidos são o hidrogenofosfato de sódio ou o hidrogenofosfato de potássio; e mais preferencialmente ainda, o hidrogenofosfato de sódio.

O hidróxido de cobre (II) é adicionado tanto como um pó seco (ou 10 seja, < 5% de umidade), como uma calda em água, ou de preferência como um sólido com teor elevado de umidade (por exemplo, bolo úmido, tal como é tipicamente obtido por filtração da mistura reacional de hidróxido de cobre). O hidróxido de cobre pode ser preparado por qualquer processo que produza hidróxido de cobre suficientemente estável para ser isolado como substância 15 de partida para o presente método. Esses processos incluem, por exemplo, os processos que envolvem a formação de hidróxido de cobre (II) na presença de amônia (ou seja, um processo que utiliza a amônia) tal como uma oxidação do metal de cobre com oxigênio (ou seja, ar), os processos que envolvem o tratamento dos sais de cobre com fosfato e depois com uma base (ou seja, 20 processos que utilizam o fosfato) e processos que envolvem o tratamento dos sais de cobre tais como oxicloreto ou oxissulfato de cobre com hidróxido. O hidróxido de cobre (II) precisa ter uma cor azul como indicação de que não 25 começou ainda a se decompor de modo significativo. De preferência, o hidróxido de cobre (II) é uma substância cristalina, em vez de um gel ou um de sólido amorfo. Deve-se observar que para o método da presente invenção o hidróxido de cobre (II) é preparado por um processo que utiliza a amônia, em particular um processo que compreende a oxidação do metal de cobre com oxigênio na presença de amônia. O método da presente invenção pode

também melhorar significativamente a estabilidade do hidróxido de cobre (II) preparado por outros processos, sobretudo os processos que utilizam fosfato.

A mistura pode ser realizada por meio mecânicos. Nenhum equipamento especial é exigido, mas é preferível utilizar uma turbina com 5 lâmina de dispersão montada em um misturador superior (*overhead mixer*). O tempo mínimo para misturar o conteúdo do reator depende do tamanho do reator e das quantidades de substâncias carregadas. Aumentar os tempos de mistura não afeta adversamente o método de estabilização.

Após a etapa de tratamento, o hidróxido de cobre (II) sólido 10 estabilizado é obtido pela evaporação da água da calda. A secagem é de preferência realizada com um secador de aspersão (ou seja, secagem por aspersão), mas um secador de pan agitação (*agitated pan dryer*), um secador de filme fino (*thin-film dryer*), um secador de tambor, um secador com interior desmontável ou suas combinações podem ser utilizados. As condições de 15 secagem vão depender do nível desejado de umidade do pó de cobre. Constatou-se que a filtração, como meio para separar a água do hidróxido de cobre é afetada adversamente pela estabilização do hidróxido de cobre (II); um aspecto essencial da presente invenção é que a solução aquosa de fosfato hidrossolúvel é evaporada em partículas de hidróxido de cobre. 20 Conseqüentemente, de acordo com o presente método, a calda que compreende hidróxido de cobre (II) e um fosfato hidrossolúvel é secada sem filtração (ou separação de sólidos por outros meios tais como a centrifugação) antes. Portanto, a filtração da calda e a lavagem (ou seja, enxágüe) do bolo filtrado com água antes da secagem seria contrária ao presente método.

25 Depois que o hidróxido de cobre (II) estabilizado tiver sido secado, e estiver tipicamente recuperado (isto é, coletado) do secador para uso em aplicações comercialmente importantes tais como a preparação de composições fungicidas e bactericidas. O hidróxido de cobre (II) sólido

estabilizado seco tem geralmente um caráter semelhante ao do hidróxido de cobre (II) na partida seco que é em geral um pó. O pó de hidróxido de cobre (II) sólido estabilizado seco pode ser aglomerado para formar um bolo friável ou não compactado, dependendo de fatores como a natureza do secador.

- 5 Secadores por atomização geralmente secam o hidróxido de cobre (II) na forma de um pó não compactado. Os métodos para recuperar os sólidos secos dos secadores são bem conhecidos no estado da arte, e métodos ótimos serão óbvios para o técnico no assunto dependendo da configuração do secador e da natureza física do produto seco. Os secadores por atomização muitas vezes  
10 compreendem uma cavidade em forma de cone que servem para coletar o pó seco e direcioná-lo para uma abertura inferior estreita; o pó pode então ser facilmente direcionado a um recipiente de armazenamento, um misturador, um moinho, ou outros equipamentos de processamento. Para a preparação de composições fungicidas e bactericidas o hidróxido de cobre (II) secado  
15 recuperado é tipicamente misturado com pelo menos um tensoativo, um diluente sólido ou um diluente líquido. Por exemplo, misturar com água como diluente líquido forma uma composição em suspensão aquosa. Pesticidas multicomponentes podem ser formados pela mistura do hidróxido de cobre (II) sólido estabilizado seco com pelo menos outro composto ou agente  
20 biologicamente ativo.

Depois que o hidróxido de cobre (II) foi tratado, o tamanho de suas partículas pode ser reduzido com o uso de vários dispositivos de trituração, sem efeito adverso sobre a estabilização. Se o tamanho das partículas tiver de ser reduzido, o hidróxido de cobre (II) é de preferência  
25 triturado enquanto estiver ainda na calda, ou seja, antes da evaporação da água (ou seja, por secagem por atomização). A trituração do hidróxido de cobre (II) seco não afeta, porém, adversamente sua estabilidade.

O presente método de estabilização pode ser praticado em lotes

P10515603

discretos ou em operação contínua ou semicontínua

O presente método oferece uma vantagem significativa pelo fato do hidróxido de cobre (II) poder ser estabilizado de modo a não se transformar quimicamente em óxido de cobre nem que sua cor azul fique significativamente degradada quando submetida a temperaturas elevadas. Esse comportamento é observado quando o hidróxido de cobre é aquecido sozinho, como um pó, ou como uma mistura com água. Outra vantagem do método é que a estabilização do hidróxido de cobre pode ser obtida depois que o hidróxido de cobre foi formado. Isso é particularmente útil porque o método de estabilização pode ser aplicado ao hidróxido de cobre produzido por qualquer processo comercial e não exige modificações em suas condições de processamento. Além disso, embora o presente método estabilize o hidróxido de cobre (II), o método não modifica significativamente o ensaio do hidróxido de cobre (II) em relação, por exemplo, à porcentagem de cobre, ou no que se refere ao tamanho das partículas.

Sem mais considerações, acredita-se que o técnico no assunto ao utilizar o método descrito acima pode utilizar a presente invenção com todas suas possibilidades. Os exemplos a seguir são, portanto, meramente ilustrativos, e não possuem qualquer caráter limitativo.

20

#### EXEMPLOS ANALÍTICOS

A estabilidade do hidróxido de cobre (II) é medida vantajosamente sob temperaturas elevadas tanto para avaliar a estabilidade se o hidróxido de cobre (II) é armazenado ou utilizado sob temperaturas elevadas e para estimular durante um período reduzido o envelhecimento sob baixas temperaturas. Diversos procedimentos de teste para avaliar a estabilidade do hidróxido de cobre (II) em pó serão descritos a seguir. Nesses procedimentos, a decomposição do hidróxido de cobre (II) é medida de modo apropriado colorimetricamente, uma vez que o hidróxido de cobre (II) possui uma cor azul

P10515603

brilhante que ele perde durante sua decomposição: o óxido de cobre (II) é preto. O “Método de Teste do Forno” no Exemplo Analítico 1 consiste em aquecer o pó de hidróxido de cobre (II) a 54°C como faz o Método FAO MT 46 citado nos Antecedentes da Invenção. Como o hidróxido de cobre (II) pode 5 também ser armazenado e usado como suspensão ou calda aquosa, o “Método do Teste da Água Quente” no Exemplo Analítico 2 e o “Método de Teste da Água Quente sob Temperaturas Crescentes” consistem em aquecer uma calda aquosa de hidróxido de cobre (II).

### EXEMPLO ANALÍTICO 1

#### MÉTODO DE TESTE DO FORNO

Neste teste, identificado aqui como o método “de teste do forno”, uma quantidade de pó de hidróxido de cobre (II) é colocada em um recipiente de vidro e fechado com uma tampa. A cor do pó no recipiente de vidro é medida com um colorímetro (por exemplo, Colorport da Color Instruments, Inc., Ft. Lauderdale FL, item #34707X) e o valor “b” de acordo com o modelo de cor CIELAB (cujo desenvolvimento foi patrocinado pela Comissão Internacional de Iluminação é registrado. De acordo com o modelo de cor CIELAB, os valores “b” das substâncias azuis são números negativos e quanto maior for a intensidade do azul, maior será o número negativo. O recipiente de vidro é 15 colocado em um forno mantido a uma temperatura constante de 54°C. O recipiente é removido periodicamente para medidas adicionais, tomando-se o cuidado de misturar o conteúdo do recipiente antes de medir a cor.

20

### EXEMPLO ANALÍTICO 2

#### MÉTODO DE TESTE DA ÁGUA QUENTE

Neste teste, identificado aqui como o “teste de água quente”, uma 25 quantidade de pó de hidróxido de cobre (II) é misturada com água em um recipiente de vidro calibrado. Uma razão típica consiste em 5 g de Cu(OH)<sub>2</sub> para 100 g de água. A calda é aquecida durante 5 a 15 minutos e misturada a

pelo menos 70°C e mantida a essa temperatura enquanto continua a ser misturada por pelo menos 30 minutos. Ou ainda, temperaturas mais elevadas de até 90°C podem ser utilizadas. A cor da calda é observada durante a exposição à temperatura elevada. Transcorrido o tempo de exposição desejado, a calda é resfriada e transferida para um recipiente de vidro fechado com uma tampa. A cor da calda é então medida com um colorímetro tal como o descrito no Exemplo Analítico 1.

### EXEMPLO ANALÍTICO 3

#### MÉTODO DE TESTE DA ÁGUA QUENTE SOB TEMPERATURAS CRESCENTES

Este teste, identificado aqui como o "teste da água quente sob temperaturas crescentes", consiste em submeter a calda formada do modo descrito no Exemplo Analítico 2 sob temperaturas crescentes, ou seja, 30 minutos a 70°C seguida imediatamente de 30 minutos a 80°C seguida imediatamente de 30 minutos a 90°C. Nessa variação, a mistura é realizada por meio de um gerador de vórtice, usando-se um condensador para minimizar a perda de água por evaporação. A medida da cor é realizada do modo descrito nos Exemplos Analíticos 1 e 2.

### EXEMPLOS

#### EXEMPLO 1

MÉTODO DE TRATAMENTO DO HIDRÓXIDO CÚPTRICO PREPARADO A PARTIR DE UM PROCESSO QUE UTILIZA AMÔNIA COM SÓDIO, HIDROGENOFOSFATO E SECADOR

#### ATOMIZADOR

Um recipiente plástico foi carregado com hidrogenofosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 3,5 g, 24,7 mmol) e a seguir com água (415 g). O conteúdo do recipiente plástico foi misturado até a obtenção de uma solução clara. Então, foram carregados no recipiente plástico um pó de hidróxido de cobre (grau técnico disponível comercialmente compreendendo cristais de hidróxido de cobre (II) preparados por um processo de oxidação do metal de cobre na

presença de amônia, 350 g, 3,59 mol). (Assim, a quantidade de fosfato foi de 0,63% em mol em relação ao hidróxido de cobre, equivalente também a aproximadamente 0,67% em peso como  $\text{PO}_4$  e 0,50% em peso como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). O conteúdo do recipiente foi misturado durante 15 minutos a 500 rpm por meio de 5 uma lâmina de dispersão (por exemplo, uma lâmina de dispersão de "desenho E", da Indco, Inc., New Albany, IN). A calda resultante foi peneirada através de um crivo de rede 50 para remover uma quantidade mínima de aglomerados. A calda peneirada foi colocada em um secador atomizador (GEA, Nino, Copenhagen) a 30 mL/minuto. As dimensões aproximadas do secador 10 atomizador eram de 3 pés (0,91 m) de diâmetro por 6 pés (1,83 m) de altura. A temperatura de saída do secador atomizador variava entre 70 e 95°C durante o processo de secagem por atomização. Obteve-se um pó azul com um nível de umidade de 1,0% medido com um balanço de umidade e que possui um valor "b" médio de -8,07 calculado por meio de 3 medidas.

15 Tanto o pó de hidróxido de cobre tratado quanto o pó técnico de hidróxido de cobre não tratado foram submetidos ao teste da água quente tal como descrito no Exemplo Analítico Exemplo 2. Após 5 minutos a 70°C, a calda constituída de hidróxido de cobre não tratado técnico e água já tinha adquirido uma cor verde escuro (ou seja, "b" > 0). Após 30 minutos entre 20 67,9°C e 71,4°C, a calda constituída de hidróxido de cobre tratado e água continuava azul. Após resfriamento, o valor "b" da calda era -5,53.

Tanto o pó de hidróxido de cobre tratado quanto o pó técnico de hidróxido de cobre não tratado foram submetidos ao teste do forno tal como descrito no Exemplo Analítico 1. Os valores médios de "b" foram calculados por 25 meio de 3 medidas. A Tabela 1 mostra os valores médios de "b" para os dois pós de hidróxido de cobre como uma função do tempo no forno.

TABELA 1

EFEITO DO AQUECIMENTO NO FORNO SOBRE O HIDRÓXIDO DE COBRE TRATADO E

NÃO TRATADO

Hidróxido de cobre não tratado		Hidróxido de cobre tratado	
Tempo (dias)	Valor "b"	Tempo (dias)	Valor "b"
0	-8,15	0	-8,07
7	-5,61	6	-7,81
12	-4,02	11	-7,60
18	9,92	17	-7,56
27	9,25	26	-7,36

Como se pode ver na Tabela 1, o hidróxido de cobre (II) tratado pelo presente método de estabilização apresenta apenas uma pequena diminuição da cor azul ao ser tratado no forno a 54°C durante 26 dias. Em 5 compensação, o hidróxido de cobre (II) não tratado degrada rapidamente a 54°C.

EXEMPLO 2

MÉTODO DE TRATAMENTO DO HIDRÓXIDO CÚPRICO COM HIDROGENOFOSFATO DE SÓDIO E FORNO A VÁCUO

Um frasco de vidro de fundo redondo de 1000 mL foi carregado com hidrogenofosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 2,0 g, 14,1 mmol) e depois com água (200 g). O conteúdo do frasco foi agitado com uma barra de agitação magnética até a obtenção de uma solução clara. A seguir, o frasco foi carregado com 156 g de bolo úmido de hidróxido de cobre (aproximadamente 10 36% de água em peso, obtido de uma fábrica por meio de um processo de oxidação do metal de cobre na presença de amônia). (Portanto, a quantidade de fosfato foi de 1,38% em mol em relação ao hidróxido de cobre, equivalente também a aproximadamente 1,3% em peso como  $\text{PO}_4$  e 2,0% em peso como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). O conteúdo foi agitado novamente com uma barra de agitação 15 magnética até a obtenção de uma calda lisa (homogênea). A seguir, o frasco 20 foi fechado e armazenado à temperatura ambiente por dois dias. A calda azul

foi então vertida em uma bandeja de secagem feita de vidro. Uma pequena quantidade de água foi usada para auxiliar na transferência. A bandeja foi colocada em um forno de vácuo aquecido entre 45 e 50°C e mantido a uma pressão reduzida entre 2,4 psia e 4,9 psia (entre 16,7 e 33,6 kPa). Um pequeno fluxo de gás nitrogênio foi passado através do forno durante o tempo de duração do processo de secagem para auxiliar na remoção da água. Depois de aproximadamente 24 horas, a bandeja foi retirada do forno, e o produto foi retirado como um pó de bolo azul claro, seco, com um valor "b" de -11,32. A análise da difração do pó de raios X do pó tratado foi consistente com o hidróxido de cobre.

O pó de hidróxido de cobre tratado foi submetido ao teste da água quente tal como descrito no Exemplo Analítico 2. Após 30 minutos sob uma temperatura de aproximadamente 70°C, a calda constituída pelo hidróxido de cobre tratado e água continuava azul. Após resfriamento, o valor "b" da calda era -4,89.

### EXEMPLO 3

#### MÉTODO DE TRATAMENTO DO HIDRÓXIDO CÚPRICO COM HIDROGENOFOSFATO DE SÓDIO E SECADOR ATOMIZADOR

Um recipiente plástico foi carregado com hidrogenofosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 3,0 g, 21,1 mmol) e depois com água (400 g). O conteúdo do frasco foi misturado com até a obtenção de uma solução clara. A seguir, o recipiente plástico foi carregado pó de hidróxido de cobre disponível comercialmente (grau técnico disponível comercialmente compreendendo cristais de hidróxido de cobre (II) preparados pelo processo que utiliza fosfato, 150 g, 3,59 mol, 50 g cada um para três lotes separados). (Assim, a quantidade de fosfato foi de 1,37% em mol em relação ao hidróxido de cobre, equivalente também a aproximadamente 1,32% em peso como  $\text{PO}_4$  e 1,96% em peso como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). O conteúdo do recipiente foi misturado durante 15 minutos a 500

rpm por meio de uma lâmina de dispersão por exemplo, uma lâmina de dispersão de desenho E", da Indco, Inc., New Albany, IN). A calda resultante foi peneirada através de um crivo de rede 50 para remover uma quantidade mínima de aglomerados. A calda peneirada foi colocada em um secador 5 atomizador (GEA, Nino, Copenhagen) a 30 mL/minuto tal como descrito no Exemplo 1. Foi produzido um pó azul com um valor "b" médio de -10,59 calculado por meio de 3 medidas.

Tanto o pó de hidróxido de cobre tratado quanto o pó técnico de hidróxido de cobre não tratado foram submetidos ao teste da água quente tal 10 como descrito no Exemplo Analítico Exemplo 2. Após 15 minutos a 70°C, a calda constituída de hidróxido de cobre não tratado técnico e água já tinha adquirido uma cor verde escuro (ou seja, "b" > 0). Após 30 minutos a 70°C ou mais, a calda constituída de hidróxido de cobre tratado e água continuava azul. Após resfriamento, o valor "b" da calda era de -9,11 como média das três 15 medidas.

#### FORMULAÇÃO/UTILIDADE

O pó de hidróxido de cobre (II) estabilizado preparado de acordo com o presente método pode ser usado de todas as maneiras que o hidróxido de cobre (II) pode ser utilizado. Devido a sua estabilização, o hidróxido de 20 cobre preparado pelo presente método é particularmente útil como ingrediente ativo em fungicidas e bactericidas. Em produtos fungicidas e bactericidas, o hidróxido de cobre é geralmente utilizado em uma formulação ou composição com um suporte apropriado do ponto de vista agrícola que compreende pelo menos um diluente líquido, um diluente sólido ou um tensoativo. Os 25 ingredientes da formulação ou composição são escolhidos para serem consistentes com as propriedades físicas do hidróxido de cobre (II) e quaisquer outros ingredientes ativos, o modo de aplicação e fatores ambientais tais como tipo de solo, umidade e temperatura. As formulações úteis compreendem

líquidos tais como suspensões ou similares que podem ser eventualmente espessadas em géis. As formulações úteis compreendem ainda sólidos tais como poeiras, pós, grânulos, pellets, comprimidos, filmes (inclusive revestimentos de sementes) e similares que podem ser dispersíveis na água ("molháveis"). A encapsulação pode controlar o prazo de liberação do ingrediente ativo. As formulações atomizáveis pode ser estendidas a meios apropriados e utilizadas em volumes de spray que variam de aproximadamente um a vários litros por hectare. As composições de alta força são basicamente utilizadas como intermediários para outras formulações.

As formulações contêm tipicamente quantidades eficazes de hidróxido de cobre e quaisquer outros ingredientes ativos, diluentes e tensoativos dentro das faixas indicadas a seguir que são adicionados até 100 por cento em peso.

#### PORCENTAGEM EM PESO

	<u>Ingrediente</u> <u>Ativo</u>	<u>Diluente</u>	<u>Tensoativo</u>
Grânulos, Comprimidos e Pós Dispersíveis na Água e Solúveis na água	0,001-90	0-99,999	0-15
Suspensões, Emulsões, Soluções Emulsificáveis (inclusive os Concentrados Emulsificáveis)	1-50	40-99	0-50
Poeiras	1-25	70-99	0-5
Grânulos e pellets	0,001-99	5-99,999	0-15
Composições de Alta Força	90-99	0-10	0-2

Os diluentes sólidos típicos estão descritos em Watkins et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Os diluentes líquidos típicos estão descritos em

Marsden, *Solvents Guide*, 2nd Ed Interscience, Nova York 1950. McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, bem como em Sisely and Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., Nova York, 1964, relaciona os tensoativos e usos recomendados. Todas as formulações podem conter quantidades pequenas de aditivos para reduzir a aglutinação, a corrosão, o crescimento microbíológico, e similares, ou espessantes para aumentar a viscosidade.

Os tensoativos compreendem, por exemplo, os álcoois polietoxilados, os alquilfenóis polietoxilados, os ésteres ácidos graxos de sorbitano polietoxilados, os dialquil sulfosucinatos, os alquil sulfatos, os alquilbenzeno sulfonatos, os organossilicones, os *N,N*-dialquiltauratos, os sulfonatos de linhina, os condensados de naftaleno formaldeído sulfonato, os policarboxilatos, os ésteres de glicerol, os copolímeros em bloco polioxietileno/polioxipropileno, e os alquilpoliglicosídos cujo número de unidades glicose, em relação a um grau de polimerização (D.P.) pode variar de 1 a 3 e unidades alquila que podem variar de C<sub>6</sub> a C<sub>24</sub> (ver *Pure and Applied Chemistry* 72, 1255-1264). Os diluentes sólidos compreendem, por exemplo, argilas tais como a bentonita, a montmorilonita, a atapulgita e o caulim, o amido, o açúcar, a silica, o talco, a terra diatomácea, a uréia, o carbonato de cálcio, o carbonato de sódio e o bicarbonato e o sulfato de sódio. Os diluentes líquidos compreendem, por exemplo, a água, a *N,N*-dimetilformamida, o dimetil sulfóxido, a *N*-alquilpirrolidona, o etileno glicol, o polipropileno glicol, o carbonato de propileno, os ésteres dibásicos, as parafinas, os alquilbenzenos, os alquilnaftaleno, a glicerina, a triacetina, os óleos de oliva, de rícino, de semente de linho, de gergelim, de milho, de tungue, de gergelim, de milho, de amendoim, de sementes de algodão, de soja, de canola e de coco, os ésteres de ácidos graxos, as cetonas tais como a ciclo-hexanona, a 2-heptanona, a

isoforona e o 4-hidróxi-4-metil-2-pantanona, os acetatos tais como o acetato de hexila, o acetato de heptila e o acetato de octila, e os álcoois tais como o metanol, o ciclo-hexanol, o decanol, o álcool benzílico e o tetraidrofurfural álcool.

5 Formulações úteis para a presente invenção podem também conter substâncias bem conhecidas do técnico no assunto como auxiliares de formulações tais como antiespumantes, formadores de filmes e corantes. Os antiespumantes podem incluir líquidos dispersíveis na água que compreendem poliorganossiloxanos tais como Rhodorsil® 416. Os formadores de filme podem  
10 incluir os acetatos de polivinila, os copolímeros de acetato de polivinila, o copolímero de acetato de vinil-polivinilpirrolidona, os álcoois polivinílicos, os copolímeros de álcoois vinílicos e as ceras. Os corantes incluem corantes líquidos dispersíveis na água tais como Pro-lzed® Colorant Red. O técnico no assunto saberá avaliar que não se trata de uma lista não exaustiva de  
15 auxiliares de formulações. Como exemplos de auxiliares de formulação, pode-se citar os que estão relacionados aqui e os que estão relacionados em McCutcheon's 2001, Volume 2: *Functionnal Materials* publicado por MC Publishing Company e a Publicação PCT WO 03/024222.

As poeiras e os pós podem ser preparados por mistura e,  
20 geralmente moagem como em um moinho de martelo ou moinho com jato de ar-gás. As suspensões são geralmente preparadas por moagem úmida, ver, por exemplo, U.S. 3,060,084. Os grânulos e pellets pode ser preparados por pulverização do material ativo sobre suportes granulares preformados ou por técnicas de aglomeração. Ver Browning, "Agglomeration", *Chemical  
25 Engineering*, Dezembro 4, 1967, pp 147-48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4a Ed., Mc-Graw Hill, Nova York, páginas 8-57 e seguintes e WO 91/13546. Os pellets podem ser preparados do modo descrito em U.S. 4,172,714. Os grânulos dispersíveis em água e hidrossolúveis podem ser

preparados de acordo com US 4.144.050, US 3.920.442 e DE 3.245.493. Os comprimidos podem ser preparados do modo ensinado em US 5.180.587, US 5.232.701 e US 5.208.030. Os filmes podem ser preparados do modo ensinado em GB 2.095.558 e US 3.299.566.

5 Para mais informações referentes à arte da formulação, consultar T.S. Woods, "The Formulator's Toolbox – Product Forms for Modern Agriculture" em *Pesticide, Chemistry and Bioscience. The Food-Environnement Challenge*, T. Brooks and T. R. Robert, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 10 Cambridge, 1999, pp. 120-133. Ver também U.S. 3,235,361, Col. 6, linha 6 a Col. 7, linha 19, e os Exemplos 10-41, U.S. 3,309,192, Col. 5, linha 43 até a Col. 7, linha 62 e os Exemplos 8,15,39, 41, 52, 53, 58, 132-140, 162-164, 167 e 169-182; U.S. 2,891,855, Col. 3, linha 66 até Col. 5, linha 17 e Exemplos 1-4; Klingman, *Weed Control Handbook*, 8a Ed., Blackwell Scientific Publications, 15 Oxford, 1989; e *Developments in formulation technology*, PIB Publications, Richmond, UK, 2000.

Nos exemplos a seguir, todas as porcentagens são por peso e todas as formulações são preparadas das maneiras convencionais. O hidróxido de cobre (II) estabilizado se refere ao hidróxido de cobre (II) estabilizado de 20 acordo com o presente método.

#### EXEMPLO A

#### CONCENTRADO DE ALTA FORÇA

hidróxido de cobre estabilizado	98,5%
sílica aerogel	0,5%
sílica fina amorfa sintética	1,0%

#### EXEMPLO B

#### PÓ MOLHÁVEL

hidróxido de cobre estabilizado	65,0%
---------------------------------	-------

dodecilfenol polietileno glicol éter	2,0%
ligninsulfonato de sódio	4,0%
silicoaluminato de sódio	6,0%
montmorilonita (calcinada)	23,0%

EXEMPLO CGRÂNULO

hidróxido de cobre estabilizado	10,0%
grânulos de atapulgita	2,0%
substância pouco volátil, 0,71/0,30	90,0%
mm; crivo N° 25-50 U.S.S.	

EXEMPLO DSUSPENSÃO AQUOSA

hidróxido de cobre estabilizado	25,0%
atapulgita hidratada	3,0%
ligninsulfonato de cálcio bruto	10,0%
di-hidrogenofosfato de sódio	0,5%
água	61,5%

5

EXEMPLO EPELLET ESTABILIZADO

hidróxido de cobre estabilizado	25,0%
sulfato de sódio anidro	10,0%
ligninsulfonato de cálcio bruto	5,0%
alquilnaftalenossulfonato de sódio	1,0%
bentonita de cálcio/magnésio	59,0%

Nas composições fungicidas e bactericidas o presente hidróxido de cobre (II) estabilizado pode também ser misturado com um ou mais inseticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores de crescimento, quimioesterilizadores, semioquímicos, repelentes, atratores,

ferormônios, estimuladores do apetite ou outros compostos ou agentes biologicamente ativos para formar um pesticida com diversos componentes que fornece um espectro ainda mais amplo de proteção agrícola. Exemplos desses protetores agrícolas com os quais os compostos da presente invenção podem ser formulados são: os inseticidas como a abamectina, o acefato, o azinfos-metil, a bifentrina, a buprofezina, o carbofurano, o clorfenapir, o clorpirifos, o clorpirifos-metil, o cifulutrin, o beta-cifulutrin, o cihalotrin, o ambda-cihalotrin, o deltametrin, o diafenturon, o diazinon, o diflubenzuron, o dimetoato, esfenvalerato, o fenoxicarb, o fenpropatrin, o fenvalerato, o fipronil, o flucitrinato, o tau-fluvalinato, o fonofos, o imidacloprid, o indoxacarb, o isofenfos, o malation, o metaldeído, o metamidofos, o metidation, o metomil, o metopreno, o metoxiclor, o monocrotófios, o oxamil, o paration, o metil paration, o permethrin, o forato, a fosalona, o fosmet, o fosfamidon, o pirimicarb, o profenofos, a rotenona, o sulprofos, tebufenozide, o teflutrin, o terbufos, o tetraclorvinfos, o tiocarb, o tralometrin, o triclorfon e o triflumuron; os fungicidas tais como o acibenzolar, o azoxistrobin, o binomial, o blasticidin-S, a mistura de Bordeaux (sulfato de cobre trifásico), o boscalid/nicofen, o bromuconazol, o butiobato, carpropamid (KTU 3616), o captafol, o captano, o carbendazim, o cloroneb, o clorotalonil, o clotrimazol, o oxicloreto de cobre, os sais de cobre, o cimoxanil, o ciproconazol, o ciprodinil (CGA 219417),(S)-3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)4-metilbenzamida (RH 7281), o diclocimet (5-2900), a diclomezina, o dicloran, o difenoconazol,(S)-3,5-diidro-5-metil-2-(metiltio)-5-fenil-3-(fenilamino)-4H-imidazol-4-ona (RP 407213), o dimetomorf, a dimoxistrobina (SSF-I26), o diniconazol, o diniconazol-M, a dodina, o econazol, o edifenfos, o epoxiconazol (BAS 480F), a famoxadona, o fenarimol, o fenbuconazol, a fencaramida (SZX0722), o fenpiclonil, o fenpropidin, o fenpropimorf o acetato de fentina, o hidróxido de fentina, o fluazinam, o fludioxonil, o flumetover (RP A 403397), o fluguinconazol, o

flusilazol, o flutolanil, o flutriafol, o folpet, o fosetyl-alumínio, o furaxil, o furametapir (S-82658), o hexaconazol, o imazalil, a 6-iodo-3-propil-2-propilóxi-4(3H)-quinazolinona, o ipconazol, o iprobenfos, a iprodiona, o isoconazol, o isoprotiolano, o kasugamicin, o kresoxim-metil, o mancozebo, o manebo, o mefenoxam, o mepronil, o metalaxil, o metconazol, a metominostrobin/fenominostrobina (SSF-126), o miconazol, o miclobutanil, o neo-asozin (metanearsonato férreo), o nuarimol, o oxadixil, o penconazol, o pencicuron, a picoxistrobina, o probenazol, o procloraz, o propamocarb, o propiconazol, a piraclostrobina, o pirifeno, o pirimetanil, o procloraz, o pirifeno, o piroquilon, o quinoxifen, a spiroxamina, o enxofre, o tebuconazol, o tetriconazol, o tiabendazol, a tifluzamida, o tiofanato-metil, o thiram, o triadimenol, o triarimol, o triciclam, a trifloxistrobina, a triforina, o triticonazol, o uniconazol, a validamicina e a vinclozolina; os nematocidas tais como os aldoxicarb e os fenamifos; os bactericidas tais como a estreptomicina; os acaricidas tais como o amitraz, o chinometionat, o clorobenzilato, o cihexatin, o dicofol, o dienoclor, o etoxazol, o fenazaquin, óxido de fentubatin, o fenpropatri, o fenpiroximato, o hexitiazox, a propargita, o piridaben e o tebufenpirad; e os agentes biológicos tais como *Bacillus thuringiensis*, delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*, baculovírus, e bactérias entomopatogênicas, vírus e fungos. As razões de peso entre esses diferentes componentes misturados para os compostos da presente invenção situa-se tipicamente entre 100:1 e 1:100, de preferência entre 30:1 e 1:30, e mais preferencialmente entre 10:1 e 1:10, e mais preferencialmente ainda entre 4:1 e 1:4.

Em alguns casos, combinações com outros fungicidas, que possuem um espectro semelhante de controle mas um modo diferente de ação, serão particularmente vantajosas para o gerenciamento da resistência.

O controle das doenças das plantas é geralmente realizado pela

aplicação de uma quantidade eficaz de hidróxido de cobre (II) estabilizado de acordo com o presente método (ou seja, como uma composição formulada), tanto na pré quanto na pós-infecção, de preferência na pré-infecção, na porção da planta a ser protegida tais como raízes, hastes, folhas, frutos, sementes, 5 tubérculos e bulbos, ou ao meio (solo ou areia) no qual as plantas que vão ser protegidas estão se desenvolvendo. Os compostos podem também ser aplicados nas sementes para proteger a semente e os embriões.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para estabilizar hidróxido de cobre (II), caracterizado pelo fato de que compreende as etapas sequenciais de:

5       (a) combinar hidróxido de cobre (II), um *ortho*-fosfato hidrossolúvel e água para formar uma mistura; e

     (b) secar a mistura pela evaporação da água a partir da mistura utilizando um atomizador;

sendo que o hidróxido de cobre (II) é preparado pela oxidação de metal de cobre com oxigênio na presença de amônia.

10       2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa (a), um pó de hidróxido de cobre (II) é adicionado a uma combinação de água e *ortho*-fosfato hidrossolúvel.

15       3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa (a), uma calda de hidróxido de cobre (II) ém água é adicionada a uma combinação de água e *ortho*-fosfato hidrossolúvel.

     4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa (a), hidróxido de cobre (II) é adicionado como um sólido de umidade elevada a uma combinação de água e *ortho*-fosfato hidrossolúvel.

20       5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidróxido de cobre (II) é cristalino.

25       6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a etapa de misturar a mistura seca, da etapa (b), com pelo menos um tensoativo, um diluente líquido ou um diluente sólido, para formar uma composição.

     7. Hidróxido de cobre (II) estabilizado, caracterizado pelo fato de que é preparado pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

30       8. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um hidróxido de cobre (II) estabilizado, preparado pelo método, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, e pelo menos um tensoativo, um diluente sólido ou um diluente líquido.