



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

(11) PI 0610719-2 B1

(22) Data do Depósito: 13/04/2006

(45) Data de Concessão: 24/11/2015
(RPI 2342)



(54) Título: PREPARAÇÃO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA, E, USO DE PREPARAÇÕES

(51) Int.Cl.: A01N 25/10; A01N 25/14; A01N 43/653; A01N 47/38; A01N 47/24; C08F 228/02

(52) CPC: A01N 25/10; A01N 25/14; A01N 43/653; A01N 47/38; A01N 47/24; C08F 228/02

(30) Prioridade Unionista: 18/04/2005 DE 10 2005 017 800.6

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): SEBASTIAN KOLTZENBURG, PETER DOMBO, GÜNTER OETTER, CHRISTIAN KRÜGER, WOLFGANG SCHROF, MATTHIAS BRATZ

“PREPARAÇÃO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA, E, USO DE PREPARAÇÕES”

A invenção refere-se a preparações, em particular a preparações para proteção de plantas, que compreende pelo menos um fungicida, em particular epoxiconazol e pelo menos um outro composto ativo.

Para a aplicação na proteção de plantas e na proteção de materiais, é desejável formular compostos fungicidamente ativos na forma de preparações que podem ser facilmente diluídas com água até a baixa concentração desejada para a aplicação. Além dos concentrados em emulsão que contêm solvente (ECs) em que o composto ativo, juntamente com os tensoativos, é dissolvido ou suspenso em um solvente orgânico ou em um óleo que é geralmente imiscível com água, pode ser feita menção a concentrados em suspensão (SCs) em que o composto ativo está presente na forma de uma suspensão finamente dividida juntamente com tensoativos. Também são conhecidos pós dispersíveis em água (WP) e suspoemulsões (SEs) que têm pelo menos uma primeira fase de composto ativo sólido e pelo menos uma outra fase orgânica líquida que esteja emulsificada / suspensa em uma fase aquosa.

Em princípio, os ECs têm a desvantagem de que eles compreendem quantidades relativamente grandes de solventes orgânicos que, por um lado, aumenta os custos de produção e acarreta riscos adicionais durante a armazenagem e a manipulação. Os concentrados em suspensão por seu lado compreendem, em contraste com os ECs, somente pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis, entretanto, eles têm a desvantagem de uma menor estabilidade em armazenagem, em particular quando os compostos ativos, tal como no caso de epoxiconazol, tendem a se cristalizar. As suspoemulsões, por sua vez, têm, além de um teor de solventes orgânicos inflamáveis voláteis que não pode ser desconsiderado, a desvantagem de que estes sistemas complexos em multifase são

termodinamicamente estáveis, de modo que, por um lado, a estabilidade em armazenagem é freqüentemente insatisfatória e pode ser, ou é, uma floculação descontrolada e a formação de um precipitado de componentes orgânicos por diluição com água.

5 Uma outra desvantagem de preparações de composto ativo que possam ser diluídos em água convencionada é tal como SC, EC e SE é o fato de que as partículas de composto ativo ou as gotículas de composto ativo suspensas e emulsificadas, respectivamente, na fase aquosa depois da diluição das preparações com água têm um tamanho de partícula relativamente grande
10 que é geralmente de diversos μm . No entanto, é desejável que, depois da diluição da formulação com água até a concentração desejada para aplicação, o composto ativo está presente na preparação de aquosa resultante em uma forma que é finamente distribuída como possível para garantir, por um lado, a distribuição uniforme na formulação e assim uma melhor manipulação e
15 propriedades de dosagem e, ao mesmo tempo, para aumentar a biodisponibilidade do composto ativo na formulação. Neste caso, são visadas as formulações em que a fase heterogênea tem tamanhos médios de partícula menores do que 500 nm.

 Os fungicidas de Conazol são compostos orgânicos ativos que
20 têm um grupo imidazol ou triazol cuja ação fungicida é, como é sabido, baseado na inibição da biossíntese de ergosterol e que são portanto ativos contra alguns fungos prejudiciais a plantas do grupo dos Ascomycetes, Basidiomycetes e Deuteromycetes. Epoxiconazol (nome comum para o *rel*-1-
 [[(2*R*,3*S*)-3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorofenil) oxiranil] metil]-1*H*-1,2,4-triazol),
25 por exemplo, é um composto ativo descoberto mais recentemente do grupo dos fungicidas azóis.

 Para ampliar o seu espectro de atividade e para aumentar a sua atividade fungicida, os fungicidas de conazol são freqüentemente formulados juntamente com outros compostos ativos. Isto pode resultar em problemas, em

particular se o outro composto ativo tiver apenas uma baixa solubilidade em água.

A WO 03/055944 descreve o uso de copolímeros baseados no ácido acrilamidometilpropanossulfônico (AMPS) como inibidor de cristalização em concentrados em suspensão aquosa para a proteção de plantas.

O pedido de patente anterior PCT/EP 04/011797 divulga formulações de composto ativo que compreendem pelo menos um composto ativo e pelo menos um copolímero aleatório que pode ser obtido por polimerização com radical livre de ácidos sulfônicos com ésteres ou amidas de ácido acrílico ou de ácido metacrílico.

Conseqüentemente, é um objetivo da presente invenção fornecer preparações de fungicida de conazol e, em particular, de epoxiconazol que sejam dispersíveis em água ou possam ser facilmente diluídos com a ocorrência de separações indesejáveis. A preparação devia compreender as menores quantidades possíveis de solventes orgânicos e também garantir que o composto ativo seja finamente distribuído na fase aquosa pela diluição. Também é desejável a alta estabilidade durante armazenagem.

Este objetivo é alcançado por uma preparação que, além de pelo menos um fungicida conazol (composto ativo 1), compreende pelo menos um outro agente para proteção de plantas 2 que tenha uma solubilidade em água a 20°C menor do que 20 g/l e pelo menos um copolímero CP construído de monômeros etilenicamente insaturados M, em que os monômeros M que constituem o copolímero CP compreendem

α) pelo menos um monômero M1 monoetilenicamente insaturado que tenha pelo menos um grupo ácido sulfônico e

β) pelo menos um monômero M2 neutro monoetilenicamente insaturado,

em que a razão de composto ativo 1 para pelo menos um outro agente para proteção de plantas 2 esteja na faixa de desde 1:10 até 10:1.

Conseqüentemente, a invenção refere-se a preparações que compreendem uma mistura de pelo menos dois agentes de proteção de plantas
5 em que

a) pelo menos um composto ativo é selecionado do grupo que consiste dos conazóis (composto ativo 1) e

b) pelo menos um outro agente de proteção de plantas (composto ativo 2) tem uma solubilidade em água a 20°C menor do que 20
10 g/l,

compreende além disso

c) pelo menos um copolímero CP construído de monômeros M, etilenicamente insaturados, em que os monômeros M compreendem

α) pelo menos um monômero M1 monoetilenicamente insaturado que tenha pelo menos um grupo ácido sulfônico e
15

β) pelo menos um monômero M2,

em que a razão de composto ativo 1 para pelo menos um outro agente para proteção de plantas 2 esteja na faixa de desde 1:10 até 10:1.

Em uma maneira vantajosa, as preparações de acordo com a
20 invenção são adequadas para a estabilização de misturas de pelo menos um fungicida conazol, em particular epoxiconazol e o composto ativo 2 na fase aquosa sem nenhum solvente orgânico sendo necessário. Em contraste com as suspoemulsões descritas na técnica anterior, a diluição das preparações de acordo com a invenção com água fornece formulações aquosas em que o
25 epoxiconazol e pelo menos um outro composto ativo 2 estão presentes em forma dispersa finamente dividida ou até mesmo molecularmente na fase aquosa contínua. Supõe-se que os compostos ativos formem agregados com os copolímeros CP na fase aquosa. Estes agregados geralmente têm tamanhos médios de partícula menores do que 500 nm, em particular menores do que

400 nm, especialmente menores do que 300 nm e muito especialmente menores do que 200 nm. Por diluição da preparação de acordo com a invenção, há muito poucas, se houver, heterogeneidades e instabilidades como um resultado de coagulação, cristalização, floculação ou sedimentação. Além disso, presumivelmente em virtude da divisão extremamente fina dos compostos ativos na forma de aplicação aquosa, correspondente ao diâmetro da partícula aparente muito pequeno dos agregados de composto ativo, a atividade do compostos ativos é aumentada comparada às formulações convencionais de fungicidas de azol e em particular de epoxiconazol.

Os tamanhos de partícula citados são tamanhos de partícula médios em peso que podem ser determinados por difusão dinâmica da luz. A pessoa perita na técnica está familiarizada com os métodos para se conseguir isto, por exemplo, de H. Wiese em D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen* [Aqueous polymer dispersions], Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, p. 40ff e literatura aqui citada e também H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interf. Ce.* 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 704 ou H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6429.

Como o composto ativo 1, a preparação de acordo com a invenção compreende pelo menos um fungicida conazol (ver http://www.hclrss.demon.co.uk/class_fungicidas.html). Como é sabido os fungicidas de conazol incluem certos compostos de imidazol, tais como climbazol, clotrimazol, imazalil, oxpoconazol, procloraz e triflumizol e também certos compostos de triazol, tais como azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, quinconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triticonazol, triadimefona, triadimenol e uniconazol. O composto ativo 1 é em particular um dos compostos de triazol

mencionados antes, especialmente ciproconazol, epoxiconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol e triticonazol. Em uma modalidade particularmente preferida, o composto ativo 1 é epoxiconazol. Em uma outra
 5 modalidade particularmente preferida, o composto ativo 1 é metconazol.

Além disso, as preparações de composto ativo de acordo com a invenção compreendem pelo menos um, por exemplo, 1 ou 2, outros compostos ativos 2 que têm uma solubilidade em água a 20°C menor do que 20 g/l, em particular menor do que 10 g/l e especialmente menor do que 5 g/l.
 10 Os compostos ativos 2 são em particular compostos fungicidamente ativos. No entanto, em princípio, eles podem também ser compostos ativos diferentes de fungicidas, por exemplo, inseticidas, acaricidas, herbicidas, nematocidas ou reguladores de crescimento. O que é essencial é que o composto ativo 1 e o composto ativo 2 são diferentes, que pelo menos um dos compostos ativos é
 15 um fungicida conazol e que o outro composto ativo tem uma solubilidade em água a 20°C menor do que 20 g/l. Os compostos ativos 2 adequados são conhecidos da pessoa perita na técnica, ver, por exemplo, <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

Em uma modalidade preferida da invenção, o composto ativo
 20 2 tem um ponto de fusão menor do que 70°C (à pressão atmosférica).

Exemplos de compostos 2 fungicidamente ativos que são preferidos de acordo com a invenção são, por exemplo,

- fungicidas estrobilurina, tais como azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina e trifloxistrobina, em particular
 25 piraclostrobina,

- fungicidas morfolina, tais como aldamorf, benzamorf, carbamorf, dodemorf, dimetomorf, fenpropimorf, fenpropidina, flumorf e tridemorf,

- clorotalonil,
- boscalid,
- fungicidas não classificados selecionados do grupo que

consiste de espiroamina e metrafenona,

- 5 - e os fungicidas conazol fungicidas diferentes mencionados acima provenientes do composto ativo 1 presente na composição, em particular procloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol e triticonazol e especialmente metconazol, fluquinconazol e protioconazol.

- 10 Em uma modalidade particularmente preferida, o composto ativo 2 é a piraclostrobina. Em uma outra modalidade particularmente preferida, o composto ativo 2 é um dos fungicidas conazol mencionados acima, em particular procloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol e
- 15 triticonazol e especialmente metconazol, fluquinconazol e protioconazol.

- Especialmente, os compostos ativos 1 e 2 são uma combinação de epoxiconazol como composto ativo 1 com pelo menos uma estrobilurina, em particular a piraclostrobina, e, se apropriado, um outro composto ativo, por exemplo, fenpropidina como composto (s) ativo(s) 2 ou uma combinação
- 20 de epoxiconazol como composto ativo 1 com pelo menos um outro fungicida conazol diferente do epoxiconazol como composto ativo 2 em particular um fungicida conazol selecionado do grupo que consiste de procloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol e triticonazol e especialmente
- 25 metconazol, fluquinconazol e protioconazol.

Uma outra modalidade preferida refere-se a preparações que compreendem o metconazol como composto ativo 1 e uma estrobilurina, fungicida conazol piraclostrobin, como o composto ativo 2.

Nas preparações de acordo com a invenção, a razão de

fungicida conazol para pelo menos um outro composto ativo 2 está de preferência na faixa de desde 1:8 até 8:1, o fungicida conazol na faixa de desde 5:1 até 1:5 e especialmente na faixa de desde 1:3 até 3:1.

De acordo com a invenção, as preparações que compreendem
5 pelo menos um copolímero CP que estabiliza o composto ativo na fase aquosa. Em geral, as preparações de acordo com a invenção compreendem o copolímero CP em uma quantidade de desde 0,1 até 10 partes em peso, em particular desde 0,5 até 8 partes em peso, especialmente desde 1 até 5 partes em peso, baseado em 1 parte em peso da quantidade total de compostos
10 ativos, isto é, a quantidade total de composto ativo 1 e de composto ativo 2 (corresponde a 10 até 1000% em peso, baseado na quantidade total de composto ativo 1 e de composto ativo 2).

Os copolímeros CP são geralmente denominados copolímeros aleatórios, isto é, os monômeros M1 e M2 são distribuídos de uma maneira
15 aleatória ao longo da cadeia de polímero. Em princípio, também são adequados os copolímeros CP alternados e os copolímeros em bloco CP.

De acordo com a invenção, os monômeros M que constituem o copolímero P compreendem pelo menos um monômero M1 monoetilenicamente insaturado que tenha pelo menos um grupo ácido
20 sulfônico. A proporção de monômeros M1 nos monômeros M é geralmente de desde 1 até 90% em peso, freqüentemente de desde 1 até 80% em peso, em particular desde 2 até 70% em peso e especialmente desde 5 até 60% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M.

Os monômeros adequados M1 são, em princípio, todos os
25 monômeros monoetilenicamente insaturados que tenham pelo menos um grupo ácido sulfônico. Os monômeros M1 podem estar presentes tanto na sua forma ácida como na forma de sal. As partes em peso citadas referem-se à forma ácida.

Exemplos de monômeros M1 são o ácido estireno sulfônico, o

$$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^2 - \text{C} - [\text{C}]_n - \text{SO}_3\text{H} \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{H}_2 \\ | \\ \text{O} = \text{C} - \text{C} = \text{R}^1 \\ || \\ \text{C} \end{array}$$

n é 0, 1, 2 ou 3, em particular 1 ou 2;

X é O ou NR⁵;

R¹ é hidrogênio ou metila;

R², R³ independentemente um do outro são hidrogênio ou em particular hidrogênio ou metila e

R⁵ é hidrogênio ou C₁-C₄-alquila, em particular

Exemplos de monômeros M1 de fórmula I são ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-acrilamidoetanossulfônico, ácido 2-metacrilamidoetanossulfônico, ácido 2-acriloxietanossulfônico, ácido 2-metacriloxietanossulfônico, ácido 3-acriloxipropanossulfônico e ácido 2-metacriloxipropanossulfônico.

Se os monômeros M1 estiverem presentes na sua forma de sal, eles têm um cátion correspondente como íon indicador. Exemplos de cátions adequados são cátions de metal alcalino tal como Na^+ ou K^+ , íons de metal alcalino-terroso, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} , além disso, íons de amônio, tal como NH_4^+ , cátions de tetraalquilamônio, tais como tetrametilamônio, tetraetilamônio e tetrabutylamônio, além disso, aminas protonadas primárias, secundárias e terciárias, em particular aquelas que contêm 1, 2 ou 3 radicais selecionados do grupo que consiste de grupos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquila e grupos

hidroxietila, por exemplo, as formas protonadas de mono-, di- e tributilamina, propilamina, diisopropilamina, hexilamina, dodecilamina, oleilamina, estearilamina, oleilamina etoxilada, estearilamina etoxilada, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina ou de N,N-dimetiletanolamina.

5 Além dos monômeros M1, os monômeros M que constituem o copolímero CP compreende pelo menos um monômero M2 neutro mono etilenicamente insaturado. Neutro significa que os monômeros M2 não têm grupo funcional que esteja presente em forma iônica ou que reaja em meio aquoso ácido ou básico. A quantidade total dos monômeros M2 é geralmente
10 desde 10 até 99% em peso, freqüentemente desde 20 até 99% em peso, freqüentemente desde 30 até 98% em peso e especialmente desde 40 até 95% em peso, baseado no peso total dos monômeros M.

Exemplos de monômeros M2 são aqueles com solubilidade limitada em água, por exemplo, uma solubilidade em água menor do que 50
15 g/l e em particular menor do que 30 g/l (a 20°C e 1013 mbar) e aqueles que têm uma maior solubilidade em água, por exemplo, uma solubilidade em água de ≥ 50 g/l, em particular ≥ 80 g/l (a 20°C e 1013 mbar). Aqui a seguir, os monômeros que têm solubilidade em água limitada também são denominados monômeros M2a. Aqui a seguir, os monômeros que têm maior solubilidade
20 em água também são denominados monômeros M2b.

Exemplos de monômeros M2a são monômeros aromáticos, tais como estireno e derivados de estireno, tais como α -metilestireno, viniltolueno, orto-, meta- e para-metilestireno, etilvinilbenzeno, vinilnaftaleno, vinilxileno e também os monômeros vinilaromáticos
25 correspondentes, α -olefinas que tenham 2 até 12 átomos de carbono, tais como eteno, propeno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, isobuteno, diisobuteno e similares, dienos, tais como butadieno e isopreno, vinil ésteres de C₁-C₁₈-ácidos carboxílicos alifáticos, tais como acetato de vinila, propionato de vinila, laurato de vinila e estearato de vinila, halogenetos de vinila, tais como

cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinilideno, mono- e di- C_1 - C_{24} -alquil ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados, por exemplo, de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido fumárico de ácido maleico ou de ácido itacônico, mono-
 5 e di- C_5 - C_{12} -cicloalquil ésteres dos ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados mencionados acima, dos mono- e diésteres dos ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados mencionados acima com fenil- C_1 - C_4 alcanóis ou fenóxi- C_1 - C_4 alcanóis, além disso éteres monoetilenicamente insaturados, em particular C_1 - C_{20} -alquil vinil
 10 éteres, tais como etil vinil éter, metil vinil éter, n-butil vinil éter, octadecil vinil éter, trietilenoglicol vinil metil éter, vinil isobutiléter, vinil 2-etil-hexil éter, vinil propil éter, vinil isopropil éter, vinil dodecil éter, vinil tert-butil éter.

Os monômeros M2a são de preferência selecionados do grupo
 15 que consiste de monômeros vinilaromáticos, ésteres de ácido acrílico com C_2 - C_{20} -alcanóis, em particular C_2 - C_{10} -alcanóis, tais como acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-butila, acrilato de isobutila, acrilato de tert-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de decila, acrilato de laurila e acrilato de estearila, ésteres de ácido acrílico com C_4 - C_{10} -cicloalcanóis, tal como
 20 acrilato de ciclo-hexila, ésteres de ácido acrílico com fenil- C_1 - C_4 -alcanóis, tal como acrilato de benzila, acrilato de 2-feniletila e acrilato de 1-feniletila, ésteres de ácido acrílico com fenóxi- C_1 - C_4 -alcanóis, tal como acrilato de 2-fenoxietila, os ésteres de ácido metacrílico com C_1 - C_{20} -alcanóis, de preferência C_1 - C_{10} -alcanóis, em particular com C_1 - C_6 -alcanóis, tais como
 25 metacrilato de metila, metacrilato etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de 2-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de tert-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de decila, metacrilato de laurila e metacrilato de estearila, ésteres de ácido metacrílico com C_4 - C_{10} -cicloalcanóis, tal como metacrilato de ciclo-hexila, ésteres de ácido metacrílico com fenil- C_1 - C_4 -

alcanóis, tais como metacrilato de benzila, metacrilato de 2-feniletila e metacrilato de 1-feniletila e ésteres de ácido metacrílico com fenóxi- C_1 - C_4 -alcanóis, tal como metacrilato de 2-fenoxietila. Em uma modalidade particularmente preferida, os monômeros M2a compreendem pelo menos 80%, baseado na quantidade total dos monômeros M2a e em particular exclusivamente ésteres de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico com C_1 - C_6 -alcanóis.

Os monômeros neutros monoetilenicamente insaturados que tenham maior solubilidade em água ou até mesmo miscibilidade em água são conhecidos da pessoa perita na técnica, por exemplo pela Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrilatos", 5ª. ed. em CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997. Os monômero M2b típicos são hidróxi- C_2 - C_4 -alquilésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados, em particular de ácido acrílico e de ácido metacrílico, tais como acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 3-hidroxipropila, acrilato de 2-hidroxibutila, acrilato de 4-hidroxibutila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 3-hidroxipropila, metacrilato de 2-hidroxibutila, metacrilato de 4-hidroxibutila, além disso amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados, tais como acrilamida, metacrilamida, também acrilonitrila e metacrilonitrila, N-vinillactamas, tais como N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilamidas de C_1 - C_4 -ácidos carboxílicos alifáticos, tais como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, monômeros monoetilenicamente insaturados que contenham grupos uréia, tais como N-vinil- e N-aliluréia e também derivados de imidazolidin-2-ona, por exemplo N-vinil- e N-alilimidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-aliloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-acrilamidoetil) imidazolidin-2-ona, N-(2-acriloxietil) imidazolidin-2-ona, N-(2-metacrilamidoetil) imidazolidin-2-ona, N-(2-metacriloxietil) imidazolidin-2-ona (= metacrilato de ureído), N-[2-

(acriloxiacetamido) etil] imidazolidin-2-ona, N-[2-(2-acriloxiacetamido) etil] imidazolidin-2-ona, N-[2-(2-metacriloxiacetamido) etil] imidazolidin-2-ona e similares. Os monômeros M2b são de preferência selecionados entre hidróxi-C₁-C₄-alquil ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrila, N-vinillactamas e especial preferência é dada aos hidróxi-C₂-C₄-alquil ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico. Em particular, os monômeros M2b compreendem pelo menos 80% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M2b, de pelo menos um hidróxi-C₂-C₄-alquil éster de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico.

Os monômeros M2 de preferência compreendem pelo menos um dos monômeros M2a mencionados antes que tenham uma solubilidade em água a 20°C menor do que 50 g/l e em particular menor do que 30 g/l. A proporção de monômeros M2a nos monômeros M que constituem o copolímero CP está tipicamente na faixa de desde 10 até 99% em peso, freqüentemente na faixa de desde 20 até 99% em peso, em particular na faixa de desde 30 até 98% em peso e especialmente na faixa de desde 40 até 95% em peso, baseado no peso total de monômeros M.

Em uma outra modalidade preferida, os monômeros M2 são selecionados do grupo que consiste de acrilato de metila e de misturas de acrilato de metila com os monômeros M2a e/ou M2b mencionados acima. Neste caso, a quantidade de acrilato de metila ou a mistura de metacrilato de metila com os monômeros M2b é tipicamente desde 10 até 99% em peso, em particular desde 20 até 98% em peso e especialmente desde 40 até 95% em peso da quantidade total de monômeros.

Em uma primeira modalidade preferida da invenção, o monômero M2a é o único ou quase o único monômero M2 e constitui pelo menos 95% em peso e em particular pelo menos 99% em peso dos monômeros M2.

Um aspecto específico da primeira modalidade refere-se a

preparações em que o copolímero CP compreende como monômero M2a e pelo menos um primeiro monômero M2a(1) mono etilenicamente insaturado e pelo menos um monômero M2a(2) diferentes dos mesmos. Os monômeros M2a(1) são monômeros que têm uma solubilidade em água a 20°C e 1013 mbar de desde 1 até < 50 g/l, em particular de desde 5 até 30 g/l. Os monômeros M2a(1) preferidos são acrilatos de C₂-C₄-alquila e metacrilatos de C₁-C₄-alquila, em particular metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-propila, especialmente metacrilato de metila. Os monômeros M2a(2) são monômeros monoetilenicamente insaturados que têm uma solubilidade em água a 20°C e 1013 mbar menor do que 1 g/l, em particular menor do que 0,5 g/l. Os monômeros preferidos M2a(2) são os ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico com C₆-C₂₀-alcanóis, em particular com C₈-C₁₈-alcanóis, tais como acrilato de n-octila, metacrilato de n-octila, acrilato de decila, metacrilato de decila, acrilato de laurila, metacrilato de laurila, acrilato de miristila, metacrilato de miristila, acrilato de cetila, metacrilato de cetila, acrilato de estearila e metacrilato de estearila. A quantidade de monômeros M2a(1), baseado na quantidade total de monômeros M, é geralmente de desde 10 até 98% em peso, em particular de desde 20 até 90% em peso. A quantidade de monômeros M2a(2), baseado na quantidade total de monômeros M, é geralmente de desde 1 até 89% em peso, em particular de desde 5 até 60% em peso. Na modalidade, a quantidade de monômeros M1 é geralmente de desde 1 até 89% em peso, em particular de desde 5 até 60% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M.

Em uma segunda modalidade preferida da invenção, os monômeros M2 compreendem, além do monômero M2a, pelo menos um monômero M2b que tem uma solubilidade em água a 20°C de pelo menos 50 g/l e em particular de pelo menos 80 g/l. Correspondentemente, os monômeros M que constituem o copolímero CP compreendem, além do monômero M1, tanto pelo menos um dos monômeros M2a mencionados

acima, em particular pelo menos um dos monômeros M2a mencionado como sendo preferido e pelo menos um dos monômeros mencionados acima M2b, em particular pelo menos um dos monômeros M2b mencionados como sendo preferido. Tais copolímeros são novos e também fazem parte do assunto em
5 questão da presente invenção.

Freqüentemente, a quantidade total de monômeros M1 + M2b não irá exceder 90% em peso, em particular 80% em peso e especialmente 70% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M, e está, em particular, na faixa de desde 10 até 90% em peso, em particular na faixa de
10 desde 20 até 80% em peso e especialmente na faixa de desde 30 até 70% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M. Correspondentemente, os monômeros M2a freqüentemente constituem pelo menos 10% em peso, em particular pelo menos 20% em peso e especialmente pelo menos 30% em peso, por exemplo desde 10 até 90% em peso, em particular desde 20 até 80%
15 em peso e especialmente desde 30 até 70% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M.

Na segunda modalidade particularmente preferida, os monômeros M1 de preferência constituem desde 1 até 80% em peso, em particular desde 2 até 70% em peso e particularmente de preferência desde 5
20 até 60% em peso, os monômeros M2a de preferência constituem desde 10 até 90% em peso, em particular desde 20 até 80% em peso e particularmente de preferência desde 30 até 70% em peso e os monômeros M2b de preferência constituem desde 5 até 89% em peso, em particular desde 10 até 78% em peso e particularmente de preferência desde 20 até 65% em peso, baseado na
25 quantidade total de monômeros M. Entre estes, particular de preferência é dada aos copolímeros CP cujos monômeros M constituintes compreendem como monômeros M1 pelo menos um monômero de fórmula I, como monômeros M2a pelo menos um monômero selecionado do grupo que consiste de ésteres de ácido acrílico com C₂-C₁₀-alcanóis e ésteres de ácido

metacrílico com C_1 - C_{10} -alcanóis e como monômeros M2b pelo menos um monômero selecionado do grupo que consiste de hidróxi- C_2 - C_4 -alquil ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico.

Em uma terceira modalidade preferida da invenção, os monômeros que constituem o copolímero CP compreendem, como monômeros M2, acrilato de metila ou uma misturas de acrilato de metila com pelo menos um dos monômeros M2b mencionados acima. A quantidade de monômeros M1, baseada na quantidade total de monômeros, está nas faixas mencionadas acima e é geralmente desde 1 até 90% em peso, em particular desde 2 até 80% em peso e especialmente desde 5 até 60% em peso. A quantidade total de acrilato de metila e de quaisquer monômeros M2b empregados é geralmente de desde 10 até 99% em peso, em particular desde 20 até 98% em peso e especialmente desde 40 até 95% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M. em relação aos monômeros M2b preferidos, que se aplica ao que foi dito acima. Em misturas de acrilato de metila com monômeros M2b, a razão em peso de:monômero de acrilato de metila M2b está tipicamente na faixa de desde 10:1 até 1:1, em particular desde 5:1 até 1.2:1.

Além disso, os monômeros M que constituem o copolímero podem compreender outros monômeros M3 diferentes dos monômeros M1 e M2. A proporção de monômeros M3 em uma quantidade total de monômeros M é de preferência não mais do que 40% em peso, em particular não mais do que 20% em peso. Em uma modalidade preferida, os monômeros não compreendem nada ou não mais do que 3% em peso, especialmente não mais do que 1% em peso, de monômeros M3 diferentes dos monômeros M1 e M2.

Os monômeros M3 incluem monômeros monoetilenicamente insaturados que tenham pelo menos um grupo ácido carboxílico, em particular ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados e ácidos dicarboxílicos que têm 3 até 6 átomos de carbono (monômeros M3a), tais como ácido

acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico e similares e os anidridos dos ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados mencionados acima, em que a proporção de monômeros M3a geralmente não excede 20% em peso e em particular 10% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M.

Os monômeros M3 também incluem monômeros (M3b) polietilenicamente insaturados. A proporção de tais monômeros M3 geralmente não será mais do que 2% em peso e em particular não mais do que 0,5% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M. Exemplos destes são vinil e alil ésteres de ácidos carboxílicos monoetilenicamente insaturados, tais como acrilato de alila e metilato de alila, di- e poliacrilatos de di- ou polióis, tais como diacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de trietileno glicol, trimetacrilato de trietileno glicol, triacrilato de tris (hidroximetil) etano e trimetacrilato de tris (hidroximetil) etano, triacrilato de pentaeritritol e trimetacrilato de pentaeritritol, ainda os alil e metalil ésteres de ácidos carboxílicos polihídricos, tais como maleato de dialila, fumarato de dialila, ftalato de dialila. Os monômeros M3b típicos também incluem compostos tais como divinilbenzeno, diviniluréia, dialiluréia, cianurato de trialila, N,N'-divinil- e N,N'-dialilimidazolidin-2-ona e também metilenobisacrilamida e metilenobismetacrilamida.

Para todas as preparações de acordo com a invenção, é dada preferência também aos copolímeros CP que têm um peso molecular médio em peso M_w na faixa de desde 1000 até 500 000 Dáltons, freqüentemente na faixa de desde 1500 até 100 000 Dáltons, em particular desde 2000 até 50 000 Dáltons e especialmente desde 5000 até 20 000 Dáltons. Freqüentemente, o peso molecular médio em peso está na faixa de desde 2000 até 1 000 000 Dáltons, freqüentemente na faixa de desde 3000 até 200 000 Dáltons, em

particular desde 4000 até 100 000 Dáltons e especialmente desde 10 000 até 50 000 Dáltons. A razão M_w/M_n está freqüentemente na faixa de desde 1.1:1 até 10:1, em particular na faixa de desde 1.2:1 até 5:1. As massas molares M_w e M_n e a não uniformidade dos polímeros são determinadas por cromatografia com exclusão de tamanho (= cromatografia com permeação em gel ou GPC curta). Podem ser usados conjuntos de calibração de metacrilato de polimetila comercial (PMMA) como material para calibração.

Em geral, o copolímero compreende nas preparações de acordo com a invenção terá uma temperatura de transição vítrea T_g na faixa de desde - 80 até 160°C e freqüentemente na faixa de desde - 40 até + 100°C. Neste caso, a temperatura de transição vítrea T_g deve ser entendida como significando a “temperatura do ponto médio” determinada de acordo com ASTM D 3418-82 por análise térmica diferencial (DSC) (cf. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª. Edição, Volume A 21, VCH Weinheim 1992, p. 169 e também Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), pp. 125-134, ver também DIN 53765).

Neste contexto, foi descoberto que é de ajuda avaliar a temperatura de transição vítrea T_g do copolímero CP com o auxílio da equação de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] and Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie [Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry], Weinheim (1980), pp. 17-18) que usa a temperatura de transição vítrea dos respectivos homopolímeros dos monômeros M que constituem o polímero. Estes últimos são conhecidos, por exemplo, pela Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) p. 169 ou por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989.

Alguns dos copolímeros CP compreendido nas preparações de acordo com a invenção são conhecidos pela PCT/EP 04/011797 ou eles podem ser preparados por métodos costumeiros por polimerização com

radical dos monômeros M. A polimerização pode ser realizada por polimerização com radical livre ou por métodos de polimerização com radical controlado. A polimerização pode ser realizada usando-se um ou mais iniciadores e pode ser realizada como polimerização em solução, como polimerização em emulsão, como polimerização em suspensão ou como polimerização com precipitação ou então simples. A polimerização pode ser realizada como uma reação em batelada ou em operação semi-contínua ou contínua.

Os períodos de tempo de reação estão geralmente na faixa de desde 1 até 12 horas. A faixa de temperatura e, que podem ser realizadas as reações é geralmente de desde 20 até 200°C, de preferência de desde 40 até 120°C. A pressão ou pressão ligeiramente reduzida, por exemplo, >800 mbar ou à pressão super atmosférica, por exemplo até 10 bar, também sendo possível usar pressões mais altas ou mais baixas.

Os iniciadores adequados para a polimerização com radical são substâncias costumeiras formadoras de radical. É dada preferência aos iniciadores do grupo dos compostos azo, dos compostos peróxido ou dos compostos hidroperóxido. Exemplos que podem ser mencionados são peróxido de acetila, peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, tert-butilperoxiisobutirato, peróxido de caproíla, hidroperóxido de cumeno, 2,2'-azobis isobutironitrila, 2,2'-azobis (2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis [2-metil-N-(2-hidroxietil) propionamida], 1,1'-azobis (1-ciclo-hexanocarbonitrila), 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis (N,N'-dimetileno isobutiroamidina). Particular preferência é dada a azobis isobutironitrila (AIBN). O iniciador é habitualmente empregado em uma quantidade de desde 0,02 até 5% em peso e em particular desde 0,05 até 3% em peso, baseado na quantidade de monômeros M. A quantidade ótima de iniciador depende, evidentemente, do sistema de iniciador usado e pode ser determinada em experimentos padronizados pela pessoa perita na técnica. Alguns ou todos

iniciadores podem ser carregados inicialmente ao reator. Preferencialmente, a quantidade máxima do iniciador, em particular pelo menos 80%, por exemplo desde 80 até 100%, do iniciador, é adicionada ao reator de polimerização durante o curso da polimerização.

5 Evidentemente, o peso molecular dos copolímeros CP pode ser ajustado pela adição de uma pequena quantidade de reguladores, por exemplo desde 0,01 até 5% em peso, baseado nos monômeros M que estão sendo polimerizados. Os reguladores adequados são em particular compostos tio orgânicos, por exemplo mercaptoálcoois, tais como mercaptoetanol, ácidos
10 mercaptocarboxílicos, tais como ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiônico, alquilmercaptanos, tais como dodecilmercaptano, além disso álcoois e aldeídos alílicos.

Os copolímeros CP são preparados, em particular, por polimerização com radical em solução em um solvente. Exemplos de
15 solventes são água, álcoois, tais como, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, solventes apróticos dipolares, por exemplo N-alquil lactamas, tais como N-metilpirrolidona (NMP), N-etilpirrolidona, também sulfóxido de dimetila (DMSO), N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, tais como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida,
20 também hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos que podem ser halogenados, tais como hexano, clorobenzeno, tolueno ou benzeno. Os solventes preferidos são iso propanol, metanol, tolueno, DMF, NMP, DMSO e hexano; particular preferência é dada à DMF.

As preparações de acordo com a invenção podem ser
25 formuladas em forma sólida ou em forma líquida. Dependendo da modalidade, as preparações de acordo com a invenção podem também compreender auxiliares e/ou veículos costumeiros nas composições para a proteção de plantas ou em composições para a proteção de materiais. Os auxiliares incluem em particular substâncias tensoativas convencionais e

outros aditivos e veículos costumeiros na proteção de plantas e na proteção de materiais, cujos compostos podem ser sólidos ou líquidos. As substâncias tensoativas incluem em particular tensoativos, especialmente aqueles que têm propriedades de agente de umidificação. Os outros auxiliares (aditivos) 5 incluem em particular espessantes, antiespumantes, conservantes, agentes anticongelantes, estabilizadores, agentes antiaglomerantes ou auxiliares de escoamento de pó e soluções tamponadoras.

As substâncias tensoativas convencionais que são adequadas em princípio são tensoativos aniônicos, não iônicos e anfóteros inclusive 10 tensoativos polímeros e o peso molecular dos tensoativos tipicamente não irá exceder um valor de 2000 Dáltons em particular de 1000 Dáltons (médio em número).

Os tensoativos aniônicos incluem, por exemplo, carboxilatos, em particular sais de metal alcalino, de metal alcalino-terroso e de amônio de 15 ácidos graxos, por exemplo, estearato de potássio, que são habitualmente também denominados sabões; glutamatos de acila; sarcosinatos, por exemplo lauroil sarcosinato de sódio; tauratos; metilceluloses; fosfatos de alquila, em particular alquil ésteres de ácido mono- e difosfórico; sulfatos, em particular sulfatos de alquila e alquil éter sulfatos; sulfonatos, também sulfonatos de 20 alquila e de alquilarila, em particular sais de metal alcalino, de metal alcalino-terroso e de amônio de ácidos arilssulfônicos e de ácidos arilssulfônicos alquil-substituídos, ácidos alquilbenzenossulfônico, tais como, por exemplo, lignol e ácido fenolsulfônico, ácidos naftaleno e dibutilnaftalenossulfônico ou dodecilbenzenossulfonatos, alquilnaftalenossulfonatos, alquil metil éster 25 sulfonatos, condensados de naftaleno sulfonatado e derivados dos mesmos com formaldeído, condensados de ácidos naftaleno sulfônicos, ácidos fenol-e/ou fenolsulfônico com formaldeído ou com formaldeído e uréia, sulfosuccinatos de mono- ou dialquila e também hidrolisados de proteína e soluções de rejeito de lignossulfito. Os ácidos sulfônicos mencionados acima

são vantajosamente usados na forma de seus sais neutros, ou, se apropriado sais básicos.

Os tensoativos não iônicos incluem, por exemplo:

- alcoxilatos de álcool graxo e alcoxilatos de oxoálcool, em particular etoxilatos e propoxilatos que têm graus de alcoxilação habitualmente de desde 2 até 100 e em particular de desde 3 até 50, por exemplo alcoxilatos de C₈-C₃₀-alcanóis ou alc (adi) enóis, por exemplo de álcool isotridecílico, álcool laurílico, álcool oleílico ou álcool estearílico e seus C₁-C₄-alquil éteres e C₁-C₄-alquil ésteres, por exemplo seus acetatos;
- gorduras animais e/ou vegetais alcoxiladas e/ou óleos, por exemplo, etoxilatos de óleo de milho, etoxilatos de óleo de mamona, etoxilatos de gordura de sebo,
- ésteres de glicerol, tal como, por exemplo, monoestearato de glicerol,
- alcoxilatos de alquilfenol, tais como, por exemplo, isooctilfenol etoxilado, octilfenol ou nonilfenol, tributilfenol polioxietileno éter,
- alcoxilatos de amina graxa, alcoxilatos de amida de ácido graxo e dietanolamida alcoxilatos de ácido graxo, em particular seus etoxilatos,
- tensoativos de açúcar, ésteres de sorbitol, tais como, por exemplo, ésteres de ácido graxo de sorbitano (monooleato de sorbitano, trisetearato de sorbitano), ésteres de ácido graxo de polioxietileno sorbitano, alquil poliglicosídeos, N-alquilgluconamidas,
- alquil metil sulfóxidos,
- óxidos de alquildimetilfosfina, tal como, por exemplo, óxido de tetradecildimetilfosfina.

Os tensoativos anfóteros incluem, por exemplo, sulfobetaínas, carboxibetaínas e óxidos de alquildimetilamina, por exemplo óxido de

tetradecildimetilamina.

Outros tensoativos que podem ser mencionados aqui para fins de exemplo são os perfluoro tensoativos, tensoativos de silicone, fosfolipídios, tal como, por exemplo, lecitina ou lecitinas quimicamente modificadas, aminoácido tensoativos, por exemplo N-lauroilglutamato.

A não ser se for especificado de outra maneira, as cadeias alquila dos tensoativos relacionados acima são radicais lineares ou ramificados que têm habitualmente desde 6 até 30 e em particular desde 8 até 20 átomos de carbono.

Em uma modalidade, as preparações aquosas de acordo com a invenção compreendem não mais do que 10% em peso, de preferência não mais do que 5% em peso e em particular não mais do que 3% em peso, por exemplo desde 0,01 até 5% em peso ou desde 0,1 até 3% em peso, de substâncias tensoativas convencionais, em cada caso baseado na quantidade total de composto ativo e copolímero CP.

No entanto, dependendo da aplicação, pode ser vantajoso formular as preparações de composto ativo de acordo com a invenção com substâncias tensoativas. Neste caso, a proporção de substância tensoativa convencional está freqüentemente na faixa de desde 0,1 até 60% em peso, em particular na faixa de desde 0,5 até 50% em peso, baseado na quantidade total de composto ativo e copolímero CP, ou na faixa de desde 0,1 até 60% em peso, em particular na faixa de desde 0,5 até 50% em peso e especialmente na faixa de desde 0,5 até 30% em peso, baseado no peso total da preparação formulada.

Apesar do fato de que uma das vantagens das preparações de acordo com a invenção é o seu baixo teor de compostos orgânicos voláteis, para algumas aplicações pode ser desejável que as preparações de acordo com a invenção sejam misturadas com solventes orgânicos, óleos e gorduras, de preferência solventes ou óleos e gorduras que sejam ambientalmente

amigáveis ou biocompatíveis, por exemplo, os solventes miscíveis em água mencionados acima ou solventes, óleos ou gorduras cuja miscibilidade com água seja apenas muito limitada ou que sejam imiscíveis com água. Estes incluem, por exemplo:

- 5 - óleos de parafina, hidrocarbonetos aromáticos e misturas de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo xilenos, Solvesso 100, 150 ou 200 e similares,
- fenóis e alquil fenóis, por exemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol etc,
- 10 - cetonas que tenham mais do que 4 átomos de carbono, tais como ciclo-hexanona, isoforona, isoferona, acetofenona, acetonaftona,
- álcoois que têm mais do que 4 átomos de carbono, tais como lanolina álcool acetilado, álcool cetílico, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isoctadecanol, álcool isopropílico, álcool oleílico, álcool benzílico,
- 15 - ésteres carboxílicos, por exemplo adipatos de dialquila, tais como adipato de bis (2-etil-hexila), ftalatos de dialquila, tais como ftalato de bis (2-etil-hexila), acetatos de alquila (também grupos alquila ramificados), tais como acetato de etila e acetoacetato de etila, estearatos, tais como estearato de butila, monoestearato de glicerol, citratos, tais como citrato de
- 20 acetiltributílica, além disso octanoato de cetila, oleato de metila, p-hidróxi benzoato de metila, tetradecanoato de metila, p-hidroxí benzato de propila, benzoato de metila, lactatos, tais como lactato de isopropila, lactato de butila e lactato de 2-etil-hexila,
- óleos vegetais, tais como óleo de dendê, óleo de semente
- 25 de colza, óleo de mamona e derivados dos mesmos, tais como, por exemplo, óleo de coco oxidado, óleo de fígado de bacalhau, óleo de milho, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de oliva, óleo de amendoim, óleo de açafoa, óleo de semente de gergelim, óleo de toranja, óleo de basilicão, óleo de abricó, óleo de gengibre, óleo de gerânio, óleo de laranja, óleo de alecrim, óleo de

macadâmia, óleo de cebola, óleo de tangerina, óleo de pinheiro, óleo de girassol,

- óleos vegetais hidrogenados, tais como óleo de dendê hidrogenado, óleo de semente de colza hidrogenado, óleo de soja

5 hidrogenado,

- óleos animais, tais como óleo de gordura de porco, óleos de peixe,

- dialquilamidas de ácidos graxos de cadeia média a longa, por exemplo, hallcomides e também

10 - ésteres de óleo vegetal, tal como metil éster de óleo de semente de colza.

Os espessantes adequados são compostos que conferem um comportamento de escoamento pseudoplástico às preparações aquosas, isto é, alta viscosidade em repouso e baixa viscosidade no estado agitado. Menção
15 pode ser feita, nesta associação, por exemplo, a polissacarídeos, tais como xantano (Kelzan[®] da Kelco; Rhodopol[®] 23 da Rhone Poulenc; ou Veegum[®] da R.T. Vanderbilt) e também minerais de folha inorgânica, tais como Attaclay[®] (da Engelhardt), xantano sendo preferido.

Os agentes antiespumantes adequados para as dispersões de
20 acordo com a invenção são, por exemplo, emulsões de silicone (tal como, por exemplo, Silikon[®] SRE, da Wacker ou Rhodorsil[®] da Rhodia), álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, compostos organofluoreno misturas dos mesmos.

Os bactericidas podem ser adicionados para estabilizar as preparações de acordo com a invenção contra o ataque por microorganismos.
25 Estes são tipicamente compostos de isotiazolona, por exemplo 1,2-benzisotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metilisotiazol-3-ona, 2- metilisotiazol-3-ona ou 2-octil metilisotiazol-3-ona, que são disponíveis por exemplo sob os nomes comerciais Proxel[®] da Arch Chemical Inc., Acticide[®] RS da Thor Chemie e Kathon[®] MK da Rohm & Haas.

Os agentes anticongelantes adequados são polióis orgânicos, por exemplo etileno glicol, propileno glicol ou glicerol. Estes são empregados em formulações aquosas, habitualmente em quantidades de não mais do que 20% em peso, por exemplo desde 1 até 20% em peso e em particular desde 2
5 até 10% em peso, baseado no peso total da preparação aquosa de composto ativo.

Se apropriado, as preparações de composto ativo de acordo com a invenção podem compreender desde 1 até 5% em peso de solução tamponadora, baseada na quantidade total da preparação produzida, para
10 regular o pH da preparação ou da forma de aplicação diluída, a quantidade e o tipo de solução tamponadora usados dependendo das propriedades químicas e da quantidade de compostos ativos e do polímero CP. Exemplos de soluções tamponadoras são sais fracos de metal alcalino de ácido inorgânicos ou orgânicos tal como, por exemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético,
15 ácido propiônico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico e ácido succínico.

Exemplos de auxiliares de escoamento de pó são em particular ácido silícico, especialmente ácido silícico esfumaçado e ácido silícico precipitado e também carbonato de cálcio e estearato de magnésio. A
20 quantidade de auxiliar de escoamento do pó, se presente, é de tipicamente até 5% em peso, em particular de até 2% em peso, por exemplo desde 0,1 até 5% em peso ou desde 0,2 até 2% em peso, baseado no peso total da composição.

Os veículos adequados são, em princípio, todos substâncias líquidas e sólidas que são habitualmente empregadas em formulações para a
25 proteção de plantas ou para a proteção de materiais, em particular em formulações de fungicidas e que são tipicamente quimicamente inertes. Os veículos líquidos são em particular água ou misturas de água com solventes orgânicos miscíveis em água. Os veículos sólidos são, por exemplo, silicatos e aluminossilicatos inclusive barro, argilas e aluminas, por exemplo

filossilicatos e tectossilicatos, tais como montmorilonita, hectorita, saponita, beidelita, sauconita, bentonita, talco, caulim, atapulgita, também silicatos amorfos e ácidos silícicos, tais como sílica géis, kieselguhr, por exemplo na forma de terra diatomácea, ácido silícico precipitado, silicatos e
5 aluminossilicatos sintéticos, tais como zeólitos, também calcário, cal, giz, dolomita, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos moídos, fertilizantes, tais como, por exemplo, sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de amônio, uréias e produtos de origem vegetal, tais como farinha de cereal, farinha de casca de árvore, farinha de
10 madeira e farinha de casca de nozes, pó de celulose e outros veículos sólidos. Os veículos sólidos são de preferência solúveis em água ou dispersíveis em água.

Uma outra modalidade preferida da invenção refere-se às preparações na forma sólida. A quantidade total de composto ativo (composto
15 ativo 1 + composto ativo 2) está geralmente na faixa de desde 5 até 90% em peso, em particular de desde 10 até 70% em peso e especialmente de desde 15 até 60% em peso, baseado no peso total da preparação. A proporção de copolímero CP é habitualmente de desde 5 até 95% em peso, em particular de desde 10 até 90% em peso e especialmente de desde 20 até 85% em peso,
20 baseado no peso total da preparação. A proporção de auxiliares e de veículos sólidos pode ser de até 90% em peso, em particular de até 80% em peso e especialmente de até 65% em peso da preparação sólida de acordo com a invenção. Deve ser entendido que, nas formulações sólidas, a proporção de componentes líquidos diferentes dos compostos ativos 1 e 2, em particular de
25 componentes solventes líquidos, geralmente não é mais do que 20% em peso da formulação, em particular não mais do que 10% em peso e especialmente não mais do que 1% em peso.

As preparações sólidas podem estar presentes em várias formas macroscópicas. Exemplos de formas macroscópicas que podem ser

mencionadas são pós como obtidos, por exemplo, por secagem em spray ou por secagem por congelamento das formulações líquidas, materiais em pó, grânulos aglomerados ou então filmes. Preferência é dada aos pós.

Uma primeira modalidade de preparações sólidas são daquelas

5 que substancialmente não compreende qualquer veículo sólido e que substancialmente, isto é, até pelo menos 95% e em particular até pelo menos 99%, consistem de compostos ativos 1 e 2, polímero CP e, se apropriado se apropriado, sólido, preferivelmente auxiliares solúveis em água. Nestas formulações, a quantidade total de composto ativo (composto ativo 1 +

10 composto ativo 2) está geralmente na faixa de desde 5 até 90% em peso, em particular desde 10 até 70% em peso e especialmente desde 15 até 60% em peso, baseado no peso total da preparação. A proporção de copolímero CP é habitualmente de desde 5 até 95% em peso, em particular desde 10 até 90% em peso e especialmente desde 20 até 85% em peso, baseado no peso total da

15 preparação isenta de veículo sólido. A proporção de auxiliares pode ser de até 60% em peso, em particular de até 80% em peso e especialmente de até 65% em peso da preparação sólida de acordo com a invenção. Se as preparações sólidas estiverem presentes como pós, elas podem compreender um auxiliar de escoamento de pó nas quantidades mencionadas acima. A proporção de

20 veículos sólidos inerte de preferência não é mais do que 5% em peso, em particular não mais do que 1% em peso.

Uma segunda modalidade de preparações sólidas é daquelas que, além dos compostos ativos 1 e 2, o polímero CP e, se apropriado, auxiliares sólidos, de preferência solúveis em água, compreende pelo menos

25 um veículo sólido. Nestas formulações, a quantidade total de composto ativo (composto ativo 1 + composto ativo 2) está geralmente na faixa de desde 5 até 80% em peso, em particular de desde 10 até 60% em peso e especialmente desde 15 até 50% em peso, baseado no peso total da preparação. A proporção de copolímero CP é habitualmente de desde 5 até 85% em peso, em particular

desde 10 até 70% em peso e especialmente desde 20 até 65% em peso, baseado no peso total da dita preparação isenta de veículo sólido. A proporção de material veículo é tipicamente desde 10 até 90% em peso, desde 20 até 80% em peso e em particular desde 30 até 65% em peso, baseado no peso total da composição. A proporção de auxiliares pode ser de até 80% em peso, em particular de até 70% em peso e especialmente de até 55% em peso da preparação sólida de acordo com a invenção. Se as preparações sólidas estiverem presentes como pós, elas podem compreender um auxiliar de escoamento de pó nas quantidades mencionadas acima. Os materiais veículos preferidos são silicatos, por exemplo filossilicatos inclusive argilas, tais como montmorilonita, hectorita, saponita, beidelita, sauconita, bentonita, talco, também silicatos amorfos e ácidos silícicos, tais como sílica géis, kieselguhr, por exemplo na forma de terra diatomácea, ácido silícico precipitado, silicatos sintéticos, tais como zeólitos.

Em uma outra modalidade, a preparação de acordo com a invenção é uma preparação líquida ou, em particular uma preparação aquosa. Além dos componentes composto ativo 1, composto ativo 2 e copolímero CP, tais preparações também compreendem um veículo líquido, em particular água ou uma mistura de água com um solvente orgânico miscível em água, a proporção de solventes orgânicos de preferência não excedendo 20% em peso, baseado no peso total da composição.

Exemplos de solventes orgânicos miscíveis em água são C₃-C₄-cetonas, tais como acetona e metil etil cetona, éteres cíclicos, tais como dioxana e tetraidrofurano, C₁-C₄-alcanóis, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, tert-butanol, polióis e seus mono- e dimetil éteres, tais como glicol, propanodiol, etileno glicol monometil éter, dietileno glicol, dietileno glicol monometil éter, dietileno glicol dimetil éter, glicerol, além disso C₂-C₃-nitrilas tais como acetonitrila e propionitrila, sulfóxido de dimetila, dimetilformamida, formamida, acetamida, dimetilacetamida,

butirolactona, 2-pirrolidona e N-metilpirrolidona.

A quantidade total de composto ativo (composto ativo 1 + composto ativo 2) presente nos concentrados líquidos aquosos de fungicida conazol (formulações líquidas) geralmente está na faixa de desde 1 até 50% em peso, em particular desde 5 até 40% em peso e especialmente de desde 7 até 35% em peso, baseado no peso total da preparação. A quantidade de copolímero CP é habitualmente de desde 3 até 50% em peso, em particular desde 5 até 45% em peso e especialmente desde 10 até 40% em peso, baseado no peso total da preparação. A proporção de auxiliares pode ser de até 30% em peso, em particular de até 20% em peso e especialmente de até 10% em peso da preparação líquida de acordo com a invenção. Os auxiliares típicos de preparações líquidas são, por exemplo, espessantes, antiespumantes, conservantes, agentes anticongelantes, biocidas, agentes de ajuste do pH e substâncias tensoativas. O teor de sólidos está tipicamente na faixa de desde 5 até 70% em peso, em particular desde 10 até 60% em peso e especialmente desde 20 até 55% em peso. A proporção de componentes voláteis imiscíveis em água vantajosamente não é mais do que 5% em peso, em particular não mais do que 1% em peso, baseado no peso total da formulação líquida aquosa.

Nas preparações aquosas, os compostos ativos 1 e 2 e o copolímero CP estão presentes na fase aquosa na forma finamente distribuída. O tamanho médio da partícula, determinado por difusão da luz, nos concentrados é tipicamente menor do que 1 μm , em particular menor do que 500 nm e especialmente menor do que 300 nm.

Entende-se que a fase aquosa é água pura ou água que compreende aditivos dissolvidos, por exemplo um sistema tamponador ou sais ou outros aditivos, tais como, por exemplo, solventes miscíveis em água. O pH da fase aquosa geralmente está na faixa de desde 2 até 13, de preferência de desde 3 até 12, particularmente de preferência desde 4 até 10.

Tipicamente, as formulações aquosas compreendem pelo

menos um dos agentes anticongelantes mencionados acima, se apropriado um ou mais dos biocidas mencionados acima, se apropriado um ou mais dos espessantes mencionados acima, se apropriado um ou mais dos agentes para o ajuste do pH (soluções tamponadoras) mencionados acima, se apropriado um ou mais dos antiespumantes mencionados acima e se apropriado uma ou mais das substâncias tensoativas mencionadas acima.

A invenção também se refere a um processo para a preparação das preparações descritas, aqui a seguir também denominado processo 1. Tipicamente, este processo compreende a mistura dos componentes presentes nas preparações de acordo com a invenção que usa processos costumeiros.

Em uma modalidade preferida, a mistura íntima é conseguida por um processo que compreende

i) fornecer uma solução de composto ativo 1, de copolímero CP e de pelo menos um outro composto ativo 2 em um solvente orgânico e então

ii) remoção substancial ou completa do solvente orgânico.

Se, como um resultado da preparação, o copolímero CP já estiver presente em um solvente orgânico, esta solução de preferência é usada para a mistura com o composto ativo ou com a solução do composto ativo.

Em uma primeira etapa do processo 1, é preparada uma solução do copolímero e de pelo menos um outro composto ativo em um solvente orgânico adequado. Para esta finalidade, uma primeira solução do copolímero CP em um primeiro solvente orgânico é geralmente misturada com uma ou duas soluções separadas dos compostos ativos 1 e 2 em um solvente orgânico, sendo que as soluções já podem compreender outros auxiliares e aditivos. Também é possível adicionar os auxiliares e os aditivos em um ponto mais tarde no tempo. Os solventes usados para a preparação das soluções podem ser idênticos ou diferentes; tipicamente, serão escolhidos os

solventes que são miscíveis um com o outro. Pode não ser necessário preparar uma solução de copolímero CP se a síntese de copolímero CP for realizada em um solvente adequado para uso no processo para a preparação da formulação de acordo com a invenção.

5 Exemplos de solventes orgânicos adequados para esta finalidade são C₁-C₆-alquil álcoois, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, tert-butanol, ésteres de C₁-C₄-ácidos carboxílicos alifáticos com C₁-C₄-alcanóis, tais como acetato de etila, acetato de butila, cetonas tendo de preferência 3 a 6 átomos de carbono, tais como
10 acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutil cetona, acetais, di-C₁-C₄-alquil éteres, tais como dietil éter, metil tert-butil éter, éteres cíclicos, tais como tetraidrofurano, C₁-C₄-ácidos carboxílicos alifáticos, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, C₁-C₄-carboxamidas N-substituídas ou N,N-dissubstituídas, tais como acetamida, dimetilformamida
15 (DMF) e dimetilpropionamida, lactamas, tais como N-metilpirrolidona, lactonas, tais como, por exemplo, butirolactona, hidrocarbonetos clorados alifáticos e aromáticos, tais como cloreto de metileno, clorofórmio, 1,2-dicloroetano ou clorobenzeno e também misturas dos solventes mencionados. Os solventes orgânicos preferidos são metanol, etanol, isopropanol,
20 dimetilformamida, N-metilpirrolidona, cloreto de metileno, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutilcetona, tetraidrofurano e também misturas destes solventes. Os solventes particularmente preferidos são metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida e tetraidrofurano misturas dos mesmos.

25 Em uma segunda etapa, o (s) solvente (s) é/são muito substancialmente removidos de uma maneira costumeira por processos adequados. Os processos costumeiros para a remoção de solventes são, por exemplo, secagem em spray, evaporação à pressão reduzida, secagem por congelamento, evaporação sob pressão atmosférica, se apropriado a uma

temperatura elevada. Os processos adequados para secagem além disso incluem liofilização ou secagem em um secador de leito fluidizado. Isto fornece as formulações do composto ativo de acordo com a invenção na forma sólida.

5 Desta maneira é obtido geralmente uma composição sólida, viscosa ou semelhante a um gel. Se for obtido um sólido depois da remoção do solvente, é possível preparar de uma maneira conhecida por si e dependendo das condições de secagem pós finamente divididos ou grânulos grosseiramente divididos que possam ser dispersos ou dissolvidos em água
10 sem quaisquer problemas e sem qualquer aumento significativo do tamanho da partícula. Também é possível preparar um sólido grosseiramente dividido e moer este até o tamanho de partícula desejado.

Para preparar uma formulação sólida que compreenda um veículo, também é possível, por exemplo, adotar um procedimento em que

15 i) são fornecidas uma ou mais soluções separadas do composto ativo 1, do copolímero CP, de pelo menos um outro composto ativo 2 e, se apropriado, os auxiliares em um ou mais diferentes solventes orgânicos,

 ii) estas soluções são misturadas com o veículo ou aplicadas ao veículo e

20 iii) o (s) solvente (s) orgânico (s) são substancialmente ou completamente removidos.

Este processo, aqui a seguir também denominado processo 2, é particularmente adequado se for obtido um produto viscoso ou gelatinoso quando não for usado veículo algum.

25 No processo 2, a (s) solução (ões) é/são vantajosamente aplicadas ao veículo por um processo com spray, por exemplo por uma secagem com spray ou por um processo de granulação com spray, em que o solvente (s) é/são ao mesmo tempo evaporados. Os auxiliares também podem ser aplicados ao veículo desta maneira ou ser adicionados em um ponto

posterior no tempo.

Em relação às soluções dos compostos ativos 1 e 2, o copolímero CP e os auxiliares, em princípio, o que foi dito acima para o processo 1 se aplica analogamente.

5 Tipicamente, a preparação de preparações aquosas de acordo com a invenção compreende os compostos ativos 1 e 2, o copolímero CP e quaisquer auxiliares que são incorporados em um meio de dispersão aquosa. O processo pode, por exemplo, compreender as etapas a seguir:

10 i) fornecimento de uma solução que compreende os compostos ativos 1 e 2, o copolímero CP e, se apropriado, parte ou todos os auxiliares em um solvente orgânico que é de preferência miscível com água, uma massa fundida dos componentes mencionados acima ou um pó dos componentes mencionados acima,

15 ii) incorporação da solução, da massa fundida ou do pó a um meio de dispersão aquosa e

 iii) se presente, remoção substancial ou completa do solvente orgânico.

20 Para preparar as preparações aquosas de acordo com a invenção, a solução, a massa fundida ou o pó obtidos na etapa i) serão dispersos em água ou em um meio aquoso. Um meio aquoso deve ser entendido como significando água, uma solução aquosa de substâncias tensoativas e também misturas de água com solventes orgânicos miscíveis em água, em que a proporção de tais solventes é tipicamente não mais do que 20% em volume, baseado na quantidade total de água e solvente.

25 A dispersão é habitualmente realizada pela aplicação de forças de cisalhamento, por exemplo, por agitação a altas frequências e altas amplitudes ou por agitação a altas frequências, por agitação com turbina ou pelo uso de uma câmara de misturação. A dispersão pode ser realizada continuamente ou em batelada. É dada preferência à dispersão contínua. A

dispersão pode, se apropriado, ser realizada a temperatura elevada e/ou à pressão elevada.

O solvente orgânico usado para a preparação da solução é de preferência miscível com água. Neste contexto, miscível com água significa que, sob as condições de mistura, os solventes orgânicos são, sem separação de fase, miscíveis com água por pelo menos 10% em peso, de preferência 15% em peso, particularmente de preferência 20% em peso. Exemplos de solventes orgânicos miscíveis com água são aqueles mencionados acima, em particular éteres cíclicos, tal como tetraidrofurano.

Se uma solução dos compostos ativos 1 e 2 e o copolímero CP tiver sido disperso em água, o solvente orgânico será então substancialmente ou completamente removido. Isto é tipicamente realizado por destilação, a água que foi eliminada por destilação sendo sucessivamente substituída.

Em um outro processo, similarmente preferido, a preparação de preparações aquosas de acordo com a invenção compreende as etapas a seguir:

i) fornecer uma solução aquosa que compreende o copolímero CP,

ii) fornecer uma ou duas soluções separadas que compreendem o composto ativo 1 e menos um outro composto ativo 2 em um ou mais solventes orgânicos miscíveis em água,

iii) mistura da solução aquosa do copolímero CP com a (s) solução (ões) dos compostos ativos 1 e 2 e

iv) remoção substancial ou completa do (s) solvente (s) orgânico (s).

Em uma primeira etapa, o copolímero CP e, se apropriado, outros aditivos são dissolvidos em um sistema de solvente aquoso. Se a preparação já fornecer uma solução aquosa do copolímero, esta solução aquosa é de preferência usada para mistura com a solução de composto

ativo. Além disso, o composto ativo 1 e o composto ativo 2 são dissolvidos em um solvente miscível em água, se apropriado com adição de outros auxiliares. A solução aquosa do copolímero CP é então misturada com a solução de epoxiconazol e do composto ativo 2.

5 A misturação é vantajosamente realizada com entrada de energia, tal como, por exemplo, pela aplicação de forças de cisalhamento, por agitação a altas frequências e altas amplitudes ou por agitação a altas frequências, por agitação com turbina ou pelo uso de uma câmara de misturação. A misturação pode ser realizada continuamente ou em batelada. É
10 dada preferência à misturação contínua. Os solventes da dispersão obtida desta maneira podem ser removidos de uma maneira costumeira, como ilustrado acima.

 As preparações de acordo com a invenção são distinguidas primeiro pelo fato de que uma divisão extremamente fina da fase dispersa de
15 composto ativo é garantida, por diluição com água, em que o tamanho médio da partícula da fase dispersa de composto ativo está nas faixas mencionadas acima. Até mesmo em armazenagem e/ou em armazenagem prolongada à temperatura elevada, as preparações de composto ativo de acordo com a invenção não perdem estas propriedades. Não é necessário o uso de outros
20 compostos tensoativos para esta finalidade. Além disso, as preparações de acordo com a invenção podem ser formuladas como preparações com baixo teor de solvente (teor de solvente < 5% em peso) ou como preparações isentas de solvente (teor de solvente < 1% em peso, em particular < 0,5% em peso). Sem que ocorra separação alguma, as preparações podem ser armazenadas
25 durante um período de tempo relativamente longo de diversos meses, até mesmo à temperatura elevada e/ou a temperaturas altamente flutuantes. Além disso, não ocorrem fenômenos de cristalização como aqueles que podem às vezes ocorrer com as formulações de alguns fungicidas conazol e em particular formulações de epoxiconazol.

As preparações de acordo com a invenção são particularmente adequadas para o controle de fungos fitopatogênicos e, neste aspecto, são pelo menos iguais e freqüentemente superiores às formulações costumeiras dos compostos ativos 1 e 2. As preparações de acordo com a invenção são
 5 altamente eficazes contra um amplo espectro de fungos fitopatogênicos, em particular das classes dos *Ascomycetos*, *Deuteromycetos* e *Basidiomycetos*.

Eles são particularmente importantes no controle de uma grande quantidade de fungos em várias plantas cultivadas, tais como, trigo, centeio, cevada, aveia, arroz, milho, gramíneas, bananas, algodão, soja, café,
 10 cana-de-açúcar, videiras, frutas, plantas ornamentais e vegetais, tais como pepinos, feijões, tomates, batatas e cucurbitáceas e as sementes destas plantas.

Eles são especialmente adequados para o controle das seguintes doenças de plantas:

- Espécies de *Alternaria* em vegetais e frutas,
- 15 - Espécies de *Bipolaris* e *Drechslera* em cereais, arroz e tramados,
- *Blumeria graminis* (míldio em pó) em cereais,
- *Botrytis cinerea* (bolor cinzento) em morangos, vegetais, plantas ornamentais e videiras,
- 20 - *Erysiphe cichoracearum* e *Sphaerotheca fuliginea* em cucurbitáceas,
- Espécies de *Fusarium* e *Verticillium* em várias plantas,
- Espécies de *Mycosphaerella* em cereais, bananas e amendoim,
- 25 - *Phytophthora infestans* em batatas e tomates,
- *Plasmopara viticola* em videiras,
- *Podosphaera leucotricha* em maçãs,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* em trigo e cevada,
- Espécies de *Pseudoperonospora* em lúpulos e pepinos,

- Espécies de *Puccinia* em cereais,
- *Piricularia oryzae* em arroz,
- Espécies de *Rhizoctonia* em algodão, arroz e gramados,
- *Septoria tritici* e *Stagonospora nodorum* em trigo,
- 5 - *Uncinula necator* em videiras,
- Espécies de *Ustilago* em cereais e cana-de-açúcar e também
- Espécies de *Venturia* (crosta) em maçãs e pêras.

As preparações de acordo com a invenção também são adequadas para o controle de fungos prejudiciais, tais como *Paecilomyces*
 10 *variotti*, na proteção de materiais (por exemplo madeira, papel, dispersões de tintas, fibras ou tecidos) e na proteção de produtos armazenados.

As preparações são tipicamente aplicadas por tratamento de fungos nas plantas, sementes, materiais ou solo a serem protegidos contra o ataque por fungos com uma preparação aquosa diluída das preparações de
 15 acordo com a invenção que compreende uma quantidade fungicidamente eficaz dos compostos ativos 1 e 2. A aplicação pode ser realizada tanto antes como depois da infestação dos materiais, das plantas ou das sementes pelos fungos.

As concentrações de composto ativo nas preparações aquosas
 20 podem ser variadas dentro de faixas relativamente grandes. Em geral, elas estão entre 0,0001 e 1%, de preferência entre 0,0005 e 0,1%.

Quando empregadas na proteção de plantas, as taxas de aplicação estão entre 0,01 e 2,0 kg de composto ativo por ha, dependendo da espécie de efeito desejado.

25 No tratamento da semente, são geralmente usadas quantidades de composto ativo de desde 1 até 1000 g/100 kg de semente, de preferência desde 1 até 200 g/100 kg, em particular desde 5 até 100 g/100 kg.

Quando usada na proteção de materiais ou de produtos armazenados, a quantidade de composto ativo aplicado depende da espécie de

área de aplicação e do efeito desejado. As quantidades costumeiramente aplicadas na proteção de materiais são, por exemplo, de desde 0,001 g até 2 kg, de preferência de desde 0,005 g até 1 kg, de composto ativo por metro cúbico de material tratado.

- 5 Os exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção e não precisam ser entendidos como limitativos da mesma.

Análise:

A temperatura de transição vítrea foi determinada usando-se uma aparelhagem DSC30 de Mettler a uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

- 10 Os pesos moleculares foram determinado por cromatografia de permeação em gel (instrumento “Series 1100” da Agilent) que usa um detector de RI e uma coluna de 5 μ mista-D de PL a 30°C (temperatura da coluna). A fase móvel usada foi a dimetilformamida, que compreendia brometo de lítio a 0,5%. A vazão era de 1 ml/minuto. Foi realizada calibração
- 15 usando-se estojos de calibração com metacrilato de polimetila.

Preparação dos copolímeros CP

Exemplo de preparação 1: Copolímero CP1

- 250 g de DMF foram inicialmente carregados em um reator e aquecidos até 90°C. Durante um período de tempo de 3 horas, Alimentação 1,
- 20 que consiste de 49,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, 96,1 g de acrilato de 2-hidroxietila, 145,6 g de acrilato de n-butila e 148,5 g de DMF e a alimentação 2, que consiste de 8,74 g de AIBN e 301,5 g de DMF, foram adicionados em paralelo à mesma temperatura. Depois de terminadas as alimentações, a mistura foi polimerizada a 95°C durante mais 2 horas.

- 25 Exemplo de preparação 2: Copolímero CP2

300 g de DMF foram inicialmente carregados em um reator e aquecidos até 90°C. Durante um período de tempo de 3 horas, Alimentação 1, que consiste de 36,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, 184,0 g de acrilato de 2-hidroxietila, 180,0 g de acrilato de n-butila e 148,5 g de

DMF e a Alimentação 2, que consiste de 12,0 g de AIBN e 120 g de DMF, foram adicionados em paralelo à mesma temperatura. Depois de terminadas as alimentações, a mistura foi polimerizada a 95°C durante mais 2 horas.

Exemplo de preparação 3: Copolímero CP3

5 Sob gás inerte, 300 g of DMF foram inicialmente carregados em um reator e aquecidos até 90°C. Durante um período de tempo de 3 h, Alimentação 1, que consiste de 36,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, 192,0 g de acrilato de 2-hidroxietila, 172,0 g de acrilato de n-butila e 148,5 g de DMF e Alimentação 2, que consiste de 12,0 g
10 de AIBN e 120 g de DMF, foram adicionados em paralelo à mesma temperatura. Depois de terminadas as alimentações, a mistura foi polimerizada a 95°C durante mais 2 horas.

Exemplos de preparação 4 a 6

Procedimento geral de preparação

15 Em um reator para síntese AutoPlant A100 da Chemspeed®, 15 ml de DMF por reator foram inicialmente carregados em um reator e aquecidos até 95°C. Com agitação e com a temperatura sendo mantida, Alimentação 1 e partindo ao mesmo tempo em que a Alimentação 1 - Alimentação 2 foram adicionadas em paralelo durante 180 minutos e 195
20 minutos, respectivamente. Depois de terminadas as alimentações, a mistura foi pós-polimerizada a 95°C durante mais 60 minutos.

Exemplo de preparação 4: copolímero CP4

 Alimentação 1: Mistura que compreende 10,5 g de metacrilato de metila, 3,5 g de acrilato de laurila e 7,0 g de ácido 2-
25 acrilamido-metilpropanossulfônico, dissolvidos em DMF até 49 ml.

 Alimentação 2: 0,63 g of 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvido em DMF até 6 ml.

Exemplo de preparação 5: copolímero CP5

 Alimentação 1: Mistura que compreende 10,5 g de acrilato de

n-butila, 7,0 g de acrilato de 2-hidroxietila e 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, dissolvidos em DMF até 49 ml.

Alimentação 2: 0,63 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvido em DMF até 6 ml.

5 Exemplo de preparação 6: copolímero CP6

Alimentação 1: Mistura que compreende 17,5 g of acrilato de metila e 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, dissolvidos em DMF até 49 ml.

Alimentação 2: 0,63 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvido em DMF até 6 ml.

Exemplos de preparação 7 a 9

Procedimento geral de preparação:

Em um reator de síntese Accelerator™ SLT100 da Chemspeed®, por reator foi adicionado 0,21 ml de solução de iniciador 2 a 15 6,72 ml de solução de monômero 1. Com agitação, a mistura foi então aquecida a 95°C durante 4 horas, foi então adicionado mais 0,07 ml de solução de iniciador 2 e a polimerização foi concluída a 95°C durante um período de tempo de 2 horas.

Exemplo de preparação 7: CP7

20 Solução de monômero 1: Mistura que compreende 150 mg de metacrilato de metila, 450 mg de acrilato de 2-fenoxietila e 300 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico dissolvidos em DMF até 8.64 ml.

25 Solução de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvido em DMF até 1,00 ml.

Exemplo de preparação 8: CP8

Solução de monômero 1: Mistura que compreende 300 mg de metacrilato de hidroxipropila, 300 mg de estireno e 300 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico dissolvidos em DMF até 8,64 ml.

Solução de iniciador 2:100 mg de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvidos em DMF até 1,00 ml.

Exemplo de preparação 9: CP9

5 Solução de monômero 1: Mistura que compreende 450 mg de acrilato de metila, 300 mg de 1-vinil-2-pirrolidona e 150 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico dissolvidos em DMF até 8,64 ml.

Solução de iniciador 2:100 mg de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrila) dissolvidos em DMF até 1,00 ml.

10 Pesos moleculares e temperaturas de transição vítrea de copolímeros CP1 a CP4 estão relacionados na tabela 1:

Tabela 1:

Copolímero	M_n	M_w	T_g [°C]
CP1	5700	11000	16
CP2	7600	15900	-6
CP3	7800	16800	-4
CP4	12437	21853	n.d.

n.d. não determinada

Preparação de preparações Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5 de acordo com a invenção:

Procedimento geral de preparação para formulações sólidas

15 10 g de uma mistura de composto ativo de epoxiconazol e piraclostrobina (proporção em peso de 5:7 no caso de Z1, Z2 e Z3; proporção em peso de 1:1 no caso de Z5) ou epoxiconazol e metconazol (proporção em peso de 1:1 no caso de Z4) foram dissolvidos em uma solução de 30 g de copolímero CP e 70 g de DMF. O solvente foi removido sob pressão reduzida
20 a uma temperatura de 80°C, fornecendo um material sólido homogêneo que não tinha componentes cristalinos.

Nos experimentos comparativos VZ1, VZ2, VZ3 e VZ4, em vez da mistura de composto ativo 10 g de epoxiconazol puro foram formulados sob as condições fornecidas acima. Isto forneceu materiais sólidos
25 cada um tendo componentes cristalinos.

Tabela 2: Preparações das formulações sólidas de composto ativo

Preparação	Copolímero	Tipo de composto ativo	Composto ativo/ copolímero [g/g] ¹⁾
Z1	CP1	epoxiconazol/piraclostrobina 5:7 ¹⁾	1:3
Z2	CP2	epoxiconazol/piraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z3	CP3	epoxiconazol/piraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z4	CP4	epoxiconazol/metconazol 1:1 ¹⁾	1:3
Z5	CP4	metconazol/piraclostrobin 1:1 ¹⁾	1:3
VZ1*	CP1	Epoxiconazol	1:3
VZ2*	CP2	Epoxiconazol	1:3
VZ3*	CP3	Epoxiconazol	1:3
VZ4*	CP4	Epoxiconazol	1:3

*Formulação comparativa

1) proporção em peso

Por diluição das preparações Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5 com água até uma concentração de composto ativo de 64 ppm, foram obtidas soluções opticamente transparentes como água. Conseqüentemente, o tamanho médio da partícula de todas as amostras era menor do que 100 nm. Em contraste, por diluição das amostras VZ1 até VZ4, foi observada a separação de sólido.

Para determinar a estabilidade em armazenagem, amostras de preparações Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5 foram armazenadas durante 5 meses a -10°C, temperatura ambiente ou 55°C. Em nenhuma das amostras houve qualquer formação de material cristalino. Depois do período de tempo, todas as amostras podiam ser diluídas com água para fornecer soluções transparentes como água.

Testes de aplicação

Exame da ação fungicida

A preparação de composto ativo em questão foi preparada como uma solução de estoque que tem uma concentração de 64 ppm de composto ativo e então diluída com água até a concentração de composto ativo apresentada a seguir (tabela 3).

Folhas de mudas de trigo envasadas do cultivar “Kanzler” foram inoculadas com uma suspensão de esporos de ferrugem marrom (*Puccinia recondita*). Os vasos foram então colocados em uma câmara com

alta umidade atmosférica (90 até 95%) e a 20 até 22°C durante 24 horas. Durante este período de tempo, os esporos germinaram e os tubos de germe penetraram no tecido da folha. No dia seguinte, as plantas infectadas foram borrifadas até o ponto de escorrimento com uma suspensão aquosa que tem a

5 concentração de composto ativo apresentada a seguir. A suspensão foi preparada como descrito acima. Depois que o revestimento aplicado pelo spray secou, as plantas teste foram cultivadas em uma estufa a temperaturas entre 20 e 22°C e a 65 até 70% umidade atmosférica relativa durante 7 dias. Foi então determinada a extensão do desenvolvimento do fungo da ferrugem

10 sobre as folhas.

Os resultados do teste biológico estão resumidos na tabela 3. Os resultados demonstram que, a baixas taxas de aplicação, a mistura de composto ativo estabilizada por copolímero tem melhor atividade fungicida do que os produtos comerciais

15 **Tabela 3:**

	Infestação [%]	Infestação [%]	Infestação [%]	Infestação [%]
Taxa de aplicação da preparação [ppm]	Z1	Z2	Z3	Suspoemulsão convencional ¹⁾
32	2	4	0	6
16	15	18	6	16
8	43	40	43	60

1) Preparação da suspoemulsão convencional:

4,7% em peso de epoxiconazol

12,5% em peso de piraclostrobina

29,2% em peso de solventes aromáticos

20 aproximadamente 12% em peso de etoxilato de álcool graxo e

aproximadamente 4% em peso de espessante biocida

sal de sódio de ácido fenolsulfônico / formaldeído em a litro de formulação aquosa

REIVINDICAÇÕES

1. Preparação, caracterizada pelo fato de que compreende uma mistura de pelo menos dois agentes ativos diferentes para a proteção de plantas, em que

5 a) pelo menos um composto fungicidamente ativo é selecionado do grupo dos conazóis (composto ativo 1) e b) agente ativo para a proteção de plantas (composto ativo 2) tem uma solubilidade em água a 20°C menor do que 20 g/l,

além disso compreendendo

10 c) pelo menos um copolímero CP construído de monômeros M etilenicamente insaturados, em que os monômeros M compreendem

α) pelo menos um monômero M1 monoetilenicamente insaturado

que tenha pelo menos um grupo ácido sulfônico e

15 β) pelo menos um monômero M2 neutro monoetilenicamente insaturado,

em que a razão de composto ativo 1 para pelo menos um outro agente ativo para a proteção de plantas 2 está na faixa de desde 1:10 até 10:1.

20 2. Preparação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto ativo 1 é o epoxiconazol.

3. Preparação de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o composto ativo 2 é selecionado do grupo que consiste de fungicidas de conazol diferentes do composto ativo 1, estrobilurinas, fungicidas de morfolina, espiroxamina, clorotalonil,
25 metrafenona e boscalid.

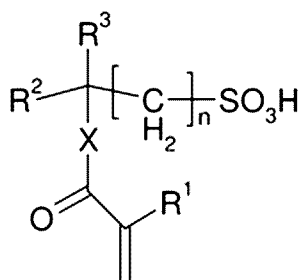
4. Preparação de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizada pelo fato de que o composto ativo 1 é o epoxiconazol e o composto ativo 2 é a piraclostrobina.

5. Preparação de acordo com a reivindicação 2 ou 3,

caracterizada pelo fato de que o composto ativo 1 é o epoxiconazol e o composto ativo 2 é selecionado do grupo que consiste de procloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol e triticonazol.

5 6. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que no copolímero CP os monômeros M1 constituem 1 até 90% em peso da quantidade total dos monômeros M que constituem o copolímero CP.

10 7. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os monômeros M1 são selecionados entre os monômeros de fórmula I



n é 0, 1, 2 ou 3;

X é O ou NR^5 ;

R^1 é hidrogênio ou metila;

15 R^2, R^3 independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_4 -alquila e

R^5 é hidrogênio ou C_1 - C_4 -alquila.

20 8. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que no copolímero CP os monômeros M2 compreendem pelo menos um monômero M2a que tem uma solubilidade em água a 20°C menor do que 50 g/l.

 9. Preparação de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que os monômeros M2a constituem 10 até 99% em peso da quantidade total dos monômeros M que constituem o copolímero CP.

25 10. Preparação de acordo com a reivindicação 8 ou 9,

caracterizada pelo fato de que os monômeros M2a são selecionados do grupo que consiste de monômeros vinilaromáticos, ésteres de ácido acrílico com C₂-C₂₀-alcanóis, C₄-C₁₀-cicloalcanóis, fenil-C₁-C₄-alcanóis e fenóxi-C₁-C₄-alcanóis e os ésteres de ácido metacrílico com C₁-C₂₀-alcanóis, C₄-C₁₀-cicloalcanóis, fenil-C₁-C₄-alcanóis e fenóxi-C₁-C₄-alcanóis.

11. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizada pelo fato de que no copolímero CP os monômeros M2 adicionalmente compreendem pelo menos um monômero M2b que tem uma solubilidade em água a 20°C de mais do que 50 g/l.

12. Preparação de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que a quantidade total dos monômeros M1 + M2b constitui 10 até 90% em peso da quantidade total dos monômeros M que constituem o copolímero CP.

13. Preparação de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que os monômeros M2b são selecionados do grupo que consiste de hidróxi-C₂-C₄-alquil ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrila, N-vinillactamas e acrilato de metila.

14. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizada pelo fato de que os monômeros M2a compreendem pelo menos um primeiro monômero M2a(1) que têm uma solubilidade em água a 20°C de desde 1 até < 50 g/l e pelo menos um segundo monômero M2a(2) que tem uma solubilidade em água a 20°C de < 1 g/l.

15. Preparação de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que os monômeros M2a(1) são selecionados do grupo que consiste de ésteres de ácido acrílico com C₂-C₄-alcanóis e de ésteres de ácido metacrílico com C₁-C₄-alcanóis.

16. Preparação de acordo com a reivindicação 14 ou 15,

caracterizada pelo fato de que os monômeros M2a(2) são selecionados do grupo que consiste de acrilatos de C₆-C₂₀-alquila e de metacrilatos de C₆-C₂₀-alquila.

5 17. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizada pelo fato de que compreende:
desde 1 até 89% em peso de monômeros M1,
desde 10 até 98% em peso de monômeros M2a(1) e
desde 1 até 89% em peso de monômeros M2a(2),
todas as citações em% em peso estando baseadas na
10 quantidade total de monômeros M que constituem o copolímero CP.

18. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizada pelo fato de que o copolímero CP tem um peso molecular médio em peso na faixa de desde 1000 até 100 000 Dáltons.

15 19. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizada pelo fato de que compreende o copolímero CP em uma quantidade de desde 10 até 1000% em peso, baseada na quantidade total de composto ativo 1 e de composto ativo 2.

20. Preparação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizada pelo fato de que está em forma sólida.

20 21. Preparação de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que estar na forma de um grânulo ou pó dispersível em água.

22. Preparação de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente um veículo
25 inorgânico inerte finamente dividido.

23. Processo para a produção de uma preparação como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que compreende misturar intimamente o composto ativo 1, o copolímero CP e o composto ativo 2.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a mistura compreende as etapas a seguir:

i) fornecer uma solução de composto ativo 1, de copolímero CP e de composto ativo 2 em um solvente orgânico e

5 ii) remover o solvente orgânico.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a dispersão do material obtido na etapa ii) ou a solução obtida na etapa i) em água.

26. Uso de preparações como definidas em qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de ser para o combate de fungos fitopatogênicos.

RESUMO

“PREPARAÇÃO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA, E, USO DE PREPARAÇÕES”

A invenção refere-se a preparações, em particular a

5 preparações protetoras de plantas, que contêm uma mistura de pelo menos duas substâncias ativas protetoras de plantas diferentes, em que a) pelo menos uma substância ativa é selecionada de um grupo de conazol (substância ativa 1) e b) uma outra substância ativa protetora de plantas (substância ativa 2) cuja solubilidade em água a uma temperatura de 20°C é menor que 20 g/L, c)

10 pelo menos um tipo de co-polímero CP que consiste de monômeros M que compreendem α) pelo menos um tipo de monômero M1 monoetilenicamente insaturado que compreende pelo menos um grupo ácido sulfônico e β) pelo menos um tipo de monômero M2 neutro monoetilenicamente insaturado em que a razão quantitativa entre a substância ativa 1 e a outra substância ativa 2

15 protetora de plantas está na faixa de 1:10 até 10:1.