



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

(11) PI 0608562-8 B1



(22) Data de Depósito: 23/02/2006

(45) Data da Concessão: 08/09/2015
(RPI 2331)

(54) Título: MÉTODO PARA CONTROLAR DANO DE UM MATERIAL POR PESTE, COMPOSIÇÃO E CÁPSULA

(51) Int.Cl.: A01N25/28; A01N43/90; A01N47/02; A01N25/22; A01P7/04

(30) Prioridade Unionista: 24/02/2005 EP 05 004006.2

(73) Titular(es): SYNGENTA LIMITED, SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

(72) Inventor(es): ANDY PIERCE, ANNE WALLER, BOB PERRIN, IAN MALCOLM SHIRLEY, PATRICK MULQUEEN, TANYA WRIGHT

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA CONTROLAR DANO DE UM MATERIAL POR PESTE, COMPOSIÇÃO E CÁPSULA"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para aperfeiçoar a distribuição de um pesticida a seu local alvo, onde o pesticida é pelo menos ativo via ingestão, e é fotoinstável, e composições encapsuladas por tal método.

10 Existe uma necessidade de modos específicos de controlar o dano de materiais, tais como plantas e materiais de construção, por pestes. Muitas tais pestes têm condições alcalinas no intestino. Adicionalmente, muitos pesticidas incluindo inseticidas ativos via ingestão, são fotoinstáveis, e sofrem de perda de eficiência na luz solar. Além disso, é desejável aperfeiçoar a seletividade de referidos inseticidas a insetos benéficos, e minimizar a exposição do operador durante uso.

15 As tecnologias de cápsula têm sido existentes por um número de anos (vide, por exemplo, GB1513614, CA2133779, WO00/05951, US6485736, e US5846554). Por cápsula é significativo uma composição na qual uma substância é embutida em outra substância. As microcápsulas para uso na presente invenção podem variar de 0,5 a 1000 micrometros, preferivelmente de 0.5 a 100 micrometros, e, particularmente, preferivelmente, de 20 1 a 40 micrometros.

Tecnologias de cápsula iniciadas por base têm também sido descritas para pesticidas (vide, por exemplo, WO00/05951).

25 Adicionalmente, o uso de um fotoprotetor em cápsulas para inibir a fotodegradação de um inseticida tem sido descrito em WO96/33611, onde a cápsula contém suspensões particuladas selecionadas de dióxido de titânio, óxido de zinco e misturas destes.

30 Por fotoprotetor, é significativo um composto ou combinação de compostos que reduzem a degradação química de um pesticida que é induzida pela luz, tipicamente entre os comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm. Tal degradação é tipicamente denominada fotoinstabilidade ou fotodegradação, e referido pesticida é, de fato, para ser fotoinstável ou fotossensível.

Verificou-se agora que certas composições contendo um pesticida que são, ambas pelo menos ativas via ingestão, e fotoinstáveis, proporcionam controle inesperado de pestes que têm condições alcalinas no intestino.

5 O termo "ingestão" é compreendido para referir-se ao consumo por uma peste de um material agronômico ou não-agronômico (por exemplo, planta, isca, produto alimentício, ou outro material fagoestimulatório) tratado com um pesticida. Então a ação do referido pesticida na referida peste ocorre principalmente, via o intestino.

10 Conseqüentemente, em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um método para controlar dano de um material por uma peste, que compreende aplicar ao material uma composição compreendendo uma cápsula, que compreende:

15 (a) um pesticida pelo menos ativo via ingestão, e que seja fotoinstável, e

(b) pelo menos um composto fotoprotetor selecionado a partir de todos-trans-(todos-E)-1,1'-(3,7,12,16-tetrametil-1,3,5,7,9,11,13,15,17-octadecanonaeno-1,18-diil)bis[2,6,6-trimetilciclohexeno; 2-etilhexil-p-metoxicinamato; 1,3-bis-[2'-ciano-3',3'-difenilacrilóil)óxi]-2,2-bis-[[2-ciano-3',3'-difenilacrilóil)óxi]metil]propano; etil 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoato; 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato; 2,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2-[(2-metil-3H-indol-3-ilideno)-etilideno]-1H-Indole, monoclóridato; 3,6-diamino-10-metilacridinium cloreto + 3,6-diaminoacridina; monossódio 1-amino-9,10-dihidro-9,10-dioxo-4-(fenilamino)-2-antracenosulfonato; 1-amino-2-metil-9,10-antracenosulfonato; 1,4-bis-
25 [(1-metiletil)amino]-9,10-antracenosulfonato; 1,4-bis[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenosulfonato; 1-hidróxi-4-[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenosulfonato; monossódio 4-hidróxi-3-[(2-hidróxi-1-naftalenil)azo]-benzenossulfonato; monossódio 4-[(2-hidróxi-1-naftalenil)azo]-3-metil-benzenossulfonato; 4-[(4-nitrofenil)azo]-N-fenil-benzenomina; 4-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-fenol; 3-[etil[4-
30 [(4-nitrofenil)azo]fenil]amino]-propanonitrila; 4-[(4-nitrofenil)azo]-benzenomina; monossódio 3-hidróxi-4-[(1-hidróxi-2-naftalenil)azo]-7-nitro-1-naftalenossulfonato; 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol; 1-[[4-[(di-

metilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol; 1-(orto-tolilazo)-2-naftol; tetrassódio 4-amino-5-hidróxi-3,6-bis[[4-[[2-(sulfoóxi)etil]sulfonil]fenil]azo]-2,7-naftalenodisulfonato; 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol; 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol; 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina; 1-(fenilazo)-2-naftalenol; 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol; 1,3(2H)-diona, 2-(3-hidróxi-2-quinolinil)-1H-indeno; 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indol-3-ona; disódio 2-(1,3-dihidro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-ilideno)-2,3-dihidro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonato; mistura de 1-(fenilazo)-2-naftalenol com 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona; mistura de 1-(fenilazo)-2-naftalenol com 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona e 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol; benzo[a]fenoxazin-7-ium, 5-amino-9-(dietilamino)-, sulfato; N-[4-[-(dietilamino)fenil](2,4-disulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-N-etil-etanaminium, sal interno, sal de sódio; cloreto de N-[4-[[4-(dimetilamino)fenil][4-(fenilamino)-1-naftalenil]metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-N-metil-metanaminium; cloreto de N-[4-[[4-(dimetilamino)fenil][4-(etilamino)-1-naftalenil]metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-N-metil-metanaminium; 4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidróxi-2',4',5',7'-tetraiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanten]-3-ona sal de disódio; 2-(3,4-dihidroxifenil)-3,5,7-trihidróxi-4H-1-benzopiran-4-ona; N,N',N'',N'''-tetraquis(4,6-bis(butil-(N-metil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)amino)triazin-2-il)-4,7-diazadecano-1,10-diamina; poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil]imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]; mistura de ésteres de 2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidinol com ácidos graxos mais altos (principalmente ácidos esteárico e palmítico); ácido propionódico, [(4-metóxi-fenil)-metileno]-, sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster; bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidila); bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster; polímero de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina com produtos de reação 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina com 3-bromo-1-propeno, N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, oxidados, hidrogenados; 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol; octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato; 2-terc-butil-1,4-benzenodiol;

'2,2'-dihidróxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidróxi-4-metoxibenzo-fenona; 2-hidróxi-4-n-octiloxibenzofenona; ácido 2-(4-dietilamino-2-hidro-xibenzoil)-benzóico, hexil éster; 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona; '2(2'-hidróxi-5'-t-octilfenil) benzotriazol; α -[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dime-tiletil)-4-
5 hidroxiphenil]-1-oxopropil]- ω -hidróxi-poli(óxi-1,2-etanodil); 2-(2'-hi-dróxi-3'-dodecanil-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis-(1-metil-1feniletil)fenol; '2-(2'-hidróxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotria-zol; '2-(2'-hidróxi-3,5-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol; ácido 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-di-metiletil)4-hidróxi-
10 benzenopropanóico, alquil éster C7-9 ramificados e lineares; 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-[2-hidróxi-3-(dodecilóxi- e tridecilóxi)-propóxi]fenóis; óxido de zinco; dióxido de titânio; mistura de óxido de zinco e dióxido de titânio; negro-de-fumo micronizado; n-propil éster do ácido 3,5,6-trihidroxibenzóico; iodeto de sódio; 2,2'-tiobis[4-t-octilfenolato]-beta-buti-
15 lamina níquel (II); 2-etil,2'-etoxioxalanilida; 3,9-bis(octadecilóxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5.5]undecano + 1,1',1''-nitrilotris-2-propanol; 3,9-bis[2,4-bis(1-metil,1-feniletil)fenóxi]-2,4,8,10-tetraoxa, 3,9-difosfapiro[5.5]-undecano; tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito; 1,2-dihidroxiantraquinona; ácido de 7- β -D-glucopiranosil-9,10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidróxi-1-metil-9,10-dioxo-2-
20 antracencarboxílico; 5-hidróxi-1,4-naftoquinona; sulfeto de sódio; distearil-dissulfeto; disteariltiodipropionato;

e cada um destes opcionalmente em combinação com um hidróxi anisol butilato; e

no qual a barreira polimérica ou porções dentro da barreira polimérica da
25 cápsula são cliváveis por base.

Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona uma composição conforme definida no primeiro aspecto.

Em um terceiro aspecto, a presente invenção proporciona uma cápsula conforme definida no primeiro aspecto.

30 Em uma concretização de cada aspecto da invenção, a cápsula consiste essencialmente, preferivelmente, em (a) + (b), conforme definido no primeiro aspecto.

As cápsulas, de acordo com a presente invenção, são caracterizadas pelo encapsulamento do pesticida, e pelo menos um fotoprotetor no interior de uma barreira polimérica clivável de base; elas são designadas de modo a quebrarem-se ou desintegrarem-se relativamente rapidamente sob condições básicas de modo a liberar o pesticida encapsulado no ambiente circundante.

Descrição das Figuras:

Figura 1: fotoestabilidade de benzoato de emamectina co-encapsulado com fotoprotetores diferentes.

10 Figura 2: fotoestabilidade de benzoato de emamectina co-encapsulado com fotoprotetores diferentes.

A invenção é descrita em detalhe abaixo.

No exemplo, a cápsula não está em um ambiente básico; ela funciona como uma formulação de liberação controlada de difusão. Uma vantagem particular da presente invenção é que a liberação, via difusão, é minimizada, enquanto ainda permite liberação rápida sob condições básicas, de modo a dar atividade mínima sob contato, enquanto mantém alta atividade após ingestão.

A barreira polimérica de encapsulamento pode conter quaisquer porções sensíveis à base, tal que a barreira polimérica "iniciada" ou quebrada é iniciada quando submetida às condições básicas, preferivelmente em uma situação em que o pH resultante é de cerca de 8 a cerca de 13, mais preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 11.

Em uma concretização preferida, a barreira polimérica de encapsulamento é da química de aminoplasto, produzida por um processo de microencapsulamento compreendendo reagir um pré-polímero de resina amina com um composto tendo ou mais grupos éster ou tioéster que são cliváveis sob condições básicas, e dois ou mais outros grupos funcionais capazes de reagirem com a resina. Preferivelmente, a resina amino é uma resina eterificada.

30 Preferivelmente, o éster ou tioéster contendo o composto é um agente de reticulação produzido pela reação de um álcool C₁-C₂₀ alifático ou

cicloalifático multifuncional contendo pelo menos dois, preferivelmente pelo menos 3, grupos funcionais que são capazes de esterificação, tais como pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetilolpropano, glicerol, mercaptoetanol, 3-mercaptopropano-diol, 1, 2, 4-butanotriol, 1, 3, 5-
5 ciclohexanotriol, 1, 2, 3-heptanotriol, sorbitol, ou 2, 3-dimercapto-1-propanol, com um ou mais ácidos C₂-C₆ 2-(hidróxi ou tiol) substituídos alcanóicos. Os processos para produção de tais compostos e suas incorporações em cápsulas de aminoplasto são descritos em WO 0005951 que é aqui incorporado por referência.

10 Base preferida sensível a reticuladores são produzidas pela reação de pentaeritritol com uma mistura de ácidos glicólico e mercaptoacético.

O processo para produção de aminoplasto ou cápsulas de uréia-formaldeído é descrito nas Patentes U.S. 4.956.129 e 5.160.529, que são aqui incorporadas por referência, e é geralmente conforme segue:

15 uma solução orgânica ou fase de óleo é provida, que compreende o material a ser encapsulado, um pré-polímero de resina amina eterificado, preferivelmente dissolvido no material a ser encapsulado, e em que de cerca de 50% a cerca de 98% dos grupos metilol do pré-polímero foram eterificados com C₄-C₁₀ álcool, e o agente de reticulação, o último preferivel-
20 mente dissolvido no material a ser encapsulado. Solventes adequados tendo baixa solubilidade na água podem ser incluídos na fase orgânica quando os materiais a serem encapsulados são sólidos. Em seguida, uma emulsão desta solução orgânica ou fase de óleo é criada em uma solução aquosa de fase contínua compreendendo água e um agente ativo de superfície, em que
25 a emulsão compreende gotículas discretas da fase orgânica dispersas na fase aquosa, tal que é formada uma interface entre as gotículas discretas da fase orgânica e o material aquoso de fase contínua circundante. Em seguida, condensação *in situ* entre a resina e reticulador, e cura do polímero resultante na fase orgânica adjacente à interface entre as fases, é produzida
30 pelo aquecimento simultâneo da emulsão a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 100°C, e adição à emulsão de um agente de acidificação, e opcionalmente um catalisador de transferência de fase, e manutenção da

emulsão em um pH de entre cerca de 0 e cerca de 4, e uma temperatura de cerca de 20 a cerca de 60°C por um período de tempo suficiente para permitir completamente substancial de condensação *in situ* do pré-polímero de resina e reticulador, de modo a converter as gotículas líquidas da fase orgânica em cápsulas que consistem de barreira polimérica de polímero permeável sólida encerrando o material líquido encapsulado.

Solventes preferidos para a presente invenção incluem alquil naftalenos, tais como aqueles vendidos sob a marca comercial Solvesso, e octilmetoxicinamato.

Em outra concretização, a barreira polimérica de encapsulamento é compreendida de um ou mais compostos politiol, no qual dois mols de tiol são acoplados juntos para formar uma ligação de dissulfeto que é capaz de clivagem sob condições básicas. Em um aspecto particular desta invenção, estes compostos são incorporados em uma parede de cápsula, no qual os materiais de parede podem incluir uma resina de aminoplasto. Adicionalmente, com relação às ligações de dissulfeto, estas ligações podem estar presentes ou pré-preparadas nos materiais de partida usados para formar a parede, ou as ligações podem ser geradas durante a formação da parede. O processo para produção de cápsulas contendo ligações de dissulfeto é descrito na Patente U.S. 6.485.736, que é aqui incorporada por referência.

Em uma concretização adicional, a barreira polimérica de encapsulamento contém um polímero sensível à base, exemplos dos quais incluem, entre outros, poli(estireno-co-maléico anidrido), poli(maléico anidrido-alt-1-octadeceno) e poli(maléico anidrido-alt-1-tetradeceno). Estes polímeros podem ser incorporados na barreira polimérica de encapsulamento, via um número de metodologias conhecidas àqueles versados na técnica, incluindo, por exemplo, coacervação ou evaporação de solvente.

As precedentes são descrições da produção de cápsulas, pelas quais os encapsulados são suspensos em um meio líquido. Alternativamente, a suspensão pode ser convertida em um produto seco por secagem por atomização, ou outras técnicas conhecidas.

Na concretização onde a barreira polimérica de encapsulamento

é de química de aminoplasto com um ou mais grupos éster ou tioéster que são cliváveis sob condições básicas, o equilíbrio entre liberação controlada via difusão e liberação rápida considerada por "iniciação" ou quebra quando submetido à condições básicas, pode ser controlado por seleção criteriosa

5 de agentes de reticulação que podem ser usados em combinação com os compostos que são cliváveis sob condições básicas. Derivados de pentaeritritol, tais como pentaeritritol tetraquis (mercaptopropionato) (vendido sob a marca comercial Mercaptate Q-43 Ester) são conhecidos por serem úteis como agentes de modificação de parede para cápsulas de uréia-

10 formaldeído, conforme descrito, por exemplo, nas Patentes U.S. 4.956.129, 5.160.529 e 5.332.584. Pela reação com éter ou grupos metilol no pré-polímero, estes derivados aumentam o grau de reticulação, fortalecendo a parede neste momento, e diminuindo sua permeabilidade. Os agentes de reticulação sensíveis à base têm ligações relativamente fracas nos grupos

15 éster e/ou tioéster (-XCO-; onde X = O ou S) que são átomos de enxofre ou oxigênio de retirada de alfa a elétron que fazem com que as ligações fracas sejam susceptíveis a hidrólise na presença de base.

No aspecto em que liberação via difusão é minimizada, de modo a proteger os insetos benéficos, por exemplo, a razão de fortalecimento de

20 parede: reticulador sensível à base é escolhida de modo a minimizar a difusão, enquanto ainda mantém a liberação rápida quando submetido à condições básicas. A razão do fortalecimento de parede: reticulador sensível à base pode estar entre cerca de 50:1 e 1:10, preferivelmente entre 20:1 e 1:3, ainda mais preferivelmente entre 10:1 e 1:1. A concentração total dos reticu-

25 ladores pode estar entre cerca de 0,4 e 7,5, preferivelmente entre 1 e 4 peso por cento da fase orgânica.

Reticuladores de fortalecimento de parede preferidos usados em combinação com os reticuladores sensíveis à base, são pentaeritritol tetraquis (mercaptopropionato) e pentaeritritol tetraquis (mercaptoacetato).

30 A quantidade de pré-polímero de resina amino na fase orgânica não é crítica à prática desta invenção. É conveniente, contudo, usar uma fase orgânica de uma concentração de pré-polímero a partir de cerca de 1%

a cerca de 70% em uma base de peso, preferivelmente de cerca de 4% a cerca de 50%, particularmente preferivelmente de cerca de 5% a cerca de 20%.

Os pré-polímeros úteis na presente invenção são aqueles conhecidos das patentes U.S. 4.956.129 e 5.160.529; a saber, pré-polímeros de resina amina eterificados com uma alta solubilidade na fase orgânica, e uma baixa solubilidade em água. Na forma não-eterificada, o pré-polímero contém um grande número de grupos metilol e sua estrutura molecular. Pré-polímeros eterificados têm os átomos de hidroxil hidrogênio substituídos por grupos alquila, e são obtidos por condensação de um composto contendo grupos amina com formaldeído e um álcool. Os pré-polímeros são solúveis na fase orgânica quando os grupos alquila têm quatro ou mais átomos de carbono, e em que mais do que cerca de 50% dos átomos de hidroxil hidrogênio na molécula de pré-polímero foram substituídos. Aqueles úteis no processo acima são aqueles em que de cerca de 50% a cerca de 98% dos átomos hidroxil hidrogênio foram substituídos por grupos alquila, conforme alguns grupos hidroxila são necessários para a condensação/polimerização que ocorre na etapa de formação de parede. Preferivelmente de cerca de 70% a cerca de 90% dos grupos metilol foram eterificados com preferivelmente um álcool C₄-C₆. O álcool pode ser de cadeia reta ou ramificada.

A resina amina pode ser uma de quatro tipos gerais: uréia-formaldeído, melamina-formaldeído, benzoguanamina-formaldeído e glicoluril-formaldeído. As primeiras duas mencionadas são preferidas, com pré-polímeros de uréia-formaldeído sendo mais preferidos. Os pré-polímeros utilizados podem ser pré-polímeros de resina amina eterificados comercialmente disponíveis. Alguns pré-polímeros eterificados comercialmente disponíveis são aqueles vendidos por Cytec sob as marcas comerciais Beetle® e Cymel®, a linha Beckamine® vendida por Reichhold Chemicals, e a linha Resimen® vendida por Solutia.

Pré-polímeros particularmente preferidos são Beetle-80 e Beetle-105010.

Os exemplos acima servem para ilustrar o escopo da invenção.

Seria óbvio àqueles versados na técnica que qualquer condensado de amino-formaldeído que satizfaça os critérios de solubilidade de óleo e polimerização interfacial seria adequado.

Os pré-polímeros podem também ser preparados por técnicas conhecidas, por exemplo, pela reação entre a amina (preferivelmente uréia
5 ou melamina), formaldeído e álcool.

Uma vez que a fase orgânica tenha sido formada, uma emulsão é, em seguida, preparada pela dispersão da fase orgânica em uma solução aquosa compreendendo água e um agente ativo de superfície. As quantida-
10 des relativas de fases orgânica e aquosa não são críticas à prática desta invenção, e podem variar sobre uma faixa ampla, determinada mais por conveniência e facilidade de manuseio. No uso prático, a fase orgânica compreenderá um máximo de cerca de 55% por volume da emulsão total, e compreenderá gotículas discretas de fase orgânica dispersas na solução aquo-
15 sa.

O agente ativo de superfície pode ser qualquer da ampla variedade de compostos conhecidos por serem úteis para abaixamento da tensão superficial de uma interface de fluido, incluindo ambos agentes ativos de superfície não-iônico e iônico. A quantidade de agente ativo de superfície não é
20 crítica, mas, por conveniência, geralmente compreende de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso da fase aquosa.

Agentes ativos de superfície incluem Mw polivinilálcoois inferiores, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, e alquilnaftalenos sulfonatados.

Em alguns sistemas, a estabilidade da emulsão pode ser aumentada pela adição de um colóide de proteção à fase aquosa. O colóide de proteção estabiliza um sistema dispersado contra agregação, floculação e coalescência. Muitos materiais são conhecidos para funcionar como colóides de proteção, e são disponíveis comercialmente. O colóide pode ser adicionado à fase aquosa antes da formação da emulsão, ou após a formação da
30 mesma. A quantidade exata do colóide não é crítica; mais convenientemente entre cerca de 0,1% e cerca de 5,0% de colóide em peso em termos da fase

aquosa é utilizado.

Estabilizadores de colóide preferidos são polivinilálcool, condensados de naftaleno-formaldeído sulfonatados, tais como Lomar D suprido por Cognis, e ligninas kraft sulfonatadas, tais como Reax 85A e 100M supridas por Westvaco.

O tamanho de gotícula da emulsão não é também crítico à invenção. Para maior utilidade, o tamanho da gotícula estará na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 4.000 microns de diâmetro, preferivelmente de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns de diâmetro, mais preferivelmente de cerca de 1 micron a cerca de 25 microns de diâmetro. A emulsão é preparada conforme é usual, empregando qualquer agitador de alto cisalhamento convencional. Uma vez que o tamanho da gotícula desejado é obtido, agitação suave é geralmente suficiente para impedir crescimento próprio através de todo restante do processo.

Uma vez que o tamanho de gotícula desejado tenha sido alcançado, o sistema total é, em seguida, acidificado a um pH de entre cerca de 0 e cerca de 4,0, preferivelmente entre cerca de 1,0 e cerca de 3,0. Isto faz com que o pré-polímero e reticulador polimerizem por condensação *in situ*, e formem uma barreira polimérica que encerra completamente cada gotícula. Acidificação pode ser efetuada por quaisquer meios adequados, incluindo qualquer ácido solúvel em água, tais como ácidos fórmico, cítrico, clorídrico, sulfúrico, ou fosfórico, e similares. A acidificação pode também ser efetuada pelo uso de dispersantes ácidos ou agentes ativos de superfície que podem funcionar como catalisadores de transferência de fase, provido que eles são adicionados ao sistema após a emulsão tiver sido formada.

Alquilnaftalenos sulfonatados são tais agentes de transferência de fase preferidos que promovem polimerização interfacial.

Conforme a parede de polímero se torna mais rígida, o contato entre os grupos ativos no pré-polímero torna-se mais difícil. Desse modo, a reação de polimerização de condensação *in situ* é autoterminante, e é geralmente permitida se desenvolver até completamento. Contudo, se desejado, a reação pode ser cessada antes do completamento pela elevação do

pH. Dessa maneira, a tensão, rigidez e permeabilidade podem ser controladas.

A razão da polimerização de condensação in-situ aumenta com ambas acidez e temperatura, dependendo do pH. A reação pode, portanto, ser conduzida dentro da faixa ou de cerca de 20°C a cerca de 100°C, preferivelmente entre 40°C e cerca de 60°C. A reação geralmente será completada dentro de poucas horas, embora com alta acidez e alta temperatura ela possa ser completada dentro de minutos.

As cápsulas podem ser pós-formuladas com agentes de antiassentamento, que incluem polissacarídeos solúveis em água, tal como goma xantana, polissacarídeos insolúveis em água, tal como celulose microcristalina, e argilas estruturadas, tais como bentonitas. Celulose microcristalina é um agente de antiassentamento preferido.

As cápsulas, de acordo com a presente invenção, são preparadas de maneira a obter, ou uma cápsula reservatório, ou uma cápsula matriz. Referidas cápsulas são preferivelmente cápsulas reservatório que contêm um líquido veículo que é substancialmente imiscível em água.

As cápsulas, de acordo com a invenção, são preferivelmente dispersas na composição, que é vantajosamente um meio aquoso.

Em uma concretização, as cápsulas são dispersas em uma fase contínua aquosa, enquanto o líquido veículo no interior das cápsulas é substancialmente imiscível em água. Conforme aqui usado, substancialmente imiscível em água significa que referido líquido veículo pode demonstrar um miscibilidade em água mínima a uma extensão que a cápsula é formável.

Em uma concretização preferida, as cápsulas, de acordo com a presente invenção, são preparadas com pelo menos um composto selecionado a partir dos compostos acima definidos em (b), que é dissolvido ou disperso no líquido veículo.

Em outra concretização preferida, a cápsula, de acordo com a presente invenção, é preparada com um pesticida conforme definido em (a), que é dissolvido ou disperso no líquido veículo.

Os pesticidas abaixo mencionados são ingredientes ativos para

uso na indústria agroquímica. Uma descrição de sua estrutura, bem como outros pesticidas (por exemplo, fungicidas e inseticidas), podem ser encontrados no Manual de Pesticida, versão 3.1, 13ª Edição, Ed. CDC Tomlin, British Crop Protection Council, 2004-05. O número seguinte ao nome do composto é o número de entrada dado no Manual de Pesticida.

Em uma concretização preferida, as cápsulas, de acordo com a presente invenção, são caracterizadas pelo encapsulamento de um inseticida, que é pelo menos ativo via ingestão, e é fotoinstável, selecionado a partir de emamectina (291), espinosad (737), milbemectin (557), abamectin (1), profenofos (662), lufenuron (490), tiodicarb (799), lambda-cialotrin (198), fenoxicarb (340), deltametrin (223), tiacloprid (791), triflumuron (835), silaflufen (728), tebufenozide (762), aldicarb (16), metoxifenozone (535), clorpirifos metila (146), indoxacarb (465), clorfenapir (130) e fipronila (354).

Este pesticida é mais preferivelmente selecionado de emamectina, clorfenapir, espinosad, milbemectin, fipronila, profenofos, deltametrin, lambda-cihalotrin, indoxacarb e abamectin.

Este pesticida é ainda mais preferivelmente emamectina, espinosad ou fipronila. Em uma concretização, um inseticida sinérgico, tal como piperonil butóxido (649), é usado em combinação com o pesticida. Uma combinação da fipronila e piperonil butóxido é particularmente efetiva nas cápsulas de acordo com a invenção.

Em uma concretização preferida, as cápsulas, de acordo com a presente invenção, são preparadas com pelo menos um outro pesticida (co-pesticida), tal como outro pesticida que pode ser ativo no estômago ou não, um fungicida, ou um herbicida que ampliaria o espectro do controle de pesticida (a). Portanto, pesticidas (a) que são ativos no estômago e fotoinstáveis, conforme definidos acima, podem ser usados como co-pesticidas.

Exemplos de co-pesticidas são acefato (2), acetamiprid (4), acetoprole (1-[5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-(metilsulfinil)-1H-pirazol-3-il]etanona), alfa-cipermetrin (202), azinfos-metila (45), azoxistrobin (47), benalaxila (56), benalaxil-M (metil *N*-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(fenilacetil)-D-alaninato), benclotiaz (7-cloro-1,2-benzisotiazol), bendicoarb (58), benfura-

carb (60), benomila (62), bensultap (66), bifentrin (76), bitertanol (84), boscalid, (88) captan (114), carbendazim (116), carbarila (115), carbofurano (118), carbosulfano (119), carboxin (120), carbpropamid (2,2-dicloro-*N*-[1-(4-clorofenil)etil]-1-etil-3-metilciclopropanocarboxamida, clorotalonila (142), clorpiifos-metila (146), clotianidin (165), sais de cobre (tal como sulfato de cobre (172), óxido cuproso (181), mistura Bordeaux (87), hidróxido de cobre (169), sulfato de cobre (tribásico) (173), oxiclureto de cobre (171) e octanoato de cobre (170)), cimoxanila (200), cipermetrin (201), ciproconazol (207), ciprodinila (208), ciromazina (209), dazomet (216), diazinon (227), difenoconazol (247), dimetoate (262), dimoxistrobin (266), diniconazol (267), dinotefurano (271), etaboxam (*N*-(ciano-2-tienilmetil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolecarboxamida), etirimol (5-butil-2-(etilamino)-6-metil-4(1*H*)-pirimidinona), etiprol (310), etoprofos (312), famoxadona (322), fenamidona (325), fenamifos (326), fenexamida (334), fempiclonil (341), flonicamid (358), fluoxastrobin (382), fluazinam (363), fludioxonila (368), fluquinconazol (385), flutolanil (396), flutriafol (397), fonofos (etilfosfonoditioato de *O*-etil *S*-fenila), fosetil-alumínio (407), fuberidazol (409), furatiocarb (412), gamma-cihalotrin (197), gamma-HCH (430), guazatina (422), heptenofos (432), hexaconazol (435), himexazol (447), imazalila (449), imidacloprid (458), ipconazol (468), iprodiona (470), isofenfos (1236), mancozeb (496), maneb (497), metalaxil (516), metalaxil-M (517), metconazol (525), metiocarb (530), metil-brometo (537), metil-iodeto (542), miclobutanila (564), nitempiram (579), nuarimol (587), ometoato (594), oxamila (602), oxadixila (601), oxina-cobre (605), ácido oxolínico (606), pencicuron (620), pefurazoato (618), fosmet (638), picoxistrobin (647), pirimicarb (651), procloraz (659), procimidone (660), propamocarb (668), propiconazol (675), protioconazol (685), pimetrozina (688), piraclostrobin (690), pirimetanila (705), piroquilon (710), quintozeno (716), siltiofam (729), tebuconazol (761), teflutrin (769), terbufos (773), tetraconazol (778), tiabendazol (790), tiametoxam (792), tiofanato-metila (802), tiram (804), tolilfluanid (1,1-dicloro-*N*-[(dimetilamino)sulfonil]-1-flúor-*N*-(4-metilfenil)metanossulfenamida), triadimenol (815), triazamato (818), triazofos (820), triazoxido (821), triticonazol (842), trifloxistrobin (832), 3-Iodo-*N**2*-(2-

metanossulfonil-1,1-dimetil-etil)-N*1*-[2-metil-4-(1,2,2,2-tetraflúor-1-trifluorometil-etil)-fenil]-ftalamida (código NNI-0001), e um composto de (2-metilcarbamoil-fenil)-amida de ácido 2-piridin-2-il-2H-pirazol-3-carboxílico (código DKI-0001), tais como (4-cloro-2-isopropilcarbamoil-6-metil-fenil)-amida de ácido 2-(3-Cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazole-3-carboxílico, (4-cloro-2-metil-6-metilcarbamoil-fenil)-amida de ácido 2-(3-Cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico, (4-cloro-2-isopropilcarbamoil-6-metil-fenil)-amida de ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazole-3-carboxílico, e (4-cloro-2-metil-6-metilcarbamoil-fenil)-amida de ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico.

Em uma primeira concretização, referido co-pesticida é co-encapsulado dentro das cápsulas, de acordo com a presente invenção conforme descrito acima.

Em outras concretizações preferidas, referido co-pesticida é incorporado na composição como uma mistura de tanque preparada extemporaneamente com composições de co-pesticida comercialmente disponíveis (formulações), ou é preparado como uma pré-mistura com a composição encapsulada.

Outros auxiliares de formulação podem também serem usados, considerando-se que os auxiliares não interferem adversamente com a iniciação da base da cápsula.

Conforme a natureza das formulações, os métodos de aplicação, tais como foliar, embeбimento, pulverização, atomização, desempoamento, difusão, revestimento ou derramamento, são escolhidos, de acordo com os objetivos pretendidos, e as circunstâncias prevalescentes.

As composições de mistura de tanque são geralmente preparadas por diluição com um solvente (por exemplo, água) de uma ou mais composições de pré-mistura contendo partículas diferentes, e, opcionalmente, outros auxiliares. Neste contexto, uma de referida pré-mistura é a composição contendo a cápsula na qual um pesticida que é ativo via ingestão e é fotoinstável é encapsulada. A segunda pré-mistura pode ser outra composição contendo um co-pesticida.

Veículos adequados e adjuvantes podem ser sólidos ou líquidos, e são as substâncias ordinariamente empregadas na tecnologia de formulação, por exemplo, substâncias minerais naturais ou regeneradas, solventes, dispersantes, agentes de umedecimento, aderentes, espessadores, ligantes
5 ou fertilizadores.

As formulações são preparadas de uma maneira conhecida, por exemplo, por mistura e/ou moagem homogeneamente dos ingredientes ativos com extensores, por exemplo, solventes, veículos de sólido, e, onde apropriado, compostos ativos de superfície (tensoativos).

10 Solventes adequados são: hidrocarbonetos aromáticos, preferivelmente as frações contendo 8 a 12 átomos de carbono, por exemplo, misturas de xileno ou naftalenos substituídos, ftalatos, tais como ftalato de dibutila ou ftalato de dioctila, hidrocarbonetos alifáticos, tais como ciclohexano ou parafinas, álcoois e glicóis e seus éteres e ésteres, tais como etanol, etileno
15 glicol, etileno glicol monometila ou monoetil éter, cetonas, tais como ciclohexanona, solventes fortemente polares, tais como N-metil-2-pirrolidona, dimetil sulfóxido ou dimetilformamida, bem como óleos vegetais ou óleos vegetais epoxidizados, tais como óleo de côco ou óleo de soja epoxidizados; ou água.

Os veículos sólidos usados, por exemplo, para poeiras ou pós
20 dispersíveis, são normalmente cargas minerais naturais, tais como calcita, talco, caolin, montmorilonita ou atapulgita. De modo a aperfeiçoar as propriedades físicas, é também possível adicionar ácido silícico altamente disperso, ou polímeros absorventes altamente dispersos. Veículos adsortivos granulados adequados são tipos porosos, por exemplo, pedra-pomes, tijolo quebrado, sepiolite ou bentonita, e veículos não-sorventes adequados são, por
25 exemplo, calcita ou areia. Em adição, um grande número de materiais pré-granulados de natureza inorgânica e orgânica pode ser usado, por exemplo, especialmente dolomita ou resíduos de planata pulverizados.

Dependendo da natureza do pesticida que é pelo menos ativo
30 via ingestão e é fotoinstável, e do co-pesticida a ser formulado, compostos ativos de superfície adequados são tensoativos não-iônico e/ou catiônico e/ou aniônico, tendo boas propriedades de emulsificação, dispersão e ume-

decimento. O termo "tensoativos" serão também compreendidos como compreendendo misturas de tensoativos.

Adjuvantes de promoção de aplicação particularmente vantajosos são também fosfolipídeos naturais ou sintéticos da série cefalin e lecitin, por exemplo, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, fosfatidilglicerol e lisolecitin.

Onde produtos comerciais serão preferivelmente formulados como concentrados (por exemplo, composição de pré-mistura (formulação)), o usuário final empregará normalmente formulações diluídas (por exemplo, composição de mistura de tanque).

A fotoproteção do pesticida acima mencionado, que é preferivelmente um inseticida, pelo menos ativo via ingestão e fotoinstável, é provida pelo co-encapsulamento de pelo menos um composto selecionado a partir dos compostos acima listados em (b).

A fotoproteção do pesticida acima mencionado (a), que é preferivelmente um insecticida, e, mais preferivelmente, benzoato de emamectina, fipronila ou espinosad, mais preferivelmente emamectina, é vantajosamente provida pelo co-encapsulamento de pelo menos um composto preferido selecionado a partir dos compostos listados em (b) acima, preferivelmente 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, e cada um destes opcionalmente em combinação com um anisol hidróxi butilatado.

Em um aspecto particular desta invenção, benzoato de emamectina, fipronila ou espinosad, preferivelmente emamectina, e pelo menos um fotoprotetor selecionado a partir dos compostos acima listados em (b), são encapsulados dentro de uma cápsula de aminoplasto contendo um ou mais grupos éster ou tioéster que são cliváveis sob condições básicas. A formação desta parede de cápsula ocorre tipicamente a um pH entre 1 e 3, e à

uma temperatura na faixa de cerca de 20°C a cerca de 100°C, preferivelmente entre cerca de 40°C e cerca de 60°C. A solubilidade aquosa de benzoato de emamectina aumenta apreciavelmente pelo menos abaixo de cerca de pH 3, e é surpreendente que somente quantidades muito mínimas do
 5 pesticida são solubilizadas na fase aquosa durante o processo de encapsulamento.

Em outro aspecto da invenção,

- benzoato de emamectina, fipronila ou espinosad, preferivelmente emamectina, e
- 10 • pelo menos um fotoprotetor selecionado a partir de 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-
 15 perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, e cada um destes opcionalmente em combinação com um anisol hidróxi butilado, são encapsulados dentro de uma cápsula de aminoplasto conforme descrito acima.

Em outro aspecto preferido da invenção, benzoato de emamectina, fipronila ou espinosad, preferivelmente emamectina, e 1-[[4-
 20 [(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol), opcionalmente com um anisol hidróxi butilado, são encapsulados dentro de uma cápsula de aminoplasto conforme descrito acima.

Em outro aspecto preferido da invenção, benzoato de emamectina, fipronila ou espinosad, preferivelmente emamectina, e 1-[[2,5-dimetil-4-
 25 [(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, opcionalmente com um anisol hidróxi butilado, são encapsulados dentro de uma cápsula de aminoplasto conforme descrito acima.

Conquanto não se deseje estar ligado pela teoria, a fotoproteção
 30 de pesticidas na presente invenção pode ser efeuada pelos compostos que operam por mecanismos de fotoproteção diferentes. Estes incluem, entre outros, limpeza e resfriamento rápido de estados excitados.

Dentro do escopo da presente invenção, qualquer razão do fotoprotetor para ingrediente ativo pode ser usada. Contudo, razões particularmente preferidas usam uma quantidade mínima de fotoprotetor para ingrediente ativo para alcançar persistência desejada. Tais razões geralmente tornam o processo de encapsulamento mais conveniente e mais fácil de manusear, e são economicamente favoráveis. Claramente, a presença do fotoprotetor não deve interferir com a formação da barreira sensível à base ou parede de cápsula.

Verificou-se que a presente invenção é mais seletiva no alcance de pestes perniciosas, pela proteção de artrópodes benéficos que não ingerem as cápsulas, e permitem exposição reduzida do operador em risco. Artrópodes benéficos são para serem compreendidos como artrópodes, principalmente insetos, que são importantes no controle biológico de pestes agrícolas, tipicamente através de atividade predatória ou parasítica.

Além disso, o uso do composto definido como um fotoprotetor assegura que a eficiência do pesticida seja adequadamente prolongada, mas, ao mesmo tempo, assegura que o pesticida biodegrade.

O método de acordo com a presente invenção é usado vantajosamente para controlar o dano de um material por uma peste tendo ambiente de intestino alcalino.

Um versado na técnica identificaria a partir da lista de pestes que se segue que pestes são conhecidas por terem uma condição de intestino de pH alcalino. Contudo, é claro que referida condição de intestino de pH alcalino depende do estágio de desenvolvimento da peste (por exemplo, larvas, etc.), mas também do tipo de nutrição ingerida pela peste (por exemplo tipo diferente de colheitas ou plantas).

O termo "peste" deve ser compreendido para significar insetos ou representantes da ordem Acarina.

Os insetos da ordem Lepidoptera são, por exemplo, *Acleris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Astylus atro-maculatus*, *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nip-*

ponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydia spp., Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Elasmopalpus spp., Ephestia spp., Eucosma spp., Eupoecilia
 5 ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Heteronychus arator, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Operophtera spp., Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis
 10 spp., Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni e Yponomeuta spp.;

os insetos da ordem Coleoptera são, por exemplo, Agriotes spp.,
 15 Anthonomus spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Conotrachelus spp., Cosmopolites spp., Curculio spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dilopoderus spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus spp., Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Melolontha spp., Melolontha melolontha, Oryzaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phlyctinus spp., Popillia spp.,
 20 Popillia japonica, Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Somaticus spp., Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tanymericus spp., Tenebrio spp., Tribolium spp., Trogoderma spp., Phyllotreta spp., Ceutorhynchus spp., Cyclocephala hirta, Cyclocephala pasadenae, Macroductylus subspinosus, Macroductylus uniformis e Zabrus spp.;

25 os insetos da ordem Orthoptera são, por exemplo, Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Periplaneta spp. e Schistocerca spp.;

os insetos da ordem Psocoptera são, por exemplo, Liposcelis spp.;

30 os insetos da ordem Anoplura são, por exemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. e Phylloxera spp.;

os insetos da ordem Isoptera são, por exemplo, Reticulitermes

spp. tais como *R. flavipes*, *R. hesperus*, *R. tibialis*, *R. virginicus*, *R. santonensis*, *R. hageni*, *Coptotermes* spp., tais como *C. formosanus*, *Nasutitermes* spp. e *Macrotermes* spp.;

os insetos da ordem Mallophaga são, por exemplo, *Damalinea* spp. e *Trichodectes* spp.;

os insetos da ordem Thysanoptera são, por exemplo, *Frankliniella* spp., *Hercinothrips* spp., *Taeniothrips* spp., *Thrips palmi*, *Thrips tabaci* e *Scirtothrips aurantii*;

os insetos da ordem Heteroptera são, por exemplo, *Cimex* spp., *Distantiella theobroma*, *Dysdercus* spp., *Euchistus* spp. *Eurygaster* spp. *Lep-
10* *tocorisa* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophara* spp. e *Triatoma* spp.;

os insetos da ordem Homoptera são, por exemplo, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Aonidiella* spp., Aphididae, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci*, *Ceroplaster* spp., *Chrysomphalus aonidium*, *C-
15* *hrysomphalus dictyospermi*, *Coccus hesperidum*, *Empoasca* spp., *Eriosoma larigerum*, *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Laodelphax* spp., *Lecanium corni*, *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphus* spp., *Myzus* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Paratoria* spp., *Pemphigus* spp., *Planococcus* spp., *Pseu-
20* *daulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidotus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza erytrae* e *Unaspis citri*;

os insetos da ordem Hymenoptera são, por exemplo, *Acromyr-
25* *mex*, *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae*, *Gilpinia polytoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion* spp., *Solenopsis* spp. e *Vespa* spp.;

os insetos da ordem Diptera são, por exemplo, *Aedes* spp., *An-
30* *therigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca*

spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella* frit, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis pomonella*, *Sciara* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Delia* spp., *Anopheles* spp. e *Tipula* spp.;

os insetos da ordem Siphonaptera são, por exemplo, *Ceratophyllus* spp. e *Xenopsylla cheopis*; ou

os insetos da ordem Thysanura são, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

Entre os representantes da ordem Acarina, por exemplo, *Acarus siro*, *Aceria sheldoni*, *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus carpini*, *Eriophyes* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus pratensis*, *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp. e *Tetranychus* spp..

No exemplo, o pesticida (a) é usado em combinação com outro pesticida, a composição da presente invenção sendo adequada para controle de um espectro mais amplo de pestes, tal como fungo, sementes ou nematóides.

Em uma concretização preferida, o método, de acordo com a presente invenção, é usado vantajosamente para controle de dano de um material por uma peste tendo um ambiente de intestino alcalino. Referida peste tendo um ambiente de intestino alcalino é preferivelmente um inseto.

Em uma concretização adicionalmente preferida, o inseto é da ordem Lepidoptera.

Em outra concretização preferida, o inseto é da ordem Coleoptera.

Em outra concretização preferida, o inseto é da ordem Diptera.

Em outra concretização preferida, o inseto é da ordem Isoptera.

O termo material, de acordo com a presente invenção, se refere a, por exemplo, material agrônomo, que deve ser compreendido para significar plantas, especialmente plantas úteis (isto é, plantas tendo um valor, por

exemplo, um valor monetário para o cultivador, tais como colheitas), e ornamentais na agricultura, na horticultura e na floresta (por exemplo, floresta, estufa para plantas, viveiros ou plantas ornamentais não desenvolvidas em um campo, gramado (por exemplo, comercial, golfe, residencial, recreacional)), ou partes de tais plantas, tais como frutos, flores de árvore frutífera, 5 folhas, troncos, tubérculos ou raízes.

As plantas de colheita alvos incluem especialmente frutos de colheita de campo, vegetais, nozes, bagas, plantações tropicais, ornamentais e outras, tais como trigo, cevada, centeio, aveias, arroz, milho, sorgo, 10 feijões, lentilhas, ervilhas, feijões-soja, mostarda, papoula, beterraba, algodão, linho, cânhamo, juta, girassóis, óleo de castor, amendoins, batatas, batatas doces, tabaco, cana de açúcar, maçãs, peras, ameixas, pêsegos, nectarinas, abricós, cerejas, laranjas, limões, toranjas, mandarinas, videiras de olivas, lúpulos, amendoeiras, nozes, avelãs, abacate, bananas, chá, café, 15 côco, cacau, plantas de borracha natural, plantas de óleo, uvas, morangos, framboesas, amoras-pretas, espinafre, alface, asparagus, repolhos, couve chinesa, cenouras, cebolas, tomates, pepinos, pimenta, berinjelas, melões, páprica, chilli, rosas, crisântemos, algodão e cravos.

As plantas podem também ser geneticamente modificadas.

20 A taxa e frequência de uso do pesticida na planta podem variar dentro de limites amplos, e dependem do pesticida específico, tipo de uso, da natureza do solo, do método de aplicação (pré- ou pós-emergência, *etc.*), da planta ou peste a ser controlada, das condições climáticas prevalentes, e de outros fatores comandados pelo método de aplicação, do tempo de 25 aplicação, e da planta alvo.

A taxa de aplicação típica de pesticida pode variar de 5 a 300 g por hectare (g/ha). Exemplos de taxas de aplicação para emamectina, espinosad e fipronila são:

	típica	preferida	mais preferida
emamectina	5-100 g/ha	5-50 g/ha	7-15 g/ha
fipronila	10-200 g/ha	30-100 g/ha	35-75 g/ha
espinosad	10-250 g/ha	20-200 g/ha	40-160 g/ha

Alternativamente, o termo material se refere a "material não-agronômico" que deve ser compreendido para significar produtos de madeira, saúde pública (humana) e animal, estrutura doméstica e comercial, material de construção, aplicações de produto doméstico e de estoque. Os exemplos seguintes são dados por meio de ilustração, e não por meio de limitação da invenção.

Exemplos 1A-1V – Peneira para substâncias que fotoprotégem benzoato de emamectina

Os exemplos seguintes mostram que peneiramento de formulações (EC) de concentrado emulsificável compreendendo ambos o inseticida e os fotoprotetores podem identificar fotoprotetores preferidos para benzoato de emamectina.

O fotoprotetor a ser peneirado foi ou dissolvido ou disperso em uma formulação EC baseada em um Solvesso 200 simples contendo 2% p/p de benzoato de emamectina, 10% p/p de Soprophor BSU e 3% p/p de sulfonato de fenila calx. A razão de peso de fotoprotetor para inseticida foi 1:1.

As ECs foram diluídas em água à taxa de aplicação de campo típica de benzoato de emamectina, 10g ai/ha em um volume de pulverização de 200 l/ha. 2µl de gotículas foram aplicados para limpar lâminas microscópicas de vidro permitidas para secar antes de serem irradiadas em um simulador de luz solar artificial Atlas XLS+ Suntest, que emprega uma fonte de luz xenon filtrada proporcionando uma distribuição de energia espectral similar a exposição externa natural. Após irradiação, os depósitos foram removidos a partir das laminas de vidro por uma lavagem de solvente, e quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) com detecção espectrométrica de massa (MS).

Os resultados do peneiramento são verificados na Tabela 1, onde os números 1 ou 3 classificam o desempenho do fotoestabilizador em

relação a EC não-fotoestabilizada. Nº 1 representa nenhum aperfeiçoamento, enquanto nº 3 representa aqueles fotoprotetores que conferem um aperfeiçoamento significativo na fotoestabilidade. Os fotoprotetores selecionados foram subseqüentemente co-encapsulados com benzoato de emamectina, conforme descrito nos Exemplos 4 a 25.

Tabela 1 – Lista de fotoprotetores potenciais para benzoato de emamectina

Ex. Nº	Fotoprotetor	Resultado da Peneira	Encapsulado no Exemplo
1A	Monossódio 1-amino-9,10-dihidro-9,10-dioxo-4-(fenilamino)-2-antracenosulfonato	3	
1B	1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenediona	3	6
1C	Monossódio 4-[(2-hidróxi-1-naftalenil)azo]-3-metilbenzenossulfonato	3	
1D	4-[(4-nitrofenil)azo]-N-fenilbenzenomina	3	
1E	4-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-fenol	3	
1F	3-[etil[4-[(4-nitrofenil)azo]fenil]amino]-propanonitrila	3	
1G	4-[(4-nitrofenil)azo]-benzenoamina	3	
1H	1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	15,22,23,24
1I	1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol	3	11,14,19,20,21,25
1J	1-(orto-tolilazo)-2-naftol	3	12
1K	1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	16
1L	1-[[3-metil-4-[(3-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	17
1M	2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina	3	
1N	1-(fenilazo)-2-naftalenol	3	7
1O	1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	13,18

Ex. N°	Fotoprotetor	Resultado da Peneira	Encapsulado no Exemplo
1P	1:1 mistura de 1-(fenilazo)-2-naftalenol com 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-anthracenodiona	3	10
1Q	Mistura de 1-(fenilazo)-2-naftalenol com 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona e 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	
1R	ácido propanodióico, [(4-metóxi-fenil)-metileno]-, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster	3	
1S	2,2'-thiobis[4-t-octilfenolato]-beta-butilamina níquel (II)	3	
1T	óxido de zinco	1	
1U	dióxido de titânio	1	
1V	1:1 mistura de óxido de zinco + dióxido de titânio	1	

Os Exemplos 2 e 3 ilustram o encapsulamento de benzoato de emamectina em cápsulas de aminoplasto que contêm porções iniciáveis de base.

Benzoato de emamectina foi encapsulado usando-se o seguinte processo de acordo com as receitas dadas na Tabela 2. O benzoato de emamectina técnico foi dissolvido em uma mistura de Solvesso 200 e octilmetoxicinamato, a qual Cymel U80 (equivalente a Beetle 80) (resina de uréia-formaldeído parcialmente butilata suprida por Cytec Industries), pentaeritritol tetraquis(2-mercaptoacetato) (daqui por diante abreviado para PTT) e PMGTM foram adicionados. Esta solução foi emulsificada em uma solução de Gohsenol GL05, Gohsenol GM-14L (polivinilálcoois supridos por Nippon Gohsei) e Petro BAF (sulfonato de alquil naftalano suprido por Witco) em água. A emulsão resultante foi reduzida para pH 2 pela adição de ácido sulfúrico, seguido por agitação com reflector por 3 horas a 55°C, e pós-formulação com hidróxido de sódio, tal que o pH final da formulação estava na faixa de 5-7.

PMGTM é um reticulador sensível à base preparado conforme

descrito em WO00/05951 exemplo 1J.

Tabela 2 - Suspensões de cápsula (CS) de benzoato de emamectina

	Exemplo 2	Exemplo 3
Benzoato de emamectina técnico	1,03g	1,03g
Solvesso 200	14,0g	14,0g
Octilmetoxicinamato	2,0g	2,0g
Cymel U80	3,3g	3,3g
PTT	-	0,21g
PMGTM	0,41g	0,21g
Gohsenol GL05	0,8g	0,8g
Gohsenol GM-14L	0,9g	0,9g
Petro BAF	0,5g	0,5g
Água	a 50g	a 50g

Exemplos 4-25 – Co-encapsulamento de benzoato de emamectina com fotoprotetores

- 5 Os Exemplos 4-25 ilustram o encapsulamento de benzoato de emamectina, de acordo com o processo descrito nos exemplos 2-3, com a etapa adicional de dissolver um ou mais fotoprotetores juntos com o benzoato de emamectina no início do processo. Suspensões de cápsula foram preparadas de acordo com as receitas dadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Suspensões de cápsula de benzoato de emamectina e fotoprotetores

	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
Benzoato de emamectina técnico	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g
Fotoprotetor nº	Nota 1	Nota 2	Ex. 1B	Ex. 1N	Nota 3	Nota 4
Massa do fotoprotetor	1,0g	1,0g	0,5g	1,0g	0,5g	0,25g
Solvesso 200	14,0g	14,0g	14,0g	14,0g	14,0g	14,0g
Octilmetoxicinamato	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g
Cymel U80	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g
PMGTM	0,41g	0,41g	0,41g	0,41g	0,41g	0,41g
Gohsenol GL05	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g
Gohsenol GM-14L	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g
Petro BAF	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g
Água	a 50g					

Nota 1 : o fotoprotetor é tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfite

Nota 2 : o fotoprotetor é 2-hidróxi-4-n-octiloxibenzofenona

Nota 3 : o fotoprotetor é 1,4-bis[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenodiona

Nota 4 : o fotoprotetor é 1-hidróxi-4-[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenodiona.

Continuação da Tabela 3

	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13
Benzoato de emamectina técnico	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g
Fotoprotetor nº	Ex. 1P	Ex. 1I	Ex. 1J	Ex. 10
Massa de fotoprotetor	1,0g	1,0g	1,0g	1,0g
Solvesso 200	12,97g	13,0g	13,0g	13,0g
Octilmetoxicinamato	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g
Cymel U80	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g
PMGTM	0,41g	0,41g	0,41g	0,41g
Gohsenol GL05	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g
Gohsenol GM-14L	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g
Petro BAF	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g
Água	a 50g	To 50g	to 50g	a 50g

Continuação da Tabela 3

	Ex. 14	Ex. 5	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18
Benzoato de emamectina técnico	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g	1,03g
Fotoprotetor nº	Ex. 1I	Ex. 1H	Ex. 1K	Ex. 1L	Ex. 1O
Massa de Fotoprotetor	0,25g	0,25g	0,25g	0,25g	0,25g
Solvesso 200	14,72g	13,72g	13,72g	13,72g	13,72g
Octilmetoxicinamato	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g
Cymel U80	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g	3,3g
PTT	0,21g	0,21g	0,21g	0,21g	0,21g
PMGTM	0,21g	0,21g	0,21g	0,21g	0,21g
Gohsenol GL05	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g	0,8g
Gohsenol GM-14L	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g	0,9g
Petro BAF	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g	0,5g
Água	a 50g				

Continuação da Tabela 3

	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24	Ex. 25
Benzoato de emamectina técnico	1,03g	1,03g	1,03g	2,05g	2,05g	1,03g	1,03g
Fotoprotetor A	Ex. 1I						
Massa de Fotoprotetor A	0,5g	0,5					1,0g
Fotoprotetor B	-	Nota 5	-	-	Nota 5	-	-
Massa de Fotoprotetor B	-	0,5g	-	-	1,0	-	-
Solvesso 200	14,47g	14,47g	14,47g	25,95g	25,95g	13,47g	12,97g
Octilmetoxicinamato	2,0g	2,0g	2,0g	4,0g	4,0g	2,0g	2,0g
Cymel U80	3,3g	3,3g	3,3g	6,65g	6,65g	3,3g	3,3g
PTT	0,21g	0,21g	0,21g	0,41g	0,41g	0,21g	0,35g
PMGTM	0,21g	0,21g	0,21g	0,41g	0,41g	0,21g	0,07g
Gohsenol GL05	0,8g	0,8g	0,8g	1,6g	1,6g	0,8g	0,8g
Gohsenol GM-14L	0,9g	0,9g	0,9g	1,8g	1,8g	0,9g	0,9g
Petro BAF	0,5g	0,5g	0,5g	1,0g	1,0g	0,5g	0,5g
Água	a 50g	a 100g					

Nota 5 : O fotoprotetor é anisole hidróxi butilatoado (uma mistura de 2 + 3-terc-butil-4-metoxifenóis).

Exemplo 26 – Fotoestabilidade de benzoato de emamectina co-encapsulado com fotoprotetores

Os exemplos seguintes mostram que um processo de peneira-
mento pode selecionar fotoprotetores co-encapsulados preferidos para ben-
zoato de emamectina.

As formulações encapsuladas a partir dos exemplos 3, 6-11, 19-
24 foram diluídas em água à taxa de aplicação de campo típica de benzoato
de emamectina, 10g de ingrediente ativo/ha, e um volume de pulverização
de 200l/ha. 2 µl de gotículas foram aplicados para limpar lâminas microscó-
picas de vidro e permitidas secarem antes de serem irradiadas em um simu-
lador de luz solar artificial Atlas XLS+ Suntest que emprega uma fonte de luz
xenon filtrada proporcionando uma distribuição de energia espectral similar a
exposição externa natural. Após irradiação, os depósitos foram removidos a
partir das lâminas de vidro e benzoato de emamectina extraído a partir das
cápsulas usando um solvente adequado. Os resíduos foram subsequente-
mente quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)
com detecção espectrométrica de massa (MS). Os resultados são mostrados
nas Figuras 1 e 2.

Exemplo 27 – Teste de atividade de contato das cápsulas de liberação inici-
adas contra *Spodoptera littoralis*

Este exemplo mostra que as cápsulas de liberação iniciadas
mostram atividade de contato muito inferior contra *Spodoptera littoralis*
quando aplicadas em taxas similares a um padrão comercial (Proclaim) de
benzoato de emamectina que não é encapsulado. Em combinação com o
exemplo 32, os dados demonstram que as cápsulas de liberação iniciadas
asseguram que a formulação seja benéfica a insetos.

A atividade de contato ou tópica foi acessada pela aplicação de
1 µl da formulação teste descrita abaixo em taxas de 333, 100, 33 e 10 ppm
por micropipeta a uma área imediatamente abaixo da cápsula principal de L4
S littoralis larvae. A mortalidade foi acessada após 96 horas. Os resultados
para a taxa de aplicação de 33 ppm são dados na Tabela 4.

Na tabela 4, "SG" significa "grânulos solúveis em água", "CS"

significa "suspensão de cápsula" e "AI" significa "ingrediente ativo".

Tabela 4

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação	% de mortalidade a 33 ppm AI
	Proclaim	SG	80
27A	Exemplo 3	CS sem fotoestabilizador	5
27B	Exemplo 21	CS com fotoestabilizador	0

Exemplo 28 – Atividade de contato de alimentação das cápsulas de liberação iniciadas contra *Spodoptera littoralis*

5 Este exemplo mostra que as cápsulas de liberação iniciadas mostram uma atividade de contato de alimentação levemente reduzida contra *Spodoptera littoralis* quando aplicadas a taxas similares a um padrão comercial (Proclaim) de benzoato de emamectina que não é encapsulada. Os dados mostram que enquanto as cápsulas mostram baixa atividade por contato (exemplos 27 e 32), elas são altamente ativas em relação às pestes de consumo de colheita que têm intestinos alcalinos.

A atividade de contato de alimentação foi acessada por alimentação de larvas L2 *S littoralis* em folhas de algodão que foram previamente pulverizadas com as formulações testes descritas nos Exemplos 27 a 2, 1, 15 0,5, 0,25, e 0,125 ppm. A mortalidade foi acessada após quatro dias. Os resultados para a taxa de aplicação de 2 ppm são dados na Tabela 5.

Na tabela 5, "SG" significa "grânulos solúveis em água", "CS" significa "suspensão de cápsula" e "AI" significa "ingrediente ativo".

Tabela 5

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação	% de mortalidade a 2 ppm AI
	Proclaim	SG	100
28A	Exemplo 3	CS sem fotoestabilizador	90
28B	Exemplo 21	CS com fotoestabilizador	96

Exemplo 29 – Controle 10 dias após aplicação de cápsula contendo benzoato de emamectina e um fotoprotetor em *Spodoptera littoralis*

Este exemplo demonstra que co-encapsulamento de inseticida com um fotoprotetor pode estender o tempo sobre o qual benzoato de emamectina é efetivo contra *Spodoptera littoralis*.

As formulações teste na Tabela 6 foram aplicadas a taxas de 2,5, 5,0 e 10,0 gramas de benzoato de emamectina por hectare para *Gossypium barbadense* usando um conjunto de seis bocais pressurizados com CO₂ a um volume de pulverização de 300L/ha. As plantas foram expostas a luz solar direta. Folhas verdes totalmente pulverizadas foram coletadas em 0, 1, 3, 7, 10, 13, 15, 18 e 20 dias após aplicação. As folhas foram transferidas para jarros de vidro, a cada um dos quais foi adicionado 20 larvas de L2 *Spodoptera littoralis*. A mortalidade de larvas e dano à folha foram acessados após 96 horas. O controle da percentagem após 10 dias para uma taxa de aplicação de 5g/ha é dado na Tabela 6. A formulação comercial Proclaim perdeu todo o controle de peste por 13 dias.

Na tabela 6, "SG" significa "grânulos solúveis em água", "CS" significa "suspensão de cápsula" e "AI" significa "ingrediente ativo".

Tabela 6

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação	% de controle após 10 dias (taxa de aplicação 5g/ ai/ha)
-	Não-tratada		0
-	Proclaim	SG	34
29A	Exemplo 3	CS sem fotoestabilizador	1
29B	Exemplo 21	CS com fotoestabilizador	76

Exemplo 30 – Peneira para seleção de razões preferidas de ingrediente ativo:fotoprotetor

Este exemplo mostra que a razão de fotoprotetor encapsulado para benzoato de emamectina afeta o controle de *Spodoptera littoralis* como uma função do tempo que as cápsulas são expostas à luz solar.

Formulações testes foram aplicadas a plantas de algodão expos-

tas a luz solar direta em taxas de 5,0 e 10,0 gramas de benzoato de emamectina por hectare, conforme descrito no Exemplo 29.

Folhas verdes totalmente desenvolvidas pulverizadas foram coletadas em 0, 1, 3, 7, 10, e 13 dias após aplicação. As folhas foram transferi-
 5 das para jarros de vidro a cada um dos quais foram adicionados larvas de L2 *Spodoptera littoralis*. A mortalidade da larva foi acessada após 96 horas. O controle de percentagem após 10 dias para a aplicação de 10g/ha de benzoato de emamectina é mostrado na Tabela 7.

Na tabela 7, "CS" significa "suspensão de cápsula".

10 Tabela 7

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação	% de controle após 10 dias (taxa de aplicação 10g ai/ha)
	Proclaim	SG	73
30A		CS com 2% p/p de benzoato de emamectina e 0.5% p/p de fotoprotetor exemplo 11*	93
30B	Exemplo 14	CS com 2% p/p de benzoato de emamectina e 0.5% p/p de fotoprotetor exemplo 11*	64

* Fotoprotetor 11 : 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol

Exemplo 31 – Co-encapsulamento de vários fotoprotetores

Este exemplo mostra que uma mistura co-encapsulada de fotoprotetores pode estender o controle de *Spodoptera littoralis* por benzoato de emamectina.
 15

O procedimento descrito no Exemplo 30 foi usado para as formulações teste abaixo. O controle de percentagem após 10 dias para a aplicação de 10g/ha de benzoato de emamectina é mostrado na Tabela 8.

Na tabela 8, "SG" significa "grânulos solúveis em água" e "CS" significa "suspensão de cápsula".
 20

Tabela 8

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação	% de controle após 10 dias (taxa de aplicação 10g ai/ha)
	Proclaim	SG	73
31	Exemplo 20	CS com 2% p/p de benzoato de emamectina e 1% p/p de fotoprotetor exemplo 11* e 1% de fotoprotetor Anisole* hidróxi butilado	97

* Fotoprotetor 11 : 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol

* Fotoprotetor Anisol Hidróxi Butilado: mistura de 2 + 3-terc-butil-4-metoxifenóis

5 Exemplo 32 – Efeito de cápsulas de liberação iniciadas de benzoato de emamectina em artrópodes benéficos

Este exemplo mostra que cápsulas de liberação iniciadas de benzoato de emamectina são mais seguras a artrópodes benéficos do que é um EC não-encapsulado sob as mesmas condições de, ou pulverização direta, ou de exposição a resíduos.

10

Exemplo 32A – Atividade contra *Typhlodromus pyri*

A atividade de sobre-pulverização foi acessada por pulverização diretamente de protoninfa de *Typhlodromus pyri* com a formulação teste. A atividade residual foi acessada pela exposição de protoninfa de *T pyri* a folhas de soja que foram pulverizadas com as formulações teste.

15

Na tabela 9, "EC" significa "concentrado emulsificável" e "CS" significa "suspensão de cápsula".

Tabela 9

Exemplo	Formulação teste	Tipo de formulação
	Proclaim	1.92% p/v de benzoato de emamectina EC
32A	Exemplo 21	CS com 2% p/p de benzoato de emamectina e 2% p/p de fotoprotetor exemplo 11*

* Fotoprotetor 11 : 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol

20

O procedimento teste seguiu as linhas de guia de IOBC (Blümel *et al.*, 2000, pp 121-143), e em ambas as taxas, benzoato de emamectina foi

pulverizado a uma taxa de 10 gramas de ai per hectare, e um volume de aplicação de 200 litros por hectare. A mortalidade (morte e fugas) foi acessada em 3 e 7 dias após tratamento (DAT). Os resultados para mortalidade corrigida a 7 DAT são mostrados na Tabela 10.

5 Tabela 10

Formulação teste	Mortalidade corrigida (%) 7 DAT		
	Sobre-pulverização	Residual	Combinada
Controle	-	-	
Exemplo 21	15,8	10,0	11,0
Proclaim	100,0	100,0	100,0

Exemplo 32B – Contato e atividade oral contra abelhas produtoras de mel (*Apis mellifera*)

A atividade de contato contra abelhas produtoras de mel (*Apis mellifera*) da formulação descrita no Exemplo 21 foi acessada respectivamente pela aplicação de 1 µL de uma gotícula de formulação teste em água ao dorso de uma abelha usando um aplicador de precisão. A dose aplicada foi 0,05 µg de ingrediente ativo/abelha. A mortalidade foi acessada após 24 horas. Outro teste foi experimentado onde as abelhas foram alimentadas de uma solução de sacarose 50% contendo a formulação teste. A dose alvo foi 0,07 µg de ingrediente ativo/abelha. A mortalidade foi acessada após 24 horas. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Na tabela 11, "EC" significa "concentrado emulsificável".

Tabela 11

Formulação teste	Mortalidade (%) 24HAA	
	Contato	Oral
Benzoato de emamectina EC	100	40
Exemplo 21	0	0

O contato e atividade oral da formulação de liberação iniciada detalhada no Exemplo 21 é pelo menos uma ordem de grandeza menor do que uma formulação de EC contendo benzoato de emamectina.

Exemplo 33 – Ensaio de Citotoxicidade

Este exemplo demonstra que as cápsulas de liberação iniciadas

de benzoato de emamectina são menos tóxicas à células em cultura do que é um concentrado emulsificável (EC) não-encapsulado. A suspensão de cápsula (CS) é, desse modo, prognosticada para menos irritação do olho do que o (EC).

- 5 A formulação detalhada no Exemplo 21 foi acessada por Ensaio de Citotoxicidade *in vitro* K562, que foi usado como parte da aproximação gradual detalhada por Lewis et al (1994), em *Toxicology in Vitro*, vol 8, pgs 865-866. Esta técnica foi desenvolvida para prognosticar materiais de irritação ocular severa *in vivo* contra viabilidade por cento. Um valor limite foi estabelecido como 85% abaixo do qual os materiais são considerados, do mesmo modo, para causar irritação ocular severa quando testada *in vivo*. Os resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12

	Formulação teste	
	Exemplo 21	Proclaim
Tamanho do Grupo de Quatro Leituras	Viabilidade Por Cento	Viabilidade Por Cento
Controle	96,3	97,2
Amostra Após Incubação	90,2	0,0
Porcentagem de Controle	93,7	0,0

- 15 Proclaim 019EC causou uma redução significativa na viabilidade da célula quando comparado aos valores de controle em seguida a uma exposição de 15 minutos e é, portanto, considerada, do mesmo modo, por causar irritação ocular severa *in vivo*. Em contraste, sob as mesmas condições experimentais, a formulação de CS de benzoato de emamectina não causa uma redução significativa na viabilidade da célula e é, portanto, considerada, do mesmo modo, por causar irritação ocular severa *in vivo*.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar dano de um material por peste, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar ao material uma composição compreendendo uma cápsula que compreende:

5 (a) emamectina, espinosad ou fipronila, e

(b) um fotoprotetor selecionado dentre 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-10 6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol e cada um destes opcionalmente em combinação com um anisol hidróxi butilatado;

no qual a barreira polimérica ou porções dentro da barreira polimérica da cápsula são cliváveis por base,

15 com a condição de que o método não seja aplicado a humanos ou animais.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cápsula é ou uma cápsula reservatório ou uma cápsula matriz.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo 20 fato de que a cápsula reservatório contém um líquido veículo que é substancialmente imiscível em água.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que um composto (b) é dissolvido ou disperso no líquido veículo.

25 5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o pesticida é dissolvido ou disperso no líquido veículo.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que (a) e (b) são co-encapsulados.

30 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a cápsula é dispersa na composição em um meio aquoso.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

7, caracterizado pelo fato de que o material é um material agronômico.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, no qual o material é um material não-agronômico, com a condição de que o método não seja aplicado a humanos ou animais.

5 10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a peste tem um ambiente de intestino alcalino.

10 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a peste é um inseto tendo um ambiente de intestino alcalino.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, 10 e 11, caracterizado pelo fato de que o inseto peste é da ordem *Lepidoptera*, *Coleoptera* ou *Diptera*.

15 13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7 e 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o inseto da peste é da ordem *Isoptera*.

14. Composição, caracterizada pelo fato de que é como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

20 15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a composição compreende ainda outro pesticida.

16. Cápsula, caracterizada pelo fato de que é como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

25 17. Cápsula, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um outro pesticida.

FIG 1

Foto estabilidade de benzoato de emamectina co-encapsulado com foto-protetores

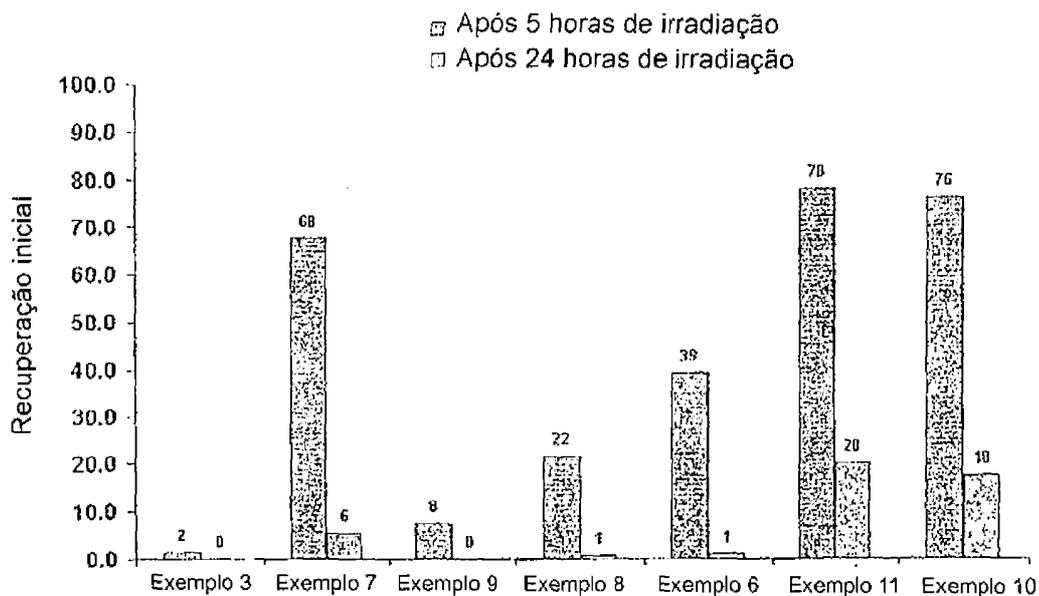
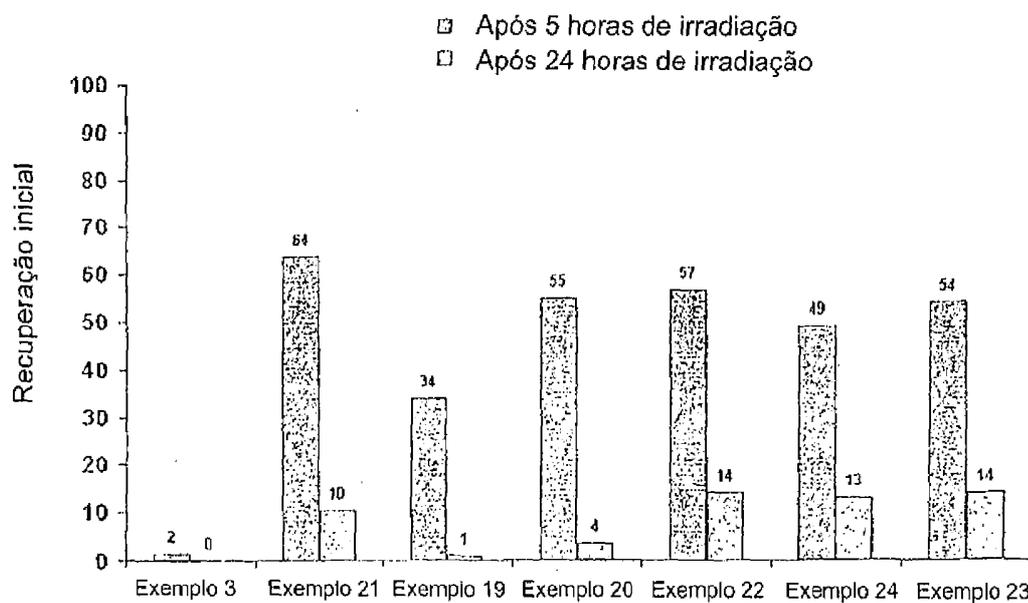


FIG 2

Foto estabilidade de benzoato de emamectina co-encapsulado com foto-protetores



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA CONTROLAR DANO DE UM MATERIAL POR PESTE, COMPOSIÇÃO E CÁPSULA"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição encapsulada de (a) um pesticida pelo menos ativo via ingestão que seja fotoinstável, e (b) pelo menos um fotoprotetor, no qual a barreira polimérica de encapsulamento que é iniciável por base é descrita. Um método para controlar dano de um material por uma peste pelo uso de tais composições encapsuladas é, do mesmo modo, descrito. A composição conforme descrita dá proteção para
10 artrópodes benéficos e reduz operadores à exposição.