



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

(21) **PI 1105907-9 A2**



* B R P I 1 1 0 5 9 0 7 A 2 *

(22) **Data de Depósito:** 22/11/2011

(43) **Data da Publicação:** 04/08/2015
(RPI 2326)

(54) Título: SUSPENSÃO AQUOSA DE CÁPSULA CONTENDO HERBICIDA À BASE DE CLOROACETAMIDA E PROTETOR DE HERBICIDA, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA AUMENTAR A SEGURANÇA PARA O MILHO EM APLICAÇÕES DE HERBICIDAS

(51) Int.Cl.: A01N25/32; A01N25/28; A01N37/18; A01N43/76; A01N37/26

(52) CPC: A01N25/32; A01N25/28; A01N37/18; A01N43/76; A01N2300/00; A01N37/26

(30) Prioridade Unionista: 23/11/2010 US 61/416,338

(73) Titular(es): Dow Agrosiences LLC

(72) Inventor(es): Brandon M. Downer, Courtney Gallup, David G. Ouse, Douglas L. Linscott, Eric Scherder, Joey Cobb, Mark Woodruff, Phillip J. Howard, Ricardo Boeker, Samuel M. Ferguson, Scott Ditmarsen, Stephen L. Wilson

(57) Resumo: SUSPENSÃO AQUOSA DE CÁPSULA CONTENDO HERBICIDA À BASE DE CLOROACETAMIDA E PROTETOR DE HERBICIDA, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA AUMENTAR A SEGURANÇA PARA O MILHO EM APLICAÇÕES DE HERBICIDAS. A presente invenção refere-se a suspensões herbicidas aquosas de cápsulas de acetoclor, contendo microcápsulas de tamanho definido, composição de envoltório, e espessura que contém acetoclor e níveis reduzidos de protetor de herbicida. As suspensões herbicidas aquosas de acetoclor em cápsulas proporcionam controle de ervas daninhas e seletividade em milho comercialmente aceitáveis.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"SUSPENSÕES HERBICIDAS DE CÁPSULAS DE ACETOCLOR CONTENDO QUANTIDADES REDUZIDAS DE PROTETOR"**.

5 Este pedido reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório US Série N° 61/416,338, depositado em 23 de novembro de 2010.

Antecedentes

A presente invenção refere-se a herbicidas à base de cloroacetamida tais como, por exemplo, acetoclor, alaclor, butaclor, dimetenamida, metolochlor, S-metolochlor e propaclor, são bastante usados para controlar
10 ervas daninhas em culturas tais como milho, amendoim, batata, soja, canola, beterraba, sorgo em grão (milo), fava e algodão. Dependendo da natureza do herbicida à base de cloroacetamida e da aplicação ou uso pretendido, as composições desses herbicidas também podem incluir um protetor de herbicida ou antídoto.

15 Muitos protetores de herbicida são bastante conhecidos na literatura tais como, por exemplo, diclormid (N,N-dialil dicloroacetamida), 2,2,5-trimetil-3-dicloroacetil-oxazolidina (R-29148) e furilazol (3-(dicloroacetil)-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina). Protetores de herbicida são usados com herbicidas a fim de minimizar ou eliminar qualquer efeito fitotóxico que o herbicida possa ter na planta de cultivo, não diminuindo ao mesmo tempo o nível
20 de atividade herbicida das ervas daninhas alvo. O uso de protetores de herbicida na agricultura moderna já foi descrito, por exemplo, por J. Davies em "Herbicide Safeners – Commercial Products and Tools for Agrochemical Research," em Pesticide Outlook, Fevereiro 2001, págs. 10 – 15, The Royal
25 Society of Chemistry 2001 (DOI: 10,1039/b100799h).

Formulações de microcápsulas de herbicida normalmente são usadas para se conseguir uma liberação controlada do herbicida encapsulado contido no núcleo da cápsula através da parede ou envoltório da cápsula para a área de aplicação. Quando feita de forma apropriada, os resultados
30 são maior longevidade do herbicida encapsulado e disponibilidade prolongada do mesmo para controle das ervas daninhas residuais no solo, através da liberação controlada. A liberação controlada de herbicidas a partir de mi-

crocápsulas também pode, às vezes, proporcionar seletividade melhorada da cultura. Os procedimentos de microencapsulação conhecidos geralmente são adequados para produzir formulações com bom controle de ervas daninhas; no entanto, é possível que se encontre alguma dificuldade na hora de
5 otimizar a taxa de liberação de um dado ingrediente ativo do herbicida, e, opcionalmente, de um protetor de herbicida da microcápsula para obter um controle aceitável de ervas daninhas e ao mesmo tempo minimizar os danos causados à cultura em níveis comercialmente aceitáveis.

Para a tecnologia de microencapsulação atual, um herbicida
10 contido no núcleo de uma microcápsula é tipicamente liberado, pelo menos em parte, por difusão molecular através do envoltório. A modificação da espessura do envoltório para aumentar ou diminuir a taxa de liberação do herbicida pode representar um desafio. Envoltórios finos podem ser sensíveis ao rompimento mecânico prematuro durante o armazenamento, manipulação ou aplicação por pulverização no campo, o que pode resultar em liberação
15 prematura do herbicida. Entretanto, se a espessura do envoltório for aumentada demais, a bioeficácia pode cair rapidamente para um nível de desempenho marginal porque a liberação do herbicida é retardada ou lenta demais. Existe também um limite prático para a espessura da parede que
20 pode ser atingido por polimerização interfacial já que o polímero precipita, a reação passa a ter a difusão controlada e portanto fica muito lenta.

Sumário

A invenção descreve suspensões aquosas de cápsulas de acetoclor contendo níveis reduzidos de protetores de herbicida. As suspensões
25 aquosas de cápsulas de acetoclor contendo níveis reduzidos de protetores de herbicida incluem uma microcápsula contendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 200 g/L a cerca de 700 g/L. A microcápsula inclui um envoltório de poliureia insolúvel em água, o envoltório de poliureia insolúvel em água sendo preparado por uma reação de policondensação
30 interfacial entre um monômero de diamina solúvel em água e um monômero de poli-isocianato solúvel em óleo na qual a proporção molar de grupos amina para isocianato é menor que 1,1, o envoltório tem uma espessura maior

que cerca de 50 nm e menor que cerca de 150 nm, e o tamanho de partícula médio varia de cerca de 2 mm a cerca de 15 mm, e um núcleo líquido interno, o núcleo líquido interno tendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 200 gramas por litro (g/L) a cerca de 550 g/L de acetoclor e de cerca de 0 g/L a cerca de 50 g/L de um protetor de herbicida, onde a proporção em peso do acetoclor para o protetor de herbicida é maior que cerca de 10, onde a proporção em peso do núcleo líquido interno para o envoltório de poliureia insolúvel em água varia de cerca de 6 a cerca de 30. As suspensões aquosas de cápsulas de acetoclor contendo níveis reduzidos de protetores de herbicida também incluem uma fase aquosa contínua compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 250 g/L a cerca de 750 g/L de água; e pelo menos um de um emulsificante e um tensoativo dispersante compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 1 g/L a cerca de 100 g/L. As suspensões aquosas de cápsulas de acetoclor podem opcionalmente incluir um ou mais ingredientes de formulação inertes. Um método para melhorar a segurança para o milho em aplicações de herbicidas spray contendo acetoclor inclui o uso destas suspensões aquosas de cápsulas de acetoclor.

Adicionalmente, métodos para preparar uma suspensão aquosa de microcápsulas contendo acetoclor e uma quantidade reduzida de um protetor de herbicida também estão descritos. Os métodos incluem combinar água e ingredientes solúveis em água ou dispersíveis em água com um tensoativo dispersante ou emulsificante solúvel em óleo, acetoclor, o protetor de herbicida, e um monômero de poli-isocianato e formar uma emulsão de óleo em água por homogeneização de alto cisalhamento da combinação até ser obtido o tamanho desejado de gota de óleo em emulsão; e formar um envoltório de cápsula de poliureia por adição de um monômero de diamina solúvel em água à emulsão de óleo em água para dar a suspensão aquosa de microcápsulas.

30 Descrição Detalhada

Novas composições aquosas incluindo acetoclor microencapsulado e quantidades reduzidas de um protetor de herbicida com desempenho

biológico melhorado e métodos para a preparação de tais composições estão descritos. Tais composições proporcionam segurança de cultura inesperada e surpreendente e controle de ervas daninhas equivalente ou melhor quando comparadas com as composições de acetoclor e protetor de herbicida microencapsuladas conhecidas. Adicionalmente, estas composições são úteis para o controle seletivo de ervas daninhas em aplicações tanto pré-emergentes quanto pós-emergentes ao milho.

Em geral, as composições encapsuladas do herbicida acetoclor contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção são preparadas por contanto de uma fase contínua aquosa contendo um monômero de diamina com uma fase oleosa descontínua contendo acetoclor, um protetor de herbicida, e um monômero de poli-isocianato. Um envoltório de poliureia é formado em uma reação de polimerização entre o monômero de diamina e o monômero de poli-isocianato na interface óleo/água da mistura óleo-água previamente emulsificada (emulsão de óleo em água) formando assim uma microcápsula com um núcleo líquido contendo acetoclor e a quantidade reduzida do protetor de herbicida.

As variáveis composicionais e processuais que podem ser controladas para alterar as dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção incluem, por exemplo, a proporção molar de grupos amina para grupos isocianato, a composição do envoltório, a proporção em peso do material de núcleo para o material de envoltório, a composição do material núcleo, o tamanho de partícula médio das microcápsulas, as condições de processamento tais como cisalhamento e tempo de misturação, e combinações das mesmas. As dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção, quando comparadas a composições e métodos conhecidos, causam menos danos às culturas quando usadas em aplicações pré-emergentes e pós-emergentes em milho sendo simultaneamente obtido controle comercialmente aceitável de ervas daninhas. Esta segurança melhorada para a cultura é obtida mesmo quando se usam quantidades

menores que as tradicionais de um protetor de herbicida nos núcleos líquidos das microcápsulas nas dispersões aquosas descritas nesta invenção.

O envoltório das microcápsulas das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção de preferência incluem um polímero de poliureia formado pela reação entre um monômero de amina solúvel em água tendo dois grupos amino por molécula e pelo menos um monômero de poli-isocianato solúvel em óleo tendo dois ou mais grupos isocianato por moléculas por métodos que geralmente são conhecidos pelos especialistas na técnica. A liberação do material de núcleo contendo o herbicida acetoclor e o protetor de herbicida da microcápsula preparada da maneira descrita nesta invenção geralmente é controlada por características físicas das microcápsulas tais como, por exemplo, a composição do envoltório da microcápsula, a espessura do envoltório, a proporção em peso do núcleo líquido para o envoltório, e o tamanho das microcápsulas.

As dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção podem ser preparadas por encapsulação do material de núcleo líquido em um envoltório de poliureia formado pela reação de um monômero de diamina solúvel em água e pelo menos um monômero de poli-isocianato solúvel em óleo em um meio de reação em concentrações tais que o meio de reação compreende menos de 1,1 equivalente molar de grupos amina em relação aos grupos isocianato. Alternativamente, a concentração molar de grupos amina do monômero de diamina e a concentração molar de grupos isocianato do pelo menos um monômero de poli-isocianato (isto é, um isocianato, uma mistura de dois isocianatos, uma mistura de três isocianatos etc.) no meio de reação é tal que a proporção da concentração de equivalentes molares de amina para a concentração de equivalentes molares de isocianato é menor que 1,1. Como um exemplo adicional, a proporção da concentração de equivalentes molares de amina para a concentração de equivalentes molares de isocianato pode ser menor ou igual a 1,0.

A parede de cápsula de poliureia das microcápsulas descritas

nesta invenção podem ser formadas por uma policondensação interfacial entre pelo menos um monômero solúvel em óleo selecionado do grupo que consiste em poli-isocianatos e pelo menos um monômero de amina solúvel em água selecionado do grupo que consiste em diaminas. Exemplos de monômeros de poli-isocianato incluem polimetileno polifenilisocianatos tais como PAPI[®] 27 (marca registrada da The Dow Chemical Company; Midland, MI). Exemplos de monômeros de diamina solúveis em água incluem, porém sem limitação, etilenodiamina, propilenodiamina, isopropilenodiamina, entre outros. Um exemplo específicos de componentes úteis em uma policondensação interfacial para formar uma parede de cápsula inclui PAPI[®] 27 e etilenodiamina. As microcápsulas das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção têm um tamanho médio de cerca de 2 micrômetros (mm) a cerca de 15 mm. Adicionalmente, as microcápsulas das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção podem ter um tamanho médio de 2 mm a 15 mm, de 3 mm a 12 mm, 4 mm a 10 mm, ou 5 mm a 8 mm.

A liberação do material de núcleo contendo o herbicida acetoclor e o protetor de herbicida das microcápsulas preparadas da maneira descrita nesta invenção é controlada principalmente pela espessura do envoltório de cápsula e pela proporção em peso do material de núcleo líquido para o material de envoltório de cápsula. As cápsulas descritas nesta invenção têm uma espessura de envoltório de cerca de 50 nanômetros (nm) a cerca de 150 nm. Adicionalmente, as cápsulas descritas nesta invenção podem ter uma espessura de envoltório de 50 nm a 150 nm, 60 nm a 140 nm, 70 nm a 130 nm, 80 nm a 120 nm, 90 nm a 115 nm, cerca de 50 nm a cerca de 80 nm, cerca de 50 nm a 80 nm, cerca de 50 nm a 70 nm, ou cerca de 50 nm a 60 nm. Cápsulas com uma espessura de envoltório menor que cerca de 50 nm podem liberar o material de núcleo rápido demais levando a um potencial aumentado para que ocorram danos à cultura e um controle reduzido das ervas daninhas residuais ou elas podem ser suscetíveis à decomposição

mecânica durante as operações de armazenamento e manipulação. Cápsulas com uma espessura de envoltório maior que cerca de 150 nm podem liberar o material de núcleo lento demais resultando em controle reduzido das ervas daninhas. A proporção em peso do núcleo líquido para o envoltório de cápsula para as microcápsulas descritas nesta invenção varia de 5
cerca de 6 a cerca de 30, de preferência de cerca de 6 a cerca de 20. Alternativamente, a proporção em peso do núcleo líquido para o envoltório de cápsula para as microcápsulas descritas nesta invenção varia de 6 a 30, 6 a 25, 6 a 20, 6 a 15, 6 a 10.

10 O acetoclor usado nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção compreende, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas, de cerca de 200 g/L a cerca de 550 g/L, de preferência de cerca de 300 g/L a cerca de 500 g/L. Alternativamente, o acetoclor pode
15 ser usado nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção pode incluir, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas, de 200 g/L a 550 g/L, 250 g/L a 500 g/L, 300 g/L a 500g/L, 300 g/L a 450 g/L, ou 350 g/L a 450 g/L. A microcápsula das dispersões aquosas do herbicida
20 acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção compreende, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas, de cerca de 200 g/L a cerca de 700 g/L, de preferência de cerca de 300 g/L a cerca de 650 g/L. Alternativamente, a microcápsula das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado
25 contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção pode incluir, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas, de 200 g/L a 700 g/L, 250 g/L a 650 g/L, 300 g/L a 650 g/L, 350 g/L a 600 g/L, 350 g/L a 550 g/L, 400 g/L a 550 g/L, ou 400 g/L a 500 g/L.

30 O protetor de herbicida adequado para uso com as dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção pode ser selecionado, porém sem limitação, dentre benoxacor, cloquintocet, cyometrinil,

ciprossulfamida, diclormid, dicyclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen, jjeaowan, jjecaoxi, mefenpyr, mefenato, anidrido naftálico e oxabetrinil, e misturas e derivados dos mesmos. Protetores de herbicida preferidos incluem diclormid, furilazol e benoxacor.

5 O protetor de herbicida, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas descritas nesta invenção, compreende de cerca de 0 g/L a cerca de 50 g/L. Alternativamente, o protetor de herbicida, com respeito à suspensão aquosa de cápsulas descritas nesta invenção, pode incluir de cerca de 0 g/L a 50 g/L, 5 g/L a 50 g/L, 5 g/L a 45 g/L, 10 g/L a 45 g/L, 10 g/L a 50 g/L, 10 g/L a 40 g/L, 15 g/L a 40 g/L, 15 g/L a 45 g/L, 15 g/L a 50 g/L, 20 g/L a 40 g/L, 20 g/L a 45 g/L, ou 20 g/L a 50 g/L. Observe que o limite inferior de 0 g/L é usado intencionalmente para abranger uma suspensão aquosa de cápsulas como aquela descrita nesta invenção que não protetor ou substancialmente nenhum protetor, situação esta que é útil em algumas culturas.

15 O protetor de herbicida contido na microcápsula descrita nesta invenção pode ser usado em quantidades que geralmente são bastante reduzidas em comparação com aquela de produtos comumente usados e ainda proporção segurança equivalente ou melhorada à cultura. Os fatores que afetam a quantidade de protetor usada nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção incluem, porém sem limitação, a escolha do protetor, a cultura e as ervas daninhas a serem tratadas e os parâmetros usados para desenhar e preparar a cápsula, incluindo a composição química do envoltório, e seu impacto nas taxas de liberação dos materiais de núcleo descritos nesta invenção. A quantidade de protetor de herbicida contida na microcápsula descrita nesta invenção normalmente é expressa como a proporção em peso em relação ao herbicida na microcápsula. Para a microcápsula descrita nesta invenção, a proporção em peso de acetoclor para o protetor de herbicida é maior que cerca de 10 para 1. Alternativamente, a proporção em peso de acetoclor para o protetor de herbicida nas microcápsulas descritas nesta invenção pode ser maior que 10 para 1, maior que 11 para 1, maior que cerca de 12 para 1, maior que 12 para 1, maior

que 13 para 1, maior que 14 para 1, maior que 16 para 1, maior que 18 para 1, ou maior que 20 para 1. Em alguns casos, e dependendo dos fatores e usos descritos nesta invenção, uma microcápsula pode não conter protetor de herbicida e pode ser usada para controlar seletivamente as ervas daninhas em culturas tais como, por exemplo, milho. As suspensões herbicidas aquosas em microcápsulas descritas nesta invenção oferecem segurança melhorada para a cultura quando usadas em aplicações spray pré-emergentes ou pós-emergentes para controlar ervas daninhas.

O núcleo líquido das microcápsulas descritas nesta invenção podem opcionalmente incluir um diluente. O diluente pode incluir um ou mais solventes orgânicos imiscíveis em água que servem para diluir os outros componentes do núcleo líquido ou alterar as propriedades de solubilidade do núcleo líquido. Por exemplo, o diluente pode ajudar a dissolver os componentes do núcleo, tais como o ingrediente ativo herbicida ou o protetor de herbicida, que não são líquidos ou que não são facilmente escoáveis nas temperaturas que são adequadas para fazer e usar a microcápsula. O uso de um diluente também pode aumentar ou diminuir as taxas de liberação do ingrediente ativo e do protetor da microcápsula. Os diluentes úteis são compatíveis com o núcleo e o envoltório da microcápsula e com as condições de processamento usadas para fazer a microcápsula. Os solventes orgânicos adequados úteis com as dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção são compatíveis com as microcápsulas de poliureia e com as condições e métodos usados para preparar as microcápsulas de poliureia e podem incluir, porém sem limitação, uma ou mais de frações de petróleo ou hidrocarbonetos tais como óleo mineral, querosene, óleos parafínicos, frações mistas de naftaleno e alquil naftaleno, solventes aromáticos, particularmente benzenos alquil-substituídos tais como xileno ou frações de propilbenzeno, entre outros; dialquil amidas de ácidos carboxílicos, particularmente as dimetil amidas de ácidos graxos tais como a dimetil amida de ácido caprílico, entre outras; óleos vegetais ou de sementes tais como óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de oliva, óleo de rícino,

óleo de semente de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de linhaça, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açúcar, óleo de gergelim, óleo de tungue, entre outros; ésteres dos óleos vegetais e de sementes acima; hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados tais como 1,1,1-tricloroetano e clorobenzeno; cetonas tais como isoforona e trimetilciclo-hexanona (di-hidroisoforona); e ésteres de acetato de C₄-C₁₀ álcoois tais como acetato de hexila, ou de heptila, entre outros.

A fase aquosa contínua das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção inclui água como o meio de reação para a reação de policondensação usada para formar as microcápsulas e como o solvente aquoso no qual as microcápsulas são suspensas ou dispersadas e, opcionalmente, outros ingredientes solúveis em água ou dispersíveis em água. A fase aquosa compreende, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 250 g/L a cerca de 750 g/L, de preferência de cerca de 300 g/L a cerca de 600 g/L de água. Alternativamente a fase aquosa, com respeito à suspensão em cápsula, inclui de 250 g/L a 750 g/L, 250 g/L a 700 g/L, 250 g/L a 650 g/L, 250 g/L a 600 g/L, 300 a 700 g/L, 300 g/L a 650 g/L, 300 g/L a 600 g/L, 350 g/L a 700 g/L, 350 g/L a 650 g/L, 350 g/L a 600 g/L, 350 g/L a 550 g/L, 350 g/L a 500 g/L, 400 g/L a 650 g/L, 400 g/L a 600 g/L, ou 400 g/L a 550 g/L.

A emulsão de óleo em água é de preferência formada por adição da fase oleosa contendo o monômero de poli-isocianato, acetoclor e o protetor de herbicida, se algum protetor for usado, à fase aquosa contínua à qual um ou mais tensoativos emulsificantes e dispersantes foram adicionados. Os tensoativos servem para facilitar a formação e a estabilização da emulsão de óleo em água a partir da qual a microcápsula descrita nesta invenção é formada. O tamanho das gotas de óleo formadas na emulsão de óleo em água sofre a influência de inúmeros fatores que incluem a escolha do tensoativo e o tempo e a taxa de misturação com cisalhamento empregados. O tamanho das gotas de óleo formadas na emulsão de óleo em água determina o tamanho das microcápsulas formadas na química subsequente

de microencapsulação de poliureia.

Os tensoativos incluídos nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção ajudam no processo de formação da emulsão de óleo em água antes da adição de poliamina, assim como também ajudam a melhorar a estabilidade física (por exemplo, para impedir a aglomeração) das microcápsulas depois de formadas. Os tensoativos úteis nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção podem incluir um ou mais de um agente emulsificante e de um agente dispersante tais como sais de alquil sulfatos, tais como lauril sulfato de sódio; sais de alquilarilsulfonato, tais como dodecilbenzenossulfonato de cálcio; alquilfenol alcoxilatos, tais como nonilfenol-C₁₈ etoxilato; alcoxilatos de álcoois alifáticos, tais como tridecil álcool-C₁₆ etoxilato; sabões, tais como estearato de sódio; sais de alquilnaftaleno-sulfonato, tais como dibutilnaftalenossulfonato de sódio; dialcil ésteres de sais de sulfossuccinato, tais como di(2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio; ésteres de sorbitol, tais como oleato de sorbitol; aminas quaternárias, tais como cloreto de lauril trimetilamônio; polietileno glicol ésteres de ácidos graxos, tais como estearato de polietileno glicol; copolímeros em blocos de óxido de etileno e óxido de propileno; sais de mono e dialcil fosfato ésteres; lignossulfonatos de sódio; condensados de formaldeído de naftaleno sulfonato de sódio; tristirilfenol etoxilato fosfato ésteres; e tensoativos poliméricos, tais como poli(vinil álcool), poliacrilatos, e tensoativos 'em forma de favo' contendo 'esqueletos' hidrofóbos e um grande número de cadeias de óxido de etileno formando o 'alvéolo' do 'favo'. Uma mistura de tensoativos usada nesta invenção e denominada de "mistura de tensoativos A" é uma mistura de tensoativos aniônicos e não iônicos que contém dodecilbenzenossulfonato de cálcio, um copolímero em blocos de EO-PO iniciado com isobutanol e um solvente do tipo hidrocarboneto de petróleo.

Os tensoativos úteis nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de

herbicida descritas nesta invenção incluem pelo menos um de um emulsificante e um tensoativo dispersante compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 1 g/L a cerca de 100 g/L. Alternativamente, os tensoativos úteis nas dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado incluindo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção incluem pelo menos um de um emulsificante e um tensoativo dispersante incluindo, com respeito à suspensão em cápsula, de 1 g/L a 100 g/L, 5 g/L a 100 g/L, 5 g/L a 90 g/L, 5 g/L a 80 g/L, 5 g/L a 70 g/L, 5 g/L a 50 g/L, 10 g/L a 100 g/L, 10 g/L a 90 g/L, 10 g/L a 80 g/L, 10 g/L a 70 g/L, 10 g/L a 50 g/L, 15 g/L a 95 g/L, 15 g/L a 85 g/L, 15 g/L a 75 g/L, 15 g/L a 65 g/L, 15 g/L a 50 g/L, 20 g/L a 90 g/L, 20 g/L a 80 g/L, 20 g/L a 70 g/L, 20 g/L a 50 g/L, 30 g/L a 90 g/L, 30 g/L a 80 g/L, 30 g/L a 70 g/L, 30 g/L a 50 g/L, ou 40 g/L a 60 g/L.

A composição descrita nesta invenção pode opcionalmente incluir um ou mais ingredientes inertes tais como, porém sem limitação, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, agentes antimicrobianos, agentes compatibilizantes, inibidores de corrosão, agentes dispersantes, corantes, agentes emulsificantes, depressores do ponto de congelamento, agentes neutralizantes e tampões, odorizantes, auxiliares de penetração, agentes sequestrantes, agentes de espalhamento, estabilizantes, agentes aderentes, auxiliares de suspensão, agentes espessantes e similares..

Em um procedimento típico para preparar as composições descritas nesta invenção, a fase aquosa é preparada por misturação de água com os ingredientes solúveis em água ou dispersíveis em água que incluem, porém sem limitação, tensoativos dispersantes ou emulsificantes solúveis em água ou dispersíveis em água e, opcionalmente, outros ingredientes inertes tais como agentes umectantes, agentes antiespumantes etc. A fase oleosa é preparada por misturação de tensoativos dispersantes ou emulsificantes solúveis em óleo ou dispersíveis em óleo com ingredientes miscíveis ou solúveis em óleo, que incluem, porém sem limitação, acetoclor, o protetor de herbicida, se algum protetor for usado, e o monômero de poli-isocianato. Uma emulsão é preparada pela lenta adição da fase oleosa à fase aquosa

com homogeneização com alto cisalhamento até ser atingido o tamanho de gota de emulsão desejado (2 -15 μm). O envoltório de cápsula de poliureia é então formado por adição do monômero de diamina solúvel em água à emulsão com agitação moderada para fornecer a suspensão de microcápsulas com um tamanho de cápsula médio de cerca de 2 μm a cerca de 15 μm . Ingredientes de formulação inertes adicionais tais como, porém sem limitação, espessantes, agentes anticongelantes e biocidas podem ser adicionados a suspensão de microcápsulas recém-preparada para fornecer as composições descritas nesta invenção.

10 Um exemplo de uma suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor descrita nesta invenção contendo quantidades reduzidas do protetor de herbicida diclormid compreende:

a) uma microcápsula tendo um envoltório de poliureia insolúvel em água preparado por uma reação de policondensação interfacial entre o monômero de etilenodiamina e o monômero PAPI[®] 27 em que

15 (i) a proporção molar de grupos amina para isocianato é menor que 1,1,

(ii) o envoltório tem uma espessura maior que cerca de 50 nanômetros (nm) e menor que cerca de 150 nm,

20 (iii) a microcápsula tem um tamanho de partícula médio de cerca de 2 micrômetros (μm) a cerca de 10 μm ,

(iv) a microcápsula contém um núcleo líquido interno compreendido de, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 300 g/L a cerca de 500 g/L de acetoclor e de cerca de 0 g/L a cerca de 50 g/L do protetor de herbicida diclormid, onde a proporção em peso do acetoclor para o diclormid é maior que cerca de 10, e

25 (v) a proporção em peso do núcleo líquido para o envoltório de poliureia varia de cerca de 6 a cerca de 20, compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 300 g/L a cerca de 650 g/L;

30 b) uma fase aquosa contínua compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 300 g/L a cerca de 650 g/L de água; e

c) pelo menos um de um emulsificante e um tensoativo disper-

sante juntos compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 1 g/L a cerca de 100 g/L da mistura de tensoativos A e Kraftspere 25M.

Um outro aspecto das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção refere-se a um método para melhorar a segurança para o milho em aplicações de herbicidas spray contendo acetoclor que compreende encapsular o acetoclor e o protetor de herbicida em um envoltório de poliureia insolúvel em água preparado por uma reação de policondensação interfacial entre um monômero de diamina solúvel em água e um monômero de poli-isocianato solúvel em óleo em que (i) a proporção molar de grupos amina para isocianato é menor que 1,1, (ii) o envoltório tendo uma espessura maior que cerca de 50 nanômetros (nm) e menor que cerca de 150 nm, (iii) o tamanho de partícula médio da microcápsula varia de cerca de 2 micrômetros (mm) a cerca de 15 mm, e (iv) a proporção em peso do líquido core contendo o acetoclor e o protetor de herbicida para o envoltório de poliureia varia de cerca de 6 a cerca de 30.

Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um método para preparar a suspensão aquosa de microcápsulas contendo acetoclor e a quantidade reduzida do protetor de herbicida, o método compreendendo:

a) combinar água e ingredientes solúveis em água ou dispersíveis em água com um tensoativo dispersante ou emulsificante solúvel em óleo, acetoclor, o protetor de herbicida, e um monômero de poli-isocianato e formar uma emulsão de óleo em água por homogeneização de alto cisalhamento da combinação até ser obtido o tamanho desejado de gota de óleo em emulsão; e

b) formar um envoltório de cápsula de poliureia por adição de um monômero de diamina solúvel em água à emulsão de óleo em água para dar a suspensão aquosa de microcápsulas; e

c) opcionalmente adicionar quaisquer ingredientes de formulação inertes opcionais à suspensão de microcápsulas.

O método acima para preparar a suspensão aquosa de micro-

cápsulas das dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descrita nesta invenção pode ser operado em modo intermitente ou contínuo pelo especialista na técnica.

5 Além do acetoclor, outros herbicidas à base de cloroacetamida adequados para uso com as dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção podem ser escolhidos dentre alaclor, butaclor, butenaclor, delaclor, diethatyl, dimetaclor, dimetenamida, dimetenamida-P, mefenacet, metazoclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prinaclor, terbuclor, teniclor e xilaclor, misturas dos mesmos e estereoisômeros dos mesmos.

15 As suspensões herbicidas aquosas de cápsulas descritas nesta invenção podem ser opcionalmente diluídas em uma mistura spray aquosa para aplicação agrícola tal como para o controle seletivo de ervas daninhas em milho. Tais composições são tipicamente diluídas com um carreador inerte, tal como água, antes da aplicação. As composições diluídas, que normalmente são aplicadas às ervas daninhas, ao local das ervas daninhas ou ao local onde as ervas daninhas podem eventualmente emergir, geralmente contêm cerca de 0,0001 a cerca de 1 por cento em peso de ingrediente ativo e de preferência contêm cerca de 0,001 a cerca de 0,05 por cento em peso de ingrediente ativo. Alternativamente, as composições diluídas podem conter 0,0001 a 1 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,001 a 0,05 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,0001 a 0,5 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,01 a 0,5 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,1 a 0,5 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,0001 a 0,25 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,001 a 0,25 por cento em peso de ingrediente ativo, 0,01 a 0,25 por cento em peso de ingrediente ativo, ou 0,1 a 0,25 por cento em peso de ingrediente ativo. As presentes composições podem ser aplicadas às ervas daninhas ou ao local das mesmas pelo uso de pulverizadores terrestres ou aéreos, além de água para irrigação e por outros meios convencionais conhecidos pelos especialistas na técnica.

As composições herbicidas descritas nesta invenção podem ser aplicadas junto com um ou mais outros herbicidas para controlar uma variedade mais ampla de vegetação indesejável. Quando usadas junto com outros herbicidas, as composições ora reivindicadas podem ser formuladas com o outro herbicida ou herbicidas como concentrados pré-misturados, misturadas em tanque com o outro herbicida ou herbicidas para aplicação spray ou aplicados em sequência com o outro herbicida ou herbicidas em aplicações spray separadas.

Herbicidas adequados para uso junto com as composições descritas nesta invenção podem ser selecionados, porém sem limitação, dentre atrazina, benfuresato, bentazona, butafenacil, clomazona, clopiralid, cianazina, dicamba, diflufenzopir, diuron, EPTC, florasulam, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-pentila, fluroxypir, foramsulfuron, fumiclorac, glufosinato, glufosinato de amônio, halosulfuron, isoxaflutole, pyroxasulfone, linuron, mesotriona, metosulam, metribuzin, nicosulfuron, oxifluorfen, pendimetalina, primisulfuron, prosulfuron, rimsulfuron, simazina, sulcotrion, terbutilazina, tifensulfuron e tifensulfuron-metila.

Um exemplo de uma suspensão aquosa de cápsulas descrita nesta invenção usada junto com os herbicidas adequados descritos nesta invenção compreende uma suspensão de cápsulas contendo uma mistura de acetoclor e o protetor de herbicida diclormid no núcleo líquido da cápsula e uma dispersão aquosa de atrazina na fase aquosa contínua. Tais concentrados herbicidas pré-misturados aquosos podem ser diluídos de 1 a 2000 vezes em água no ponto de uso dependendo das práticas agrícolas e usados em aplicações spray pré-emergentes e pós-emergentes para o controle de ervas daninhas em culturas. Este concentrado herbicida também pode conter o protetor de herbicida furilazol no lugar de diclormid.

Um outro exemplo adequado de uma suspensão aquosa de cápsulas descrita nesta invenção usada junto com os outros herbicidas descritos nesta invenção compreende uma suspensão de cápsulas contendo uma mistura de acetoclor e o protetor de herbicida diclormid no núcleo líquido da cápsula, e uma dispersão aquosa de flumetsulam e uma solução a-

quosa de sal de etanolamina de clopiralid na fase aquosa contínua. Tais concentrados herbicidas pré-misturados aquosos podem ser diluídos de 1 a 2000 vezes em água no ponto de uso dependendo das práticas agrícolas e usados em aplicações spray pré-emergentes e pós-emergentes para o controle de ervas daninhas em culturas. Este concentrado herbicida também pode conter o protetor de herbicida furilazol no lugar de diclormid.

Geralmente é desejável incorporar um ou mais agentes tensoativos nas misturas de tanque ou nos concentrados pré-misturados aquosos formados com as composições descritas nesta invenção usadas junto com os outros herbicidas também descritos nesta invenção. Tais agentes tensoativos são vantajosamente empregados tanto em composições sólidas quanto em composições líquidas, especialmente aquelas destinadas a serem diluídas com um carreador antes da aplicação. Os agentes tensoativos podem ser de natureza aniônica, catiônica ou não iônica e podem ser empregados como agentes emulsificantes, agentes umectantes, agentes suspensores, ou com outras finalidades. Tensoativos convencionalmente usados na técnica de formulação e que também podem ser usados nas presentes formulações estão descritos, *inter alia*, em "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 e em "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical publishing Co., New York, 1980-81. Agentes tensoativos típicos incluem sais de alquil sulfatos, tais como lauril sulfato de dietanolamônio; sais de alquilarilsulfonato, tais como dodecilbenzenossulfonato de cálcio; produtos de adição alquilfenol-alquilenos, tais como nonilfenol-C₁₈ etoxilato; produtos de adição álcool-óxido de alquilenos, tais como tridecil álcool-C₁₆ etoxilato; sabões, tais como estearato de sódio; sais de alquilnaftaleno-sulfonato, tais como dibutilnaftaleno-sulfonato de sódio; ésteres dialquílicos de sais de sulfossuccinato, tais como di(2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio; ésteres de sorbitol, tais como oleato de sorbitol; aminas quaternárias, tais como cloreto de lauril trimetilamônio; polietileno glicol ésteres de ácidos graxos, tais como estearato de polietileno glicol; copolímeros em blocos de óxido de etileno e óxido de propileno; sais de mono e dialquil fosfato ésteres; óleos vegetais tais como óleo de soja,

óleo de semente de colza, óleo de oliva, óleo de rícino, óleo de semente de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de linhaça, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de tungue, entre outros; e ésteres dos óleos vegetais acima.

5 Além das composições e usos descritos acima, as dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção também abrangem o uso destas composições aquosas de cápsulas de herbicida em
10 agentes antiespumantes, agentes antimicrobianos, agentes compatibilizantes, inibidores de corrosão, agentes dispersantes, corantes, agentes emulsificantes, depressores do ponto de congelamento, agentes neutralizantes e tampões, odorizantes, auxiliares de penetração, agentes sequestrantes, agentes de espalhamento, estabilizantes, agentes aderentes, auxiliares de
15 suspensão, agentes espessantes, entre outros. As composições também podem conter outros componentes compatíveis, por exemplo, outros herbicidas, reguladores do crescimento de plantas, fungicidas, inseticidas, entre outros, e podem ser formuladas com fertilizantes líquidos.

As composições aquosas de cápsulas de herbicida descritas
20 nesta invenção podem ser adicionalmente empregadas para controlar vegetação indesejada em muitas culturas que podem ser tornadas tolerantes ou resistentes às mesmas ou a outros herbicidas por manipulação genética ou por mutação e seleção. Os compostos herbicidas descritos nesta invenção podem, ainda, ser usados junto com glifosato, glufosinato, dicamba, imidazolinonas ou 2,4-D em culturas tolerantes ao glifosato, tolerantes ao glufosinato, tolerantes ao dicamba, tolerantes à imidazolinona ou tolerantes ao 2,4-D. De preferência os compostos descritos nesta invenção são usados em
25 combinação com herbicidas que são seletivos para a cultura sendo tratada e que complementam o espectro de ervas daninhas controladas por esses compostos à taxa de aplicação empregada. Além disso, os compostos descritos nesta invenção geralmente são aplicados com outros herbicidas complementares ao mesmo tempo, seja como uma formulação combinada ou
30

como uma mistura de tanque. Da mesma forma, os compostos herbicidas descritos nesta invenção podem ser usados junto com inibidores da acetolactato sintase em culturas tolerantes aos inibidores da acetolactato sintase.

Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção.

5 Exemplo 1: Preparação da Formulação A

Uma fase orgânica composta de 1763 g de acetoclor técnico, 146,9 g de diclormid técnico, e 90,0 g de PAPI[®] 27 (Dow Chemical; Midland, MI) foi emulsificada em uma fase aquosa composta de 100,0 g de Kraftsp[®] 25M (Mead Westvaco; Richmond, VA), 20,0 g de mistura de tensoativos A, 5,0 g de Proxel[®] GXL (Arch Chemicals; Smyrna, GA), 10,0 g de Avicel[®] CL 611 (FMC Biopolymers; Filadélfia, PA), 1,20 g de Kelzan[®] S (CPKelco; Atlanta, GA), e 1864 g de água desionizada usando um homogeneizador Silverson (Silverson; Cincinnati, OH) equipado com uma coluna de emulsão padrão. A velocidade do homogeneizador foi aumentada gradualmente até o tamanho de partícula volumétrico médio chegar em cerca de 8 mm (atingido a cerca de 5000 rpm) medido usando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern; Westborough, MA). O envoltório de cápsula de poliureia foi então formado por adição de 216,1 g de solução aquosa de etilenodiamina a 10% (Aldrich; St. Louis, MO) com agitação moderada. Finalmente 262,2 g de água desionizada foram adicionados para dar uma formulação de suspensão de cápsula de acetoclor a 400 g/L (densidade calculada = 1,064 g/mL, 95,5% pureza técnica). O tamanho de partícula volumétrico médio final resultante foi de 7,9 mm medido usando o analisador Mastersizer 2000.

25 Exemplo 2: Preparação da Formulação B

Uma fase orgânica composta de 1736 g de acetoclor técnico, 144,6 g de diclormid técnico, e 119,7 g de PAPI[®] 27 foi emulsificada em uma fase aquosa composta de 100,0 g de Kraftsp[®] 25M, 20,0 g de mistura de tensoativos A, 5,0 g de Proxel[®] GXL, 10,0 g de Avicel[®] CL 611 (FMC Biopolymers; Filadélfia, PA), 1,20 g de Kelzan[®] S, e 1864 g de água desionizada usando um homogeneizador Silverson equipado com uma coluna de emulsão padrão. A velocidade do homogeneizador foi aumentada gradual-

mente até o tamanho de partícula volumétrico médio chegar em cerca de 8 mm (atingido a cerca de 5000 rpm) medido usando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Malvern Mastersizer 2000 Malvern Mastersizer 2000. O envoltório de cápsula de poliureia foi então formado por
 5 adição de 287,3 g de solução aquosa de etilenodiamina a 10% com agitação moderada. Finalmente 127,7 g de água desionizada foram adicionados para dar uma formulação de suspensão de cápsula de acetoclor a 400 g/L (densidade calculada = 1,065 g/mL, 95,5% pureza técnica). O tamanho de partícula volumétrico médio final resultante foi de 8,2 mm medido usando o ana-
 10 lisador Mastersizer 2000.

Cálculos para determinar a espessura do envoltório das microcápsulas para as formulações A & B

O cálculo das quantidades de componentes de envoltório de cápsula necessárias para obter uma espessura de envoltório alvo foi basea-
 15 do na fórmula geométrica referente ao volume de uma esfera para seu raio. Se presumida uma morfologia núcleo-envoltório, com o núcleo composto de componentes insolúveis em água e não formadores de envoltório (herbicida e protetor de herbicida) e o envoltório composto de materiais polimerizáveis (monômeros solúveis em óleo e em água), então a equação (1) se aplica,
 20 relacionando a proporção do volume do núcleo (V_C) e o volume do núcleo, mais o volume do envoltório (V_S) aos seus respectivos raios, onde r_S é o raio da cápsula incluindo o envoltório e l_S é a espessura do envoltório.

$$\frac{V_c + V_s}{V_c} = \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

Resolvendo a equação (1) para o volume do envoltório encontramos:

$$V_s = V_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

25 Substituindo seus respectivos volumes ($m_s / d_s = V_s$ e $m_c / d_c = V_c$, onde o subscrito s ou c refere-se ao envoltório ou núcleo, respectivamente) pelas massas (m_i) e densidades (d_i) e resolvendo para a massa do

envoltório encontramos:

$$m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

Para simplificar o cálculo e usar diretamente os respectivos pesos dos componentes do núcleo e do envoltório da cápsula a aproximação de que a relação das densidades d_s/d_c é aproximadamente igual a um foi feita resultando na equação (4).

$$m_s \approx m_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

Fazendo as substituições $m_c = m_o - m_{OSM}$, $m_s = m_o + (f_{WSM/OSM})m_{OSM} - m_c$, e $f_{WSM/OSM} = m_{WSM} / m_{OSM}$ (a proporção de monômero solúvel em água para monômero solúvel em óleo), onde m_o é a massa total dos componentes oleosos (herbicida, protetor de herbicida e monômero solúvel em óleo), m_{OSM} é a massa do monômero solúvel em óleo, e m_{WSM} é a massa do monômero solúvel em água, e resolvendo para m_{OSM} obtemos:

$$m_{OSM} = \frac{m_o \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3} \quad (5)$$

Nos Exemplos 1 e 2, o monômero solúvel em água foi usado em uma base equivalente a 1,07:1 em relação ao monômero solúvel em óleo para todas as preparações de suspensão de cápsulas.

15

Exemplo 3: Avaliação em estufa dos danos causados ao milho decorrentes de aplicações pré-emergentes

Várias das suspensões aquosas de microcápsula contendo acetoclor descritas nesta invenção foram testadas em estufa em aplicações spray pré-emergentes de herbicida quanto a sua seletividade para milho. Os tratamentos foram aplicados com um pulverizador de esteira ("track sprayer") produzido pela Allen Machine Works (Midland, MI). O pulverizador utili-

20

zava um bico de pulverização 8002E, uma pressão de pulverização de 262 kiloPascals (kPa) e uma velocidade de 3,54 quilômetros por hora (kph) (2,2 milhas por hora (mph)) para distribuir 187 litros por hectare (L/Ha). A altura do bico foi de 46 centímetros (cm) acima dos vasos. Foi usado um solo mineral: cascalho (proporção 80:20) na estufa, que apresentou a seguinte análise: areia, limo, e argila de 36, 42, e 23%, respectivamente, e foi classificado como um barro com um pH de 7,9, 2,4% de matéria orgânica e uma capacidade trocadora de cátions (CEC) de 10,4 meq / 100g. O material de planta foi cultivado em uma estufa com as temperaturas diurna e noturna ajustadas em 26 a 28°C. A luz natural foi complementada com lâmpadas suspensas de halogeneto de metal de 1000 watt com uma iluminação média de 500 microEinsteins por metro quadrado por segundo ($\text{mE m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de radiação ativa fotossintética (PAR). A duração do dia era de 16 horas. O material de planta foi regado durante todo o período da experiência com água doce urbana limpa. A contagem das plantas ("plant stand") foi feita no 7° e 14° dias depois da aplicação dependendo do tempo necessário para germinação de cada espécie. Avaliações visuais dos danos em percentagem foram feitas em uma escala de 0 a 100% em comparação com as plantas de controle não tratadas (onde 0 é igual a sem danos e 100 é igual à morte completa da planta).

As composições à base do herbicida acetoclor usadas para os tratamentos spray pré-emergentes 1 - 6 na Tabela 1 são suspensões de cápsulas de dispersões aquosas do herbicida acetoclor microencapsulado contendo quantidades reduzidas de protetores de herbicida descritas nesta invenção, ao passo que as composições à base do herbicida acetoclor usadas para os tratamentos 7a-c na Tabela 1 estão mostrados a título comparativo. As composições usadas para os tratamentos 1 - 4 e 7a na Tabela 1 foram preparadas de maneira similar à Formulação A e à Formulação B (descritas nos Exemplos 1 e 2) com modificação dos parâmetros experimentais usados para formar as várias cápsulas de maneira bastante conhecida pelos especialistas na técnica.

A percentagem de danos causados ao milho foi determinada pa-

ra cada uma dos tratamentos com acetoclor mostrados na Tabela 1. Todos os tratamentos inventivos (tratamentos 1 – 6) mostraram menos danos causados ao milho do que os tratamentos comparativos (tratamentos 7a-c). Os tratamentos comparativos incluíram uma composição de acetoclor/diclorimid encapsulados onde a espessura do envoltório era de 10 nm (Tratamento 5 7a), o produto comercial acetoclor/diclorimid microencapsulados conhecido como herbicida Topnotch[®] (Tratamento 7b) e uma formulação de concentrado emulsificável (EC) típica de acetoclor sem protetor (Tratamento 7c).

Tabela 1: Estudo em estufa dos danos causados ao milho decorrentes de aplicações spray pré-emergentes de suspensões de cápsulas de acetoclor da presente invenção contendo quantidades reduzidas do protetor diclorimid

	Descrição do tratamento	Taxa de uso do acetoclor (g ai/ha)	Proporção em peso do herbicida para o protetor	Dimensão da cápsula (tamanho/espessura do envoltório)	Proporção em peso núcleo/envoltório de poliureia	lesões no milho (%)
1	Acetoclor encapsulado	2688	sem protetor	3 µm / 50 nm	9.3:1	3,5
2	Acetoclor/diclorimid encapsulados; Acetoclor encapsulado	2688	12 a 1	3 µm / 50 nm	9.3:1	1,3
3	Acetoclor encapsulado	2688	sem protetor	8 µm / 50 nm	24.8:1	12,5
4	Acetoclor/diclorimid encapsulados; Acetoclor encapsulado	2688	12 a 1	8 µm / 50 nm	26.0:1	7,5
5	Formulação A	2520	12 a 1	8 µm / 75 nm	17.1:1	1,3
6	Formulação B	2520	12 a 1	8 µm / 100 nm	12.7:1	1,8
7a	Acetoclor/diclorimid encapsulados	2688	12 a 1	8 µm / 100 nm	132.5:1	41,3
7b	Herbicida Topnotch®	2688	12 a 1	8 µm / 10 nm	11.4:1	13,8
7c	Acetoclor EC	2688	sem protetor	8 µm / 112 nm	na	30

O herbicida Topnotch® (Dow AgroSciences LLC; Indianapolis, IN) é uma suspensão de microcápsula aquosa contendo 383 g ai/L de acetoclor e 64 g/L de diclorimid com um envoltório de microcápsula de poliureia preparado pela policondensação interfacial de uma mistura de polimetileno polifenilisocianato e tolieno di-isocianato sem o uso de monômero de diamina; na = não aplicável.

Exemplo 4: Avaliação em campo de suspensões de acetoclor encapsuladas aplicadas ao milho

As suspensões de microcápsulas aquosas contendo acetoclor descritas nesta invenção foram avaliadas em experiências de campo para determinar sua eficácia em ervas daninhas e na seletividade para o milho. Milho foi plantado no local de cada experiência utilizando um híbrido comercial disponível apropriado para aquela geografia e condições locais de crescimento. Imediatamente após o plantio, os tratamentos pré-emergência foram aplicados por difusão à superfície do solo. Subsequente à emergência da cultura, quando o milho atingiu o estágio V2-V3 de crescimento (2-3 colares de folha visíveis), tratamentos pós-emergência foram aplicados por difusão por cima de cada cultura. Os tratamentos com herbicidas foram aplicados às taxas de 1/2X, 1X, ou 2X de acordo com as taxas recomendadas no rótulo do produto, que variavam com o tipo de solo. A Tabela 2 lista as taxas de aplicação do herbicida para os vários tipos de solo nas experiências. As avaliações da tolerância das culturas a todos os tratamentos, expressas como uma estimativa visual percentual de inibição do crescimento, clorose, necrose, e danos totais em relação aos lotes não tratados, foram conduzidas aproximadamente 3, 7, 14, e 28 dias depois das aplicações pós-emergência. Avaliações da eficácia de todos os tratamentos, por espécie de erva daninha presente e expressas como uma estimativa visual percentual de controle em relação aos lotes não tratados, foram conduzidas aproximadamente 14, 28, 42, e 56 dias depois das aplicações pós-emergência.

Tabela 2: Taxas de Aplicação de Herbicida por Tipo de Solo

1x taxas por tipo do solo

<u>Textura do solo*</u>	<u>1x taxas (g ai/ha)</u>	
	<u>Teor de matéria orgânica no solo</u>	
	<u>Menor que 3%</u>	<u>3% ou mais</u>
<u>Grossa</u>		
Keystone	3381 (2,3 qts/ac)	3675 (2,5 qts/ac)
formulação A	1932	2100
formulação B	1932	2100
Aatrex L	1288	1400
Degree Xtra	3280 (2,9 qts/ac)	3280 (2,7 qts/ac)

Média

Keystone	3822 (2,6 qts/ac)	3969 (2,7 qts/ac)
formulação A	2184	2268
formulação B	2184	2268
Aatrex L	1456	1512
Degree Xtra	3733 (3,3 qts/ac)	3733 (3,3 qts/ac)

 fina

Keystone	4116 (2,8 qts/ac)	4410 (3,0 qts/ac)
formulação A	2352	2520
formulação B	2352	2520
Aatrex L	1568	1680
Degree Xtra	3903 (3,45 qts/ac)	3903 (3,45 qts/ac)

* Classes de textura de solo: Grossa = Areia, areia barrenta, marga arenosa; Média = barro, lodo, marga lodosa; Fina = marga arenosa lodosa, marga argilosa arenosa, argila arenosa, argila lodosa, marga argilosa, argila.

Notas Adicionais para a Tabela 2:

1 qt/ac Keystone = 1,3125 lb ai/ac = 0,75 lb ai/ac acetoclor + 0,5625 lb ai/ac atrazina

1 qt/ac Keystone = 1470 g ai/ha = 840 g ai/ha acetoclor + 630 g ai/ha atrazina

Keystone: a proporção acetoclor:atrazina é 1,3333:1

Formulação 1 ou Formulação 2 + Aatrex L: a proporção acetoclor:atrazina é 1,50:1

1 qt/ac Degree Xtra = 1,01 lb ai/ac = 1131,2 g ai/ha

- As Tabelas 3 e 4 contêm dados de eficácia contra ervas daninhas para aplicações pré-emergentes e pós-emergentes, respectivamente, de 2 composições da presente invenção (Formulação A e Formulação B) e dos produtos herbicidas comerciais Keystone[®] e Degree Xtra[®] para 3 espécies de ervas daninhas comumente encontradas no milho. As Tabelas 5 e 6 contêm dados de danos ao milho para aplicações pré-emergentes e pós-emergentes, respectivamente, de 2 composições da presente invenção (Formulação A e Formulação B) e dos produtos herbicidas comerciais Keystone[®] e Degree Xtra[®]. O herbicida Keystone[®] (Dow AgroSciences LLC; Indianapolis, IN) é uma suspoemulsão contendo 360 g ai/ L de acetoclor, 60 g/L

do protetor diclormid e 264 g ai/ L de atrazina. O herbicida Degree Xtra[®] (Monsanto; Creve Coeur, MO) é uma suspensão aquosa em microcápsula contendo 324 g ai/L de acetoclor encapsulado e o protetor furilazol, e uma dispersão de 161 g ai/L de atrazina.

- 5 Tabela 3: Controle de Ervas Daninhas Resultante da Aplicação Spray Pré-emergente de Misturas de Tanque Contendo (1) Suspensões de Cápsulas de Acetoclor Contendo Protetor e (2) uma Suspensão Aquosa de Atrazina

Tratamento		Taxa	% danos visuais à planta ¹		
Número	Descrição		ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone [®]	1/2X	53	100	66
2	Formulação A + atrazina ²	1/2X	43	100	75
3	Formulação B + atrazina ²	1/2X	49	100	74
4	Keystone [®]	1X	69	100	88
5	Formulação A + atrazina ²	1X	65	100	
6	Formulação B + atrazina ²	1X	79	100	90
7	Degree Xtra [®]	1X	55	100	20

- ¹ Os tratamentos em ABUTH (juta-da-china) e SETFA (rabo-de-raposa-gigante) foram avaliados 54 dias depois da aplicação do herbicida; os tratamentos em PANDI (capim-massai de outono) foram avaliados 39 dias depois da aplicação do herbicida; ² atrazina apresentada como Aatrex[®] L (Syngenta).
- 10

- Tabela 4: Controle de Ervas Daninhas Resultante da Aplicação Spray Pós-emergente de Misturas de Tanque Contendo (1) Suspensões de Cápsulas de Acetoclor Contendo Protetor e (2) uma Suspensão Aquosa de Atrazina
- 15

Tratamento		Taxa	% danos visuais à planta ¹		
Número	Descrição		ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone [®]	1/2X	53	48	36
2	Formulação A + atrazina ²	1/2X	53	58	28
3	Formulação B + atrazina ²	1/2X	55	60	44
4	Keystone [®]	1X	48	45	28
5	Formulação A + atrazina ²	1X	86	78	55
6	Formulação B + atrazina ²	1X	84	79	56
7	Degree Xtra [®]	1X	55	55	25

- ¹ Os tratamentos em ABUTH (juta-da-china) e SETFA (rabo-de-raposa-

gigante) foram avaliados 29 dias depois da aplicação do herbicida; os tratamentos em PANDI (capim-massai de outono) foram avaliados 28 dias depois da aplicação do herbicida; ²atrazina apresentada como Aatrex[®] L (Syngenta).

- 5 Tabela 5: Danos ao Milho Resultantes da Aplicação Spray Pré-emergente de Misturas de Tanque Contendo (1) Suspensões de Cápsulas de Acetoclor Contendo Protetor e (2) uma Suspensão Aquosa de Atrazina

Tratamento		Danos médios ao milho ¹		
Número	Descrição	Taxa	% visual	reproduções
1	Keystone [®]	1X	3	24
2	Formulação A + atrazina ²	1X	1	20
3	Formulação B + atrazina ²	1X	1	24
4	Keystone [®]	2X	4	24
5	Formulação A + atrazina ²	2X	3	24
6	Formulação B + atrazina ²	2X	1	24
7	Degree Xtra [®]	1X	0	24

¹Avaliado 14-30 dias após o tratamento; ²atrazina apresentada como Aatrex[®] L (Syngenta; Wilmington, DE).

- 10 Tabela 6: Danos ao Milho Resultantes da Aplicação Spray Pós-emergente de Misturas de Tanque Contendo (1) Suspensões de Cápsulas de Acetoclor Contendo Protetor e (2) uma Suspensão Aquosa de Atrazina

Tratamento		Danos médios ao milho ¹		
Número	Descrição	Taxa	% visual	reproduções
1	Keystone [®]	1X	3	24
2	Formulação A + atrazina ²	1X	1	24
3	Formulação B + atrazina ²	1X	1	24
4	Keystone [®]	2X	18	24
5	Formulação A + atrazina ²	2X	2	22
6	Formulação B + atrazina ²	2X	2	24
7	Degree Xtra [®]	1X	1	24

¹Avaliado 2-4 dias após o tratamento; ²atrazina apresentada como Aatrex[®] L (Syngenta).

- 15 A presente invenção não tem seu escopo limitado às modalidades descritas neste relatório que são ilustrativas de alguns aspectos da in-

venção e todas as modalidades que sejam funcionalmente equivalentes se enquadram no escopo desta invenção. Várias modificações das composições e métodos além daqueles apresentados e descritos nesta invenção tornar-se-ão aparentes para os especialistas na técnica e se enquadram no

5 escopo das reivindicações anexas. Além disso, embora apenas certas combinações representativas dos componentes das composições e das etapas do método descritos neste relatório tenham sido discutidos de forma específica nas modalidades acima, outras combinações dos componentes das composições e das etapas do método tornar-se-ão aparentes para os espe-

10 cialistas na técnica e também se enquadram no escopo das reivindicações anexas. Assim sendo uma combinação de componentes ou etapas do método podem ter sido explicitamente mencionados neste relatório; entretanto, outras combinações de componentes e etapas do método também estão incluídos, ainda que não explicitamente descritos. O termo "compreenden-

15 do" e suas variações usado neste relatório é usado como sinônimo do termo "incluindo" e suas variações e são termos abertos, não limitativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor contendo níveis reduzidos de protetor de herbicida compreendendo:

5 a) uma microcápsula compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 200 g/L a cerca de 700 g/L, a microcápsula compreendendo:

10 i) um envoltório de poliureia insolúvel em água, o envoltório de poliureia insolúvel em água sendo preparado por uma reação de policondensação interfacial entre um monômero de diamina solúvel em água e um monômero de poli-isocianato solúvel em óleo na qual a proporção molar de grupos amina para isocianato é menor que 1,1, o envoltório tem uma espessura maior que cerca de 50 nm e menor que cerca de 150 nm, e o tamanho de partícula médio varia de cerca de 2 μ m a cerca de 15 μ m, e

15 ii) um núcleo líquido interno, o núcleo líquido interno tendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 200 gramas por litro (g/L) a cerca de 550 g/L de acetoclor e de cerca de 0 g/L a cerca de 50 g/L de um protetor de herbicida, em que a proporção em peso do acetoclor para o protetor de herbicida é maior que cerca de 10, em que a proporção em peso do núcleo líquido interno para o envoltório de poliureia insolúvel em
20 água varia de cerca de 6 a cerca de 30;

b) uma fase aquosa contínua compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 250 g/L a cerca de 750 g/L de água; e

25 c) pelo menos um de um emulsificante e um tensoativo dispersante compreendendo, com respeito à suspensão em cápsula, de cerca de 1 g/L a cerca de 100 g/L.

2. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que o protetor de herbicida é benoxacor, cloquintocet, ciometrinil, ciprossulfamida, diclormid, diciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen, jiecaowan, jiecaoxi, mefenpir, mefenato, anidrido naftálico, oxabetrinil, ou misturas ou derivados dos
30 mesmos.

3. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com

a reivindicação 1, em que o protetor de herbicida é diclormid.

4. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que o monômero de poli-isocianato solúvel em óleo é um polimetileno polifenilisocianato.

5 5. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que o monômero de diamina solúvel em água é etileno diamina, propilenodiamina ou isopropilenodiamina.

6. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que o monômero de poli-isocianato é um polimetileno polifenilisocianato e o monômero de diamina solúvel em água é etileno di-
10 mina.

7. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo dispersante é uma mistura de dodecilbenzenossulfonato de cálcio, um copolímero em blocos de EO-PO iniciado com isobutanol, e um solvente do tipo hidrocarboneto de petróleo.
15

8. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 1, em que a suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor inclui ainda um herbicida adicional.

9. Suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor de acordo com a reivindicação 8, em que o herbicida adicional é atrazina, benfuresato, bentazona, butafenacila, clomazona, clopiralid, cianazina, dicamba, 2,4-ácido diclorofenoxiacético, diflufenzopir, diuron, EPTC, florasulam, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-pentila, fluroxipir, foramsulfuron, fomiclorac, glifosato, glufosinato, glufosinato de amônio, halosulfuron, imidazolinonas, isoxaflutol, piroxasulfona, linuron, mesotriona, metosulam, metribuzina, nicosulfuron, oxifluorfen, pendimetalina, primisulfuron, prosulfuron, rimsulfuron, simazina, sulcotrion, terbutilazina, tifensulfuron, tifensulfuron-metila, ou misturas dos mesmos.
20
25

10. Método para aumentar a segurança para o milho em aplicações de herbicidas spray contendo acetoclor que compreende usar a suspensão aquosa de cápsulas de acetoclor como definida na reivindicação 1.
30

11. Método para preparar uma suspensão aquosa de microcáp-

sulas contendo acetoclor e uma quantidade reduzida de um protetor de herbicida, o método compreendendo:

a) combinar água e ingredientes solúveis em água ou dispersíveis em água com um tensoativo dispersante ou emulsificante solúvel em óleo, acetoclor, o protetor de herbicida, e um monômero de poli-isocianato e formar uma emulsão de óleo em água por homogeneização de alto cisalhamento da combinação até ser obtido o tamanho desejado de gota de óleo em emulsão; e

b) formar um envoltório de cápsula de poliureia por adição de um monômero de diamina solúvel em água à emulsão de óleo em água para dar a suspensão aquosa de microcápsulas.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o protetor de herbicida é benoxacor, cloquintocet, ciometrinil, diclormid, diciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen, jiecaowan, jiecaoxi, mefenpir, mefenato, oxabetrinil, ou misturas ou derivados dos mesmos.

13. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o protetor de herbicida é diclormid.

14. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o protetor de herbicida é furilazol.

15. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o monômero de poli-isocianato é um polimetileno polifenilisocianato.

16. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o monômero de diamina solúvel em água é etileno diamina, propilenodiamina ou isopropilenodiamina.

17. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o monômero de poli-isocianato é um polimetileno polifenilisocianato e o monômero de diamina solúvel em água é etileno diamina.

18. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o tensoativo dispersante é uma mistura de dodecilbenzenossulfonato de cálcio, um copolímero em blocos de EO-PO iniciado com isobutanol, e um solvente do tipo hidrocarboneto de petróleo.

19. Método de acordo com a reivindicação 11, compreendendo ainda adicionar um herbicida adicional à suspensão aquosa de cápsulas.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, em que o herbicida adicional é atrazina, benfuresato, bentazona, butafenacila, clomazona, clopiralid, cianazina, dicamba, 2,4-ácido diclorofenoxiacético, diflufenzopir, diuron, EPTC, florasulam, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-pentila, fluroxipir, foramsulfuron, fomiclorac, glifosato, glufosinato, glufosinato de amônio, halosulfuron, imidazolinonas, isoxaflutole, pyroxasulfona, linuron, mesotriona, metosulam, metribuzina, nicosulfuron, oxyfluorfen, pendimetalina, primisulfuron, prosulfuron, rimsulfuron, simazina, sulcotrion, terbutilazina, tifensulfuron, tifensulfuron-metila, ou misturas dos mesmos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"SUSPENSÕES HERBICIDAS DE CÁPSULAS DE ACETOCLOR CONTENDO QUANTIDADES REDUZIDAS DE PROTETOR"**.

5 A presente invenção refere-se a suspensões herbicidas aquosas de cápsulas de acetoclor, contendo microcápsulas de tamanho definido, composição de envoltório, e espessura que contém acetoclor e níveis reduzidos de protetor de herbicida. As suspensões herbicidas aquosas de acetoclor em cápsulas proporcionam controle de ervas daninhas e seletividade em milho comercialmente aceitáveis.