



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013029595-3 B1



(22) Data do Depósito: 24/05/2012

(45) Data de Concessão: 08/01/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, USO DO COPOLÍMERO E MÉTODO DE CONTROLE DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS

(51) Int.Cl.: A01N 25/30; A01N 47/24; A01N 57/20; A01P 13/00; A01N 25/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 27/05/2011 US 61/490,637; 27/05/2011 EP 11167952.8.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): GERHARD SCHNABEL; LUCELENA PATRICIO CARDOSO; PAUL KLINGELHOEFER; RUTH WIRSCHER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012059778 de 24/05/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/163808 de 06/12/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/11/2013

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, USO DO TERPOLÍMERO, MÉTODO DE CONTROLE DE FUNGOS E SEMENTE. A presente invenção refere-se a uma composição compreendendo uma substância de ação agroquímica e um copolímero que compreende uma N-vinilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio incorporado no polímero. A invenção além disso refere-se a um método de preparação desta composição, ao uso desta composição para dispersão de substâncias de ação agroquímica, a um método de controle de fungos fitopatogênicos e/ou ao crescimento de planta indesejado elou ataque de insetos ou ácaros indesejado e/ou para regulação do crescimento de plantas, sendo que a composição é deixada agir sobre as respectivas pestes, seu ambiente ou sobre as plantas de cultura a serem protegidas contra a respectiva peste, sobre o solo elou plantas indesejadas elou sobre as plantas de cultura elou sobre o ambiente e além disso à semente compreendendo a composição.

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, USO DO COPOLÍMERO E MÉTODO DE CONTROLE DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS”

[001] A presente invenção refere-se a uma composição compreendendo uma substância ativa agroquímica e um copolímero que compreende uma N-vinilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio incorporado ao polímero. Além disso, a invenção refere-se a um processo de preparação desta composição, ao uso desta composição para dispersão de substâncias ativas agroquímicas, a um método de controle de fungos fitopatogênicos e/ou crescimento vegetal indesejado e/ou ataque de inseto ou ácaro indesejado e/ou para regulação do crescimento de plantas, sendo que a composição é deixada agir sobre as respectivas pestes, seu ambiente ou plantas a serem protegidas contra respectiva peste, sobre o solo e/ou plantas indesejadas e/ou sobre plantas de cultura e/ou seu ambiente e, além disso, à semente compreendendo a composição. A presente invenção compreende combinações de características preferidas com outras características preferidas.

[002] Uma ampla faixa de polímeros é conhecida como adjuvantes para formulações agrícolas:

O documento patentário EP 0 808 568 descreve um sistema intercalado multicamada que incorpora pesticidas e um polímero solúvel em água. Um adequado é o poliquaternio-6, um poli(cloreto de dialildimetilamônio).

[003] O documento patentário US 2004/0170657 descreve uma emulsão aquosa, sendo que a fase aquosa compreende um sal de um agente de proteção de cultura e um polímero em bloco anfifílico. O bloco hidrofílico do polímero em bloco pode ser feito de sal de dialildialquiamônio.

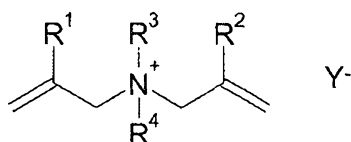
[004] Desvantagens do estado a técnica são, inter alia, que não se obtém estabilidade elevada ao armazenamento da formulação; que o

crescimento do tamanho de partícula de substâncias ativas agroquímicas dispersadas não é desacelerado ou suprimido; que a aglomeração de substâncias ativas agroquímicas dispersadas não é desacelerada ou suprimida; que o assentamento de substâncias ativas agroquímicas dispersadas não é desacelerado ou suprimido; e que as vantagens acima referidas se manifestam particularmente na presença de altas concentrações de sal. Portanto, o objetivo é superar essas desvantagens.

[005] O objeto foi obtido através de uma composição compreendendo uma substância ativa agroquímica e um copolímero que compreende uma N-vinilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio incorporado no polímero.

[006] O copolímero é preferivelmente um copolímero randômico. O termo "randômico" significa normalmente que a incorporação de pelo menos dois monômeros diferentes no polímero resultante é randomicamente distribuída. Usualmente, o copolímero randômico é um polímero radical-livre em outras palavras um polímero preparado a partir de monômeros por polimerização de radical livre.

[007] Sais de dialquilamônio preferidos de acordo com a fórmula (I):



em que R¹ e R² independentemente entre si são hidrogênio ou C₁-C₄-alquila; R³ e R⁴ independentemente entre si são alquila, hidroxialquila, carboxialquila, carboxiamidoalquila ou alcoxialquila com 1 a 18 átomos de carbono; e Y⁻ é um ânion. Preferivelmente, R¹ e R² independentemente entre si são hidrogênio ou metila, mais particularmente hidrogênio. Preferivelmente, R³ e R⁴ independentemente entre si são C₁-C₁₈-alquila, mais preferivelmente C₁-

C₆-alquila, e mais particularmente metila. Y é preferivelmente um haleto (tais como cloreto, brometo), um sulfato ou um fosfato.

[008] Sais de dialilalquilamônio particularmente preferido são cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC), brometo de dialildimetilamônio, sulfato de dialildimetilamônio, fosfato de dialildimetilamônio, cloretos de dimetalildimetilamônio, cloreto de dietalildimetilamônio, cloreto de dialildi(beta-hidroxietil)amônio e cloreto de dialildi(beta-etoxietil)amônio e também misturas dos mesmos. Um sal de dialildialquilamônio especialmente preferido é DADMAC.

[009] O copolímero pode conter até 90% em peso, preferivelmente até 60% em peso, e mais preferivelmente até 40% em peso de sal de dialildialquilamônio. O copolímero pode compreender pelo menos 1% em peso, preferivelmente pelo menos 5% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 15% em peso de sais de dialildialquilamônio. O copolímero pode compreender 1 a 70% em peso, preferivelmente 5 a 50% em peso, e mais preferivelmente 10 a 30% em peso de sal de dialildialquilamônio. Os indicadores em % em peso são baseados neste caso respectivamente na quantidade total dos monômeros copolimerizados.

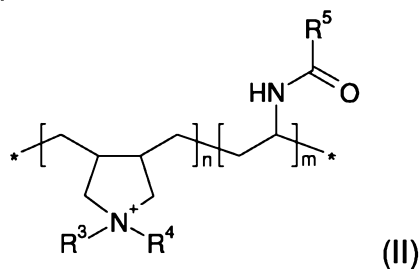
[010] N-vinilcarboxamidas preferidas são N-vinil-C₁-C₁₈-alquilcarboxamidas e/ou N-vinil-N-(C₁-C₁₂-alquil)-C₁-C₁₈-alquilcarboxamidas. N-vinilcarboxamidas particularmente preferidas são N-vinil-C₁-C₄-alquilcarboxamidas e N-vinil-N-(C₁-C₄-alquil)-C₁-C₄-alquilcarboxamidas, sendo que as N-vinil-C₁-C₄-alquilcarboxamidas são mais adequadas.

[011] N-vinilcarboxamidas particularmente boas são N-vinil-N-metilformamida, N-vinilformamida, N-vinil-N-etilformamida, N-vinil-N-propilformamida, N-vinil-N-isopropilformamida, N-vinil-N-isobutilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilpropionamida, ou N-vinil-N-

metilpropionamida, e também misturas das mesmas. A N-vinilcarboxamida mais adequada é N-vinilformamida.

[012] O copolímero pode compreender até 95% em peso, e preferivelmente até 90% em peso de N-vinilcarboxamida. O copolímero pode compreender pelo menos 5% em peso, preferivelmente pelo menos 20% em peso, mais preferivelmente pelo menos 30% em peso, e especialmente pelo menos 50% em peso de N-vinilcarboxamida. O copolímero pode compreender de 20 a 95% em peso, preferivelmente 40 a 95% em peso, e mais preferivelmente 60 a 95% em peso de N-vinilcarboxamida. Os indicadores em % em peso neste caso são baseados respectivamente na quantidade total dos monômeros copolimerizados.

[013] Em uma forma particularmente preferida, o copolímero (preferivelmente na forma randômica) compreende na forma copolimerizada uma N-vinil-C₁-C₄-alquilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio da fórmula (I), na qual R¹ e R² são hidrogênio. É apresentado a título de exemplo o copolímero da fórmula (II):



em que R³ e R⁴ independentemente entre si são C₁-C₁₈-alquila, mais preferivelmente C₁-C₆-alquila, e mais particularmente metila; e R⁵ é H ou C₁-C₆-alquila ou C₁-C₆-alcoxi, preferivelmente H ou C₁-C₆-alquila, e mais particularmente H.

[014] Em uma forma especialmente preferida, o copolímero (preferivelmente na forma randômica) compreende, na forma copolimerizada, uma N-vinil-C₁-C₄-alquilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio da fórmula (I) na qual R¹ e R² são hidrogênio.

[015] O copolímero pode compreender até 100% em peso, preferivelmente até 90% em peso e mais preferivelmente até 80% em peso da soma de sal de dialildialquilamônio e N-vinilcarboxamida. O copolímero pode compreender pelo menos 30% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 90% em peso da soma de sal de dialildialquilamônio e N-vinilcarboxamida. Os indicadores em % em peso neste caso são baseados na quantidade total dos monômeros copolimerizados.

[016] O copolímero pode compreender outros monômeros na forma copolimerizada. Outros monômeros que podem estar presentes são, por exemplo, monômeros vinilaromáticos tais como derivados de estireno e estireno tais como α -metilestireno, viniltolueno, orto-, meta- e para-metilestireno, etilvinilbenzeno, vinilnaftaleno, vinilxileno e os monômeros vinilaromáticos halogenados correspondentes, monômeros vinilaromáticos que assentam grupos nitro, alcoxi, haloalquila, carbalcoxi, carboxi, amino e alquilamino, α -olefinas, tais como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, isobuteno, (C₁₀-C₂₀)-alquil- α -olefinas de cadeia longa, dienos tais como butadieno e isopreno, vinil álcool ésteres tais como vinil acetato, vinil haletos tais como vinil cloreto, vinil brometo, vinil fluoreto, vinilideno cloreto, vinilideno fluoreto, vinilideno brometo, vinilnitrila, vinil carboxilatos, 1-vinilamidas tais como 1-vinilpirrolidona, 1-vinilpiperidona, 1-vinilcaprolactam, N-vinilimidazol, C₁-C₂₄-alquilésteres e C₁ a C₂₄-alquilamidas monosubstituídas e bisubstituídas e não substituídas de monômeros insaturados monoetilenicamente tais como ácido acrílico, metácido acrílico, ácido fumárico, ácido maléico e ácido itacônico, ácido vinilsulfônico, anidridos tais como anidrido maléico, aldeídos insaturados tais como acroleína, éteres insaturados tais como 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol monovinil éter, butanodiol divinil éter, butanodiol monovinil éter, ciclohexil vinil éter, dietileno glicol divinil éter, etileno glicol monovinil éter, etil vinil éter, metil vinil éter, n-butil vinil éter,

octadecil vinil éter, trietileno glicol vinil metil éter, vinil isobutil éter, vinil 2-etil-hexil éter, vinil propil éter, vinil isopropil éter, vinil dodecil éter, vinil terc-butil éter, hexandiol divinil éter, hexandiol monovinil éter, dietileno glicol monovinil éter, dietilaminoetil vinil éter, politetrahidrofuran-290 divinil éter, tetraetileno glicol divinil éter, trialilamina, etileno glicol butil vinil éter, etileno glicol divinil éter, trietileno glicol divinil éter, trimetilolpropano trivinil éter, aminopropil vinil éter. Outros monômeros preferidos são aqueles com pelo menos duas ligações duplas olefinicamente insaturadas tais como trialilamina.

[017] Em outra forma os outros monômeros são essencialmente livres (por exemplo presentes em até 5% em peso, preferivelmente até 1% em peso) de um éster de um ácido carboxílico insaturado etilenicamente, sendo que o éster carboxílico exibe resíduos alcoxilados da fórmula geral (A):



em que R^a é hidrogênio ou um resíduo hidrocarboneto alifático com 3 a 40 átomos de carbono; R^b , R^c , R^d são, independentemente entre si, hidrogênio ou C_{1-4} -alquila; w , x , z correspondem, independentemente entre si, a um valor de 0 a 100, sendo que a soma de w , x e z é superior a 0; y corresponde a um valor de 1 a 20; X é N ou O, n sendo 1 e R^a não sendo hidrogênio se X for O; ou n sendo 2 se X for N.

[018] Copolímeros que compreendem na forma copolimerizada uma N-vinilcarboxamida e um sal de dialildialquilamônio e sua preparação, são em geral conhecidos, como por exemplo a partir de Tanaka et al., J. Appl. Polymer Sci. 2007, 104, 1068-1075, WO 2004/058831 or EP 1 059 316.

[019] O copolímero é usualmente sintetizado de maneira usual por meio de polimerização de radical livre. Porém, também é possível empregar outros processos para a polimerização, por exemplo processos de radical livre controlados. A polimerização é realizada na presença dos monômeros e de um ou mais iniciadores e pode ser feita com ou sem solvente,

em emulsão ou em suspensão. A polimerização pode ser feita como uma reação em batelada, como uma operação semi-contínua ou como uma operação contínua. Os tempos de reação em geral situam-se na faixa de entre 1 e 12 horas. A faixa de temperatura dentro da qual as reações podem ser realizadas é em geral de 20 a 200 °C, preferivelmente de 40 a 120 °C.

[020] Os iniciadores que são empregados para a polimerização de radical livre são costumeiramente substâncias formadoras de radical livre. O iniciador é preferivelmente selecionado do grupo dos compostos azo dos compostos de peróxido ou dos compostos de hidroperóxido. Exemplos que podem ser indicados incluem peróxido de acetila, peróxido de benzoila, peróxido de lauroila, peroxiisobutirato de ter-butila, peróxido de caproila, hidroperóxido de cumeno, azobisisobutironitrila ou 2,2-azobis(2-metilbutano)nitrila. Particularmente preferido é azobisisobutironitrila (AIBN).

[021] A polimerização de radical livre é preferivelmente realizada em solução. Solventes são água, álcoois, tais como, por exemplo, metanol, etanol, propanol, solventes dipolar-apróticos tais como, por exemplo, DMF, DMSO ou NMP, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos, halogenados ou não halogenados tais como, por exemplo, hexano, clorobenzeno, tolueno ou benzeno. Solventes preferidos são água, isopropanol, metanol, tolueno, DMF, NMP, DMSO e hexano.

[022] A massa molar M_w do copolímero situa-se usualmente na faixa de 500 a 250 000 g/mol, preferivelmente de 5000 a 250 000 g/mol, especialmente preferivelmente de 20 000 a 220 000 g/mol e particularmente de 60 000 a 200 000 g/mol. As massas molares M_w e M_n e a polidispersidade dos polímeros são determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho. Unidades padrões PMMA comercialmente disponíveis podem ser usadas como o material de calibração.

[023] O copolímero é usualmente solúvel em água, por exemplo a pelo menos 5 g/l sob 20 °C (preferivelmente a pelo menos 20 g/l,

particularmente pelo menos 50 g/l). O terpolímero está preferivelmente presente na forma dissolvida na composição de acordo com a invenção.

[024] A composição de acordo com a invenção usualmente compreende pelo menos 0,1% em peso, preferivelmente pelo menos 1% em peso e particularmente pelo menos 2% em peso do copolímero. A composição de acordo com a invenção usualmente compreende de 0,1 a 25% em peso, preferivelmente de 0,5 a 15% em peso e particularmente de 1 a 10% em peso do copolímero.

[025] Substâncias ativas agroquímicas adequadas são pesticidas e fertilizantes inorgânicos.

[026] O termo pesticidas refere-se a pelo menos uma substância ativa do grupo dos fungicidas, inseticidas, nematicidas, herbicidas, agentes protetores e/ou reguladores do crescimento. Pesticidas preferidos são fungicidas, inseticidas, herbicidas e reguladores do crescimento. Pesticidas especialmente preferidos são herbicidas. Misturas de pesticidas de duas ou mais classes acima referidas também podem ser usados. O versado na técnica está familiarizado com pesticidas, que podem ser encontrados, por exemplo, no Pesticide Manual, 15th Ed. (2009), The British Crop Protection Council, Londres. Os pesticidas a seguir são adequados por via de exemplo (pesticidas A) a K) são fungicidas):

A) inibidores de respiração

- inibidores de complexo III no sítio Qo (por exemplo estrobilurinas): azoxistrobina, coumetoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fenaministrobina, fenoxistrobina/flufenoxistrobina, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobin, piraoxistrobina, trifloxistrobina, metil 2-[2-(2,5-dimetilfeniloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato, 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metilalilidanoaminooximetil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida,

piribencarb, triclopiricarb/clorodincarb, famoxadon, fenamidon;

- inibidores de complexo III no sítio Qi: ciazofamid, amisulbrom;

- inibidores do complexo II (por exemplo carboxamidas): benodanil, bixafen, boscalid, carboxin, fenfuram, fluopiram, flutolanila, fluxapiroxad, furametpir, isopirazam, mepronila, oxicarboxin, penflufen, pentiopirad, sedaxano, tecloftalam, tifluzamida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetilbutil)fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida e N-[9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida;

- outros inibidores de respiração (por exemplo complexo I, desacopladores): diflumetorim; derivados de nitrofenila: binapacril, dinobuton, dinocap, fluazinam; ferimzona; compostos de organometal: sais de fentina tais como acetato de fentina, cloreto de fentina ou hidróxido de fentina; ametoctradina; e siltiofam;

B) inibidores de biossíntese de esterois (fungicidas SBI)

- inibidores de C₁₄-demetilase (fungicidas DMI): triazóis: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol; imidazóis: imazalil, pefurazoate, prochloraz, triflumizol; pirimidinas, piridinas and piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triforina;

- inibidores de delta14-reductase: aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina;

- inibidores de 3-cetoreductase: fenhexamida;
- C) inibidores de ácido nucléico
 - fenilamidas ou fungicidas de ácido acilamino: benalaxil, benalaxil-m, quiralaxila, metalaxila, metalaxil-M (mefenoxam), ofuraco, oxadixila;
 - outros: himexazol, octilinona, ácido oxolínico, bupirimato;
- D) inibidores de divisão celular e inibidores de citoesqueleto
 - inibidores de tubulina tais como benzimidazóis, tiofanatos: benomila, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metila; triazolopirimidinas: 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)- [1,2,4] triazolo [1,5-a]pirimidina;
 - outros inibidores de divisão celular: dietofencarb, etaboxam, pencicurona, fluopicolid, zoxamida, metrafenona, piriofenona;
- E) inibidores de síntese de aminoácido e inibidores de síntese de proteína
 - inibidores de síntese de metionina (anilinopirimidinas): ciprodinila, mepanipirim, pirimetanila;
 - inibidores de síntese de proteína: blasticidina-S, casugamicina, hidrato de hidrocloreto de casugamicina, mildiomicina, estreptomicina, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;
- F) inibidores de transdução de sinal
 - inibidores de quinase MAP/histidina: fluoroimida, iprodiona, procimidona, vinclozolina, fenciclonila, fludioxonila;
 - inibidores de proteína G: quinoxifeno;
- G) inibidores de síntese de membrana e lipídeo
 - inibidores de biossíntese de fosfolipídeo: edifenfos, iprobenfos, pirazofos, isoprotilano;
 - peroxidação de lipídeo: dicloran, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metila, bifenila, cloroneb, etridiazol;

- biossíntese de fosfolípido e ligação de parede celular: dimetomorf, flumorf, mandipropamid, pirimorf, bentiavalicarb, iprovalicarb, valifenalato e N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)but-2-il)carbamato de 4-fluorofenila;

- compostos que afetam a permeabilidade da membrana celular e ácidos graxos: propamocarb, hidrocloreto de propamocarb;

H) inibidores de “multi-sítio”

- substâncias ativas inorgânicas: mistura de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, enxofre;

- tio- e ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metiram, propineb, thiram, zineb, ziram;

- compostos de organocloro (por exemplo ftalimidas, sulfamidas, cloronitrilas): anilazina, clorotalonila, captafol, captan, folpet, diclofluanid, diclorofen, flusulfamida, hexaclorobenzeno, pentaclorofenol e seus sais, ftalida, tolilfluanida, N-(4-cloro-2-nitrofenila)-N-etil-4-metilbenzenosulfonamida;

- guanidinas e outros: guanidina, dodina, base livre de dodina, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina, ditianona;

I) inibidores de biossíntese de parede celular

- inibidores de síntese de glucano: validamicina, polioxina B; inibidores de síntese de melanina: piroquilona, triciclazol, carpropamid, diciclomet, fenoxanila;

J) indutores de resistência

- acibenzolar-S-metila, probenazol, isotianila, tiadinila, prohexadiona-cálcio; fosfonatos: fosetila, fosetil-alumínio, ácido fosforoso e seus sais;

K) modo de ação desconhecido

- bronopol, quinometionato, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezin, difenzoquat, sulfato de difenzoquat-metila, difenilamina, fenpirazamina, flumetover, flusulfamida, flutianila, metasulfocarb, nitrapirina, nitrotal-isopropila, oxina-cobre, proquinazid, tebufloquina, tecloftalam, triazoxido, 2-butoxi-6-iodo-3-propilcromeno-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluorometoxi-2,3-difluorofenil)metil)-2-fenilacetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometilfenoxi)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluorometilfenoxi)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N-metil-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxamida, N-metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxamida, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, metoxiacetato de 6-terc-butil-8-fluoro-2,3-dimetilquinolin-4-il, N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-metilfenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-piridina, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-piridina (pirisoxazol), N-(6-metoxipiridin-3-il) ciclopropanocarboxamida, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol, 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxifenil)isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxiacetamida;

M) reguladores do crescimento

- ácido abscísico, amidocloro, ancimidol, 6-benzilaminopurina, brassinolida, butralina, clormequat (cloreto de clormequat), cloreto de colina, ciclanilida, daminozida, diquegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefona, flumetralina, flurprimidol, flutiacet, forclorfenuro, ácido giberélico, inabenfid, ácido indol-3-acético, hidrazida maléica, mefluidid,

mepiquat (cloreto de mepiquat), metconazol, ácido naftalenoacético, N-6-benziladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-cálcio), prohidrojasmona, tidiazurona, triapentenol, tributilfosforotritioato, ácido 2,3,5-triodobenzoico, trinaxapac-etila e uniconazol;

N) herbicidas

- acetamidas: acetocloro, alacloro, butacloro, dimetacloro, dimetenamida, flufenacet, mefenacet, metolacloro, metazacloro, napropamida, naproanilida, petoxamida, pretilacloro, propacloro, tenilcloro;

- análogos de aminoácido: bilanafos, glifosato, glufosinato, sulfosato;

- ariloxifenoxipropionatos: clodinafop, cihalofop-butila, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop, metamifop, propaquizafof, quizalofop, quizalofop-P-tefurila;

- bipyridilas: diquat, paraquat;

- carbamatos e tiocarbamatos: asulam, butilato, carbetamida, desmedifam, dimepiperat, eptam (EPTC), esprocarb, molinato, orbencarb, fenmedifam, prosulfocarb, piributicarb, thiobencarb, triallato;

- ciclohexanodionas: butroxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim;

- dinitroanilinas: benfluralina, etalfluralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina;

- difenil éteres: acifluorfen, aclonifeno, bifeno, diclofop, etoxifeno, fomesafeno, lactofeno, oxifluorfen;

- hidroxibenzonitrilas: bromoxinila, diclobenila, ioxinila;

- imidazolinonas: imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir;

- ácidos fenoxiacéticos: clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-DB, diclorprop, MCPA, MCPA-tioetila, MCPB,

mecoprop;

- pirazinas: cloridazon, flufenpir-etila, flutiacet, norflurazon,

piridato;

- piridinas: aminopirialid, clopiralid, diflufenican, ditiopir,

fluridone, fluroxipir, picloram, picolinafen, tiazopir;

- sulfoniluréias: amidosulfurona, azimsulfurona,

bensulfurona, clorimuron-etila, clorsulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona,

etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona,

halosulfurona, imazosulfurona, iodosulfurona, mesosulfurona, metsulfuron-

metila, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona,

pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, thifensulfurona,

triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflusulfurona, tritosulfurona, 1-((2-

cloro-6-propilimidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-

il)uréia;

- triazinas: ametrina, atrazina, cianazina, dimetametrina,

etiozina, hexazinona, metamitron, metribuzina, prometrina, simazina,

terbutilazina, terbutrina, triaziflam;

- ureias: clortolurona, daimurona, diurona, fluometurona,

isoproturona, linurona, metabenztiaturona, tebutiurona;

- outros inibidores de síntese de acetolactato: bispiribac-

sódio, cloransulam-metila, diclosulam, florasulam, flucarbazona, flumetsulam,

metosulam, ortosulfamurona, penoxsulam, propoxicarbazona, piribambenz-

propila, piribenzoxim, piriftalida, piriminobac-metila, pirimisulfan, piritiobac,

piroxasulfona, piroxsulam;

- outros: amicarbazona, aminotriazol, anilofos, beflubutamid,

benazolina, bencarbazona, benfluresato, benzofenap, bentazona,

benzobiclon, bromacila, bromobutide, butafenacila, butamifos, cafenstrol,

carfentraazona, cinidon-etila, clortal, cinmetilina, clomazona, cumiluron,

ciprosulfamid, dicamba, difenzoquat, diflufenzopir, Dreclera monoceras, endotal, etofumesato, etobenzanid, fentrazamida, flumiclorac-pentila, flumioxazina, flupoxam, fluorocloridon, flurtamon, indanofan, isoxaben, isoxaflutol, lenacila, propanila, propizamida, quincloxac, quinmerac, mesotriona, ácido metilarsênico, naptalam, oxadiargila, oxadiazona, oxaziclomefon, pentoxazona, pinoxaden, piraclonila, piraflufen-etila, pirasulfotol, pirazoxifen, pirazolinato, quinoclamina, saflufenacila, sulcotriona, sulfentrazona, terbacila, tefuriltriona, tembotriona, tiencarbazona, topramezona, 4-hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometilpiridin-3-carbonil]biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, etil (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)fenoxi]piridin-2-il)acetato, 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidina-4-carboxilato de metila, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-clorofenil)-5-fluoropiridin-2-carboxílico, 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxilato de metila e 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluorofenil)piridin-2-carboxilato de metila;

O) inseticidas

- organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinfos-metila, clorpirifos, clorpirifos-metila, clorfenvinfos, diazinona, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfotona, etiona, fenitrotiona, fentiona, isoxationa, malationa, metamidofos, metidationa, metil-parationa, mevinfos, monocrotofos, oxidemeton-metila, paraoxona, parationa, fentoato, fosalone, fosmet, fosfamidona, forato, foxim, pirimifos-metila, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;

- carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarila, carbofuran, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomila, oxamila, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

- piretroides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina,

cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, pralletrina, piretrina I e II, resmetrina, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;

- inibidores de crescimento de inseto: a) inibidores de síntese de quitina: benzoiluréias: clorfluazurona, ciramazina, diflubenzurona, flucicloxurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, teflubenzurona, triflumurona; buprofezina, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina; c) juvenóides: piriproxifen, metopreno, fenoxicarb; d) inibidores de biossíntese de lipídeo: espiroclufen, espiromesifen, espirotetramato;

- agonistas/antagonistas do receptor nicotina: clotianidina, dinotefurano, imidacloprida, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprida, 1-(2-clorotiazol-5-ilmetil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano;

- antagonistas de GABA: endosulfan, etiprol, fipronila, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, N-5-amino-1-(2,6-dicloro-4-metilfenil)-4-sulfinao-1H-pirazol-3-tiocarboxamida;

- lactogonas macrocíclicas : abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad, espinetoram;

- inibidor de cadeia de transporte de eletron mitocondrial (METI) I acaricidas: fenazaquina, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

- substâncias METI II e III: acequinocila, fluaciprim, hidrametilnona;

- desacopladores: clorfenapir;

- inibidores de fosforilação oxidativa: cihexatina,

diafentiurona, óxido de fenbutatina, propargita;

- inibidores de ecdise de inseto: criomazina;
- inibidores de 'oxidase de função mista': butóxido de piperonila;
- bloqueadores de canal de sódio: indoxacarb, metaflumizona;
- outros: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalila, pimetrozina, enxofre, tiociclam, flubendiamida, clorantraniliprol, ciazipir (HGW86); cienopirafen, flupirazofos, ciflumetofen, amidoflumet, imiciafos, bistriflurona e pirifluquinazona.

[027] Exemplos de fertilizantes inorgânicos são componentes de fertilizantes usuais, fontes de nitrogênio que podem ser usadas, sendo, por exemplo, sulfato de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio, sulfa-nitrato de amônia, ureia, cianamida, diciandiamida, nitrato de sódio, salitre de Chile ou nitrato de cálcio, e fertilizantes de liberação lenta tais como oxamida, condensados de ureia/formaldeído, condensados de ureia/acetaldéido ou condensados de ureia/glioxal, por exemplo forma de ureia, acetileno diuréia, isobutilideno diuréia ou crotonilideno diuréia. Compostos que compreendem um ou mais dos nutrientes de planta fósforo, potássio, magnésio, cálcio ou enxofre e compostos que compreendem os elementos traços boro, ferro, cobre, zinco, manganês ou molibdênio também podem estar presentes. Exemplos de tais compostos são fosfato de monoamônio, fosfato de diamônio, superfosfato, farinha de Thomas, superfosfato triplo, fosfato de dicálcio, fosfato de potássio, fosfatos brutos parcialmente ou totalmente digeridos, nitrato de potássio, cloreto de potássio, sulfato de potássio, fosfato de dipotássio, sulfato de magnésio, cloreto de magnésio, carnalita, dolomita, giz, colemanita, ácido bórico, borax, sulfato de ferro, sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de manganês, molibdato de amônio ou substâncias similares.

[028] Preferivelmente, a substância ativa agroquímica compreende um primeiro pesticida insolúvel em água. O primeiro pesticida na maioria dos casos é solúvel em água até no máximo 10 g/l sob 20°C, preferivelmente até no máximo 1 g/l e particularmente até no máximo 0,5 g/l. O versado na técnica pode selecionar simplesmente pesticidas com uma solubilidade adequada a partir da lista de pesticidas acima.

[029] O pesticida insolúvel em água apresenta usualmente um ponto de ebulição superior a 30°C, preferivelmente acima de 40°C e especificamente acima de 45°C.

[030] Primeiros pesticidas insolúveis em água são saflufenacila, dimetenamid-p, pendimetalina, picolinafen, piraclostrobina, fipronila, metaflumizon, fungicidas azol insolúveis em água e ésteres auxina insolúveis em água (tal como alquil ésteres de 2,4-D, por exemplo o 2-etilhexil, isobutil, isooctil ester de 2,4-D). Fungicidas azol insolúveis em água, dependendo da solubilidade desejada, podem ser selecionados entre triazóis (tais como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol); imidazóis (tais como ciazofamid, imazalil, sulfato de imazalil a, pefurazoato, procloraz, triflumizol); benzimidazóis: benomil, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol; ou outros azóis (tais como etaboxam, etridiazol, himexazol, 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxifenil)isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxiacetamid), sendo preferidos os triazóis.

[031] A substância ativa agroquímica compreende especialmente preferivelmente a) um primeiro pesticida insolúvel em água e b) um segundo pesticida solúvel em água ou um fertilizante inorgânico solúvel em água.

[032] O Segundo pesticide solúvel em água na maioria dos casos para mais de 10 g/l sob 20°C. Preferivelmente, ele é solúvel em água para mais de 50 g/l, particularmente mais de 100 g/l. O versado na técnica pode selecionar simplesmente pesticidas com uma solubilidade adequada a partir da lista de pesticidas. O segundo pesticida é preferivelmente um herbicida e/ou um regulador do crescimento, sendo que herbicidas são especialmente preferidos. Misturas de diferentes sais solúveis em água de um segundo pesticida são igualmente possíveis.

[033] Segundos pesticidas solúveis em água preferidos são glifosato, glufosinato, 2,4-D, dicamba, paraquat, diquat, cloromequat e mepiquat. Segundos pesticidas preferidos são glifosato (por exemplo como o ácido livre, o sal de sódio, o sal de sesquisódio, o sal de potássio, o sal de dipotássio, o sal de amônio, o sal de diamônio, o sal de dimetil amônio, o sal de trimésio ou o sal de isopropilamina), glufosinato (por exemplo como o sal de amônio), 2,4-D (por exemplo como o amônio, sal de C₁-C₁₂-alquilamônio ou sal de sódio) e dicamba (por exemplo como a diglicolamina, dimetilamônio, diolamina, olamina, potássio, sódio, sal de trolamina). O segundo pesticida especialmente preferivelmente compreende glifosato (por exemplo como o sal de potássio, sal de amônio, sal de isopropilamina).

[034] O fertilizante inorgânico solúvel em água na maioria dos casos é solúvel em água para mais de 10 g/l sob 20°C. Preferivelmente, ele é solúvel em água para mais de 50 g/l, particularmente mais de 100 g/l. O versado na técnica pode selecionar simplesmente fertilizantes com uma solubilidade adequada a partir da lista de fertilizantes acima. Fertilizantes inorgânicos preferidos são sulfatos, fosfatos ou nitratos, particularmente sulfato de amônio, nitrato de amônio e/ou fosfato de amônio.

[035] A composição de acordo com a invenção usualmente compreende de 0,5 a 99% em peso, preferivelmente 5 a 85% em peso e

particularmente de 15 a 70% em peso de substâncias ativas agroquímicas, tais como pesticidas e/ou fertilizantes inorgânicos.

[036] A composição de acordo com a invenção usualmente compreende de 0,5 a 70% em peso, preferivelmente 1 a 50% em peso e particularmente de 1 a 30% em peso de primeiro pesticida insolúvel em água.

[037] A composição de acordo com a invenção compreende normalmente pelo menos 5% em peso, preferivelmente pelo menos 10% em peso, e particularmente pelo menos 20% em peso do segundo pesticida solúvel em água ou do fertilizante inorgânico, solúvel em água. A composição de acordo com a invenção compreende normalmente 1 a 80% em peso, preferivelmente 5 a 65% em peso, e particularmente 15 a 45% em peso do segundo pesticida solúvel em água ou do fertilizante inorgânico, solúvel em água.

[038] A razão de peso de primeiro pesticide insolúvel em água em relação a copolímero pode variar dentro de qualquer faixa, por exemplo na faixa de 1:10 000 a 10 000:1, preferivelmente na faixa de 1:1000 a 1000:1, especialmente preferivelmente na faixa de 1:100 a 100:1.

[039] A composição de acordo com a invenção está preferivelmente presente na forma de uma composição agroquímica. Tipos usuais de composições agroquímicas são, por exemplo, soluções, emulsões, suspensões, pós, pastas e grânulos. Exemplos de tipos de composições neste caso são suspensões (SC, OD, FS), concentrados emulsificáveis (EC), emulsões (EW, EO, ES), pastas, comprimidos, pós molháveis ou pozinhos (WP, SP, SS, WS, DP, DS) ou grânulos (GR, FG, GG, MG), que podem ser solúveis ou dispersáveis (molháveis) em água e géis para o tratamento de materiais de propagação de planta tais como semente (GF). As composições agroquímicas são preparadas de maneira conhecida (vide por exemplo Mollet, H. and Grubemann, A.: Formulation technology (Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2001)).

[040] As composições agroquímicas podem além disso compreender também adjuvantes convencionais que são convencionalmente usados para produtos de proteção de plantas, sendo que a escolha dos adjuvantes depende da forma de uso específica ou da substância ativa. Exemplos de adjuvantes adequados são solventes, portadores sólidos, substâncias superfície-ativas (tais como outros solubilizantes, colóides protetores, agentes umectantes e adesivos), espessantes inorgânicos e orgânicos, bactericidas, agentes anticongelantes, antiespumantes, opcionalmente colorantes e aglutinantes (por exemplo para o tratamento de semente).

[041] Solventes adequados são água, solventes orgânicos tais como frações de óleo mineral de ponto de ebulição médio a alto tais como querosene e óleo diesel, além disso óleos de alcatrão de carvão de origem vegetal ou animal, hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos, alifáticos, por exemplo parafinas, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados e seus derivados, benzenos alquilados alquilated benzenos e seus derivados, álcoois tais como metanol, etanol, propanol, butanol ciclohexanol, glicóis, cetonas tais como ciclohexanona, gama-butirolactona, dimetil amidas de ácido graxo, ácidos graxos e ésteres de ácido graxo e solventes fortemente polares, por exemplo aminas tais como N-metilpirrolidona. A princípio, também é possível usar misturas de solvente e misturas dos solventes acima referidos e água.

[042] Portadores sólidos são terras minerais tais como silicas, sílica géis, silicatos, talco, caulina, pedra pomes, cal, giz, tronco, loesse, argila, dolomita, terra diatomácea, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos moídos, fertilizantes tais como sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de amônio, uréias e produtos de origem vegetal tais como farinha de cereal, farinha de cascas de árvore, farinha de madeira e farinha de casca de noz, pós de celulose e outros portadores sólidos.

[043] Substâncias superfície-ativas adequadas (adjuvantes, agentes umectantes, adesivos, dispersantes ou emulsificantes) são sais alcalinos, alcalino-terrosos, sais de amônio de ácidos sulfônicos aromáticos, por exemplo de ácido lignosulfônico (tipos Borresperse®, Borregaard, Noruega), ácido fenolsulfônico, ácido naftalenosulfônico (tipos Morwet®, Akzo Nobel, EUA) e ácido dibutilnaftalenosulfônico (Nekal® types, BASF, Alemanha), e de ácidos graxos, alquil- e alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, lauril éter sulfatos e sulfatos de álcool graxo e sais de hexa-, hepta- e octadecanóis sulfatados e de glico éteres de álcool graxo, condensados de naftaleno sulfonados e seus derivados com formaldeído, condensados de naftaleno ou dos ácidos naftalenosulfônicos com fenol e formaldeído, octilfenol éteres de polioxietileno, isooctil-, octil- ou nonilfenol etoxilado, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éteres, alquilaril poliéter álcoois, isotridecil álcool, condensados de óxido de etileno/álcool graxo, óleo de rícino etoxilado, polioxietileno alquil éteres ou polioxipropileno alquil éteres, lauril álcool poliglicol éter acetato, sorbitol ésteres, liquores de refugo de sulfito de lignina e proteínas, proteínas desnaturadas, polissacarídeos (por exemplo metilcelulose), amidos hidrofobicamente modificados, polivinil álcool (tipos Mowiol®, Clariant, Suíça), policarboxilatos (tipos Sokalan®, BASF, Alemanha), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupamin®, BASF, Alemanha), polietilenoimina (tipos Lupasol®, BASF, Alemanha), polivinilpirrolidona e seus copolímeros.

[044] Exemplos de espessantes (i.e. compostos que conferem um comportamento de fluxo modificado à composição, i.e. elevada viscosidade em repouso e baixa viscosidade em estado agitado) são polissacarídeos e minerais em camada inorgânicos e orgânicos tais como goma xantana (Kelzan®, CP Kelco, USA), Rhodopol® 23 (Rhodia, França) ou Veegum® (R.T. Vanderbilt, EUA) ou Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EUA).

[045] Bactericidas podem ser adicionados para estabilizar a composição. Exemplos de bactericidas são aqueles a base de diclorofeno e benzil álcool hemiformal (Proxel[®] da ICI ou Acticide[®] RS da Thor Chemie e Kathon[®] MK da Rohm & Haas) e também derivados de isotiazolinona tais como alquilisotiazolinonas e benzisotiazolinonas (Acticide[®] MBS da Thor Chemie). Exemplos de agentes anti-congelantes adequados são etilene glicol, propileno glicol, uréia e glicerol. Exemplos de antiespumantes são emulsões de silicone (tais como, por exemplo, Silikon[®] SRE, Wacker, Alemanha, ou Rhodorsil[®], Rhodia, França), álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, sais de ácidos graxos, compostos de organofluorina e suas misturas. Exemplos de colorantes são pigmentos que são pouco solúveis em água mas também tintas, que são solúveis em água. Exemplos de aglutinantes são polivinilpirrolidona, acetato de polivinila, polivinil álcool e celulose éteres (Tylose[®], Shin-Etsu, Japão).

[046] Exemplos de tipos de composições são:

1. Tipos de composições para diluição em água

i) concentrados solúveis em água (SL, LS)

10 partes em peso das substâncias ativas são dissolvidas em 90 partes em peso de água ou um solvente solúvel em água. Alternativamente, agentes umectantes ou outros excipientes são adicionados. Isso produziu uma composição com um teor de substância ativa de 10% em peso.

ii) concentrados dispersíveis (DC)

20 partes em peso das substâncias ativas são dissolvidas em 70 partes em peso de ciclohexanona com adição de 10 partes em peso de um dispersante, por exemplo polivinilpirrolidona. Após diluição em água, obtem-se uma dispersão. O teor de substância ativa é 20% em peso.

iii) concentrados emulsificáveis (EC)

15 partes em peso das substâncias ativas são dissolvidas

em 75 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenosulfonato de cálcio e etoxilato de óleo de rícino (respectivamente 5 partes em peso). Após a diluição em água, obtém-se uma emulsão. A composição apresenta um teor de substância ativa de 15% em peso.

iv) emulsões (EW, EO, ES)

25 partes em peso das substâncias ativas são dissolvidas em 35 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenosulfonato de cálcio e etoxilato de óleo de rícino (respectivamente 5 partes em peso). Com o uso de um aparelho emulsificador (por exemplo Ultra-Turrax), esta mistura é colocada em 30 partes em peso de água e transformada em uma emulsão homogênea. Após diluição em água, obtém-se uma emulsão. A composição apresenta um teor de substância ativa de 25% em peso.

v) suspensões (SC, OD, FS)

20 partes em peso das substâncias ativas são trituradas em um moinho de esferas sob agitação com adição de 10 partes em peso de dispersantes e agentes umectantes e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico para produzir uma suspensão de substância ativa fina. Após diluição em água, uma suspensão estável da substância ativa é obtida. O teor de substância ativa na composição é de 20% em peso.

vi) grânulos solúveis em água e dispersáveis em água (WG, SG)

50 partes em peso das substâncias ativas são finamente moídas com adição de 50 partes em peso de dispersantes e agentes umectantes e preparados como grânulos dispersáveis em água ou solúveis em água por meio de equipamentos técnicos (por exemplo extrusão, torre de pulverização, leito fluidificado). Após diluição em água, uma dispersão estável ou solução dos resultados de substância ativa. A composição apresenta um teor de substância ativa de 50% em peso.

vii) pós solúveis em água e dispersáveis em água (WP, SP, SS, WS)

75 partes em peso das substâncias ativas são moídas em um moinho rotor-estator com adição de 25 partes em peso de dispersantes e agentes umectantes e também sílica gel. Após diluição em água, obtém-se uma dispersão estável ou solução de substância ativa. O teor de substância ativa da composição é de 75% em peso.

viii) géis (GF)

Em um moinho de esferas, 20 partes em peso das substâncias ativas, 10 partes em peso de dispersante, 1 parte em peso de agente de intumescimento e 70 partes em peso de água ou de um solvente orgânico são moídos formando uma suspensão fina. Após diluição com água, uma suspensão estável com um teor de substância ativa de 20% em peso é obtida.

2. Tipos de composições para aplicação direta

ix) pós (DP, DS)

5 partes em peso das substâncias ativas são finamente moídas e intensamente misturadas com 95 partes em peso de caolina finamente dividida. Isso produziu pó com um teor de substância ativa de 5% em peso.

x) grânulos (GR, FG, GG, MG)

0,5 partes em peso das substâncias ativas são finamente moídas com 99,5 partes em peso de portadores. Métodos correntes neste contexto são extrusão, secagem por pulverização ou o leito fluidificado. Isso produz grânulos para aplicação direta com um teor de substância ativa de 0,5% em peso.

xi) soluções ULV (UL)

10 partes em peso das substâncias ativas são dissolvidas

em 90 partes em peso de um solvente orgânico, por exemplo xileno. Isso produziu uma composição para aplicação direta com um teor de substância ativa de 10% em peso.

[047] A composição de acordo com a invenção está preferivelmente na forma de uma composição aquosa (tal como SC), onde o pesticida insolúvel em água está presente na forma de partículas suspensas. O teor de água pode ser pelo menos 10% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso. As partículas suspensas podem estar presentes na forma de partículas cristalinas ou amorfas que são sólidas sob 20°C. O pesticida insolúvel em água suspenso apresenta usualmente uma distribuição de tamanho de partícula com um valor x_{50} de 0,1 a 10 μm , preferivelmente 0,2 μm a 5 μm e especialmente preferivelmente 0,5 μm a 2 μm . A distribuição de tamanho de partícula pode ser determinada por difração de luz laser de uma suspensão aquosa compreendendo as partículas. A preparação da amostra, por exemplo a diluição na concentração de medição, neste método de medição, depende da finura e da concentração de substâncias ativas na amostra de suspensão no equipamento utilizado (por exemplo Malvern Mastersizer), *inter alia*. O procedimento deve ser desenvolvido para o sistema em questão e é conhecido pelo versado na técnica.

[048] Em outra forma a composição de acordo com a invenção é preferivelmente qualquer forma exceto um gel. Entende-se por gel neste caso um sistema, a coloidal finamente disperso, rico em gás e rico em líquido, facilmente deformável, dimensionalmente estável de pelo menos dois componentes que na maior parte compreendem uma substância coloidalmente dispersada com partículas longas e altamente ramificadas (agente de gelificação; também conhecido como um agente de espessamento ou espessante) e um líquido (em geral água) como agente dispersante. Géis podem ser descritos também como fluidos viscoelásticos; suas propriedades de fluido podem situar-se entre aquelas de um líquido ideal e aquelas de um sólido

ideal. Os géis podem ser dimensionalmente estáveis o que pode significar que eles apresentam uma viscosidade de pelo menos 1000 mPa·s. Os indicadores apresentados para a viscosidade no contexto da presente invenção referem-se a valores conforme obtidos com o uso de um viscosímetro Brookfield (1,5 rpm, Sp 63) sob uma temperatura de 25°C. A composição de acordo com a invenção pode apresentar uma viscosidade inferior a 1000 mPas, preferivelmente inferior a 800, e particularmente inferior a 500 mPas.

[049] Um outro objeto é, portanto, a semente compreendendo a composição de acordo com a invenção. Para tratar materiais de propagação de plantas, particularmente semente, costuma-se utilizar concentrados solúveis em água (LS), suspensões (FS), pozinhos (DS), pós dispersáveis em água e solúveis em água (WS, SS), emulsões (ES), concentrados emulsificáveis (EC) e géis (GF). Essas composições podem ser aplicadas aos materiais de propagação, particularmente semente, na forma não diluída ou, na forma diluída. Neste caso, a composição em questão pode ser diluída 2 a 10 vezes de forma que de 0,01 a 60% em peso, preferivelmente de 0,1 a 40% em peso, de substância ativa estão presentes nas composições a serem usadas para tratamento de semente. A aplicação pode ser realizada antes ou durante a semeadura. O tratamento de material de propagação de planta, particularmente tratamento de semente é conhecido pelo versado na técnica e é realizado pelo polvilhamento, revestimento, peletização, imersão ou mergulhamento do material de propagação de planta, sendo o tratamento preferivelmente realizado por peletização, revestimento e polvilhamento ou pelo tratamento em-sulcos de forma que por exemplo a germinação prematura da semente seja evitada. É preferido usar suspensões para o tratamento de semente. Usualmente, tais composições compreendem de 1 a 800 g/l de substância ativa, de 1 a 200 g/l de tensoativos de 0 a 200 g/l de agentes anti-congelantes, de 0 a 400 g/l de ligantes, de 0 a 200 g/l de colorantes e solventes, preferivelmente água.

[050] As concentrações de substância ativa nas preparações prontas para uso podem ser variadas dentro de faixas substanciais. Em geral, elas se situam entre 0,0001 e 10%, preferivelmente entre 0,01 e 1%. As substâncias ativas também podem ser usadas com êxito no método de volume ultra-baixo (ULV), sendo possível aplicar composições com mais de 95% em peso de substância ativa, ou ainda a substância ativa sem aditivos. Para uso na proteção de plantas, as taxas de aplicação situam-se entre 0,001 e 2,0 kg de substância ativa por ha, preferivelmente entre 0,005 e 2 kg por ha, especialmente preferivelmente entre 0,05 e 0,9 kg por ha, particularmente entre 0,1 e 0,75 kg por ha, dependendo da natureza do efeito desejado. Durante o tratamento de materiais de propagação, por exemplo semente, quantidades de substância ativa de 0,1 a 1000 g/100 kg de material de propagação ou semente, preferivelmente de 1 a 1000 g/100 kg, especialmente preferivelmente de 1 a 100 g/100 kg, particularmente de 5 a 100 g/100 kg, em geral são usadas. Quando usadas na proteção de materiais ou de materiais de armazenamento, a taxa de aplicação de substância ativa depende da natureza do campo de aplicação e do efeito desejado. Taxas de aplicação convencionais na proteção de materiais são, por exemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferivelmente de 0,005 a 1 kg de substância ativa por metro cúbico de material tratado.

[051] Substâncias que podem ser misturadas às substâncias ativas ou às composições que as compreendem são vários tipos de óleos, ou agentes umectantes, adjuvantes, herbicidas, bactericidas, outros fungicidas e/ou pesticidas, opcionalmente também só pouco antes do uso (mistura em tanque). Esses agentes podem ser misturados às composições de acordo com a invenção na razão de peso 1:100 a 100:1, preferivelmente 1:10 a 10:1. Adjuvantes neste sentido que são adequados são, particularmente: polisiloxanos organicamente modificados, por exemplo Break Thru S 240®; alcoxilatos de álcool, por exemplo Atplus® 245, Atplus® MBA 1303, Plurafac®

LF 300 e Lutensol® ON 30; polímeros em bloco EO-PO, por exemplo Pluronic® RPE 2035 e Genapol® B; etoxilados de álcool, por exemplo Lutensol® XP 80; e dioctilsulfosuccinato de sódio, por exemplo Leophen® RA.

[052] Um outro objeto é um método de preparação da composição de acordo com a invenção através da colocação em contato do terpolímero com a substância agroquímica, por exemplo através da mistura. Os auxiliares acima referidos podem também ser opcionalmente colocados em contato com a composição. Outros métodos de preparação para vários tipos de composições são conforme acima descritos.

[053] Um outro objeto é o uso do terpolímero para dispersar substâncias ativas agroquímicas. O terpolímero é preferivelmente usado para suspensão. Substâncias ativas agroquímicas preferidas são conforme acima descrito.

[054] A presente invenção além disso refere-se a um método de controle de fungos fitopatogênicos e/ou vegetação indesejada e/ou inseto indesejado ou ataque de insetos ou ácaros e/ou para regulação do crescimento de plantas, sendo que a composição de acordo com a invenção é deixada agir sobre as respectivas pestes, seu ambiente ou sobre as plantas de cultura a serem protegidas contra a respectiva peste, sobre o solo e/ou sobre plantas indesejadas e/ou sobre as plantas de cultura e/ou sobre seu ambiente. O termo plantas de cultura também inclui aquelas plantas que foram modificadas por melhoramento, mutagênese ou métodos recombinantes incluindo os produtos agrícolas biotecnológicos que estão no mercado ou em processo de desenvolvimento. Plantas geneticamente modificadas são plantas cujo material genético foi modificado de forma que não ocorra sob condições naturais por hibridização, mutações ou recombinação natural (*i.e.*, recombinação do material genético). Neste caso, um ou mais genes, usualmente, são

integrados no material genético da planta a fim de melhorar as propriedades de planta. Tais modificações genéticas também compreendem modificações pós-translacionais de proteínas, oligo- ou polipeptídeos, por exemplo por meio de glicosilação ou ligação de polímeros tais como, por exemplo, resíduos prenilados, acetilados ou farnesilados ou resíduos PEG.

[055] Vantagens da presente invenção são, inter alia, que ela torna possível uma estabilidade ao armazenamento elevada da formulação; que o crescimento de tamanho de partícula de substâncias ativas agroquímicas dispersadas é desacelerado ou suprimido; que a aglomeração de partículas agroquímicas dispersadas é desacelerada ou suprimida; que o assentamento de substâncias ativas agroquímicas dispersadas é desacelerado ou suprimido; que as vantagens acima referidas também são obtidas na presença de concentrações de sal elevadas.

[056] Os exemplos a seguir ilustram a invenção sem impor qualquer restrição.

EXEMPLOS

[057] Tensoativo A: tensoativo aniônico, sal de sódio de um ácido alquilnaftalenosulfônico, solúvel em água.

[058] Tensoativo B: tensoativo não iônico, etoxilato de alquilamina, solúvel em água, tensão de superfície (1 g/l de água, temperatura ambiente) aproximadamente 40 mN/m.

Exemplo 1 – copolímero A

Carga inicial: 216 g polietileno glicol, massa molar média
35 000 g/mol

216 g polietileno glicol, massa molar média
1500 g/mol

164 g propanol

	0,96 g trietilamina
Alimentação 1:	384 g N-vinilformamida
	147,7 g de cloreto de dialildimetilamônio
(DADMAC; 65% em peso)	
	164 g propanol
Alimentação 2:	2,9 g de peroxoato de terc-butila
	164 g propanol
Alimentação 3:	420 g propanol
Alimentação 4:	100 g propanol
	16 g de metóxido de sódio (30% em peso)

[059] A carga inicial homogeneizada foi aquecida a 90 °C sendo o nitrogênio passado através do sistema e alimentação 1 foi dosimetrada em 4 4 horas, e 112 g de alimentação 2 por 5 horas. Após uma hora de polimerização subsequente, 55 g de alimentação 2 foram adicionados e a polimerização foi continuada por mais 1,5 horas. Em seguida, utilizando alimentação 3, foi feita diluição e resfriamento. Finalmente, a quantidade de alimentação 3 foi removida por destilação, alimentação 4 foi adicionada, a batelada foi aquecida sob refluxo por uma hora e a destilação foi repetida. Isso produziu copolímero A, contendo N-vinilformamida e DADMAC em uma razão de peso 80/20. A massa molar Mw era 151 000 g/mol, com um PDI de 7.5. O teor de sólidos foi de 35% em peso (120 °C, 2 horas), e o pH (na forma 10%) foi 4,5.

Exemplo 2 – Formulação

[060] 14 g de piraclostrobina, 2 g de copolímero A do exemplo 1, 2 g de tensoativo A, 3,3 g de tensoativo B, 13,1 g de sal de glifosato de isopropilamônio (60% em peso em água), e 21,6 g de água foram pesados em um recipiente. 25 ml de microesferas e vidro (0,75-1,0 mm) foram adicionados e uma suspensão de piraclostrobina aquosa foi preparada sob agitação em um

agitador de laboratório (4 h, 400 rpm). Em seguida, as microesferas de vidro foram removidas por filtração.

Exemplo 3 – Formulação (teste comparativo)

[061] Uma suspensão aquosa de piraclostrobina foi preparada no exemplo 2, sendo que o terpolímero do exemplo 1 é substituído por:

- A) Atlox® 4915, ou
- B) copolímero B (ácido acrílico/AMPS 70/30).

[062] Atlox® 4913 é uma composição que compreende 33% em peso de terpolímero (produto de reação de metácido acrílico, metacrilato de metila e metoxipolietileno glicol metacrilato), 33% em peso de propileno glicol, 1% em peso de xileno e 33% em peso de água), valor HLB 11-12, comercialmente disponível pela Uniquema.

[063] O copolímero B randômico compreendeu os seguintes monômeros incorporados no polímero: 70% em peso de ácido acrílico e 30% em peso de sal de sódio de ácido acrilamidopropanosulfônico (AMPS).

Exemplo 4 – teste de estabilidade da suspensão

[064] As suspensões aquosas dos exemplos 2, 3A e 3B foram armazenadas sem agitação por 24 horas sob temperatura ambiente e em seguida analisadas visualmente com referência a uma escala de 1 (separação de fase, não mais dispersável por agitação, aglomerado) para 10 (sem fase de separação, altamente viscoso, prontamente dispersável).

TABELA 1:

Formulação de exemplo	Análise de estabilidade
2	9
3A ^{a)}	8
3B ^{a)}	2

a) teste comparativo

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada por compreender piraclostrobrina e sal de glifosato de isopropilamônio como pesticidas e um copolímero que compreende 20 a 95% em peso de uma N-vinilcarboxamida e 1 a 70% em peso de um sal de dialildialquilamônio incorporado no polímero, com base na quantidade total dos monômeros copolimerizados, em que a N-vinilcarboxamida é uma N-vinil-C₁-C₁₈-alquilcarboxamida e/ou uma N-vinil-N-(C₁-C₁₂-alquil)-C₁-C₁₈-alquilcarboxamida.

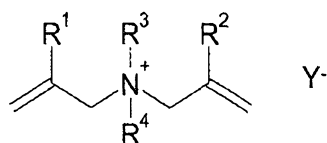
2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender pelo menos 5% em peso do segundo pesticida.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada por ser na forma de uma composição aquosa, em que o primeiro pesticida insolúvel em água está presente na forma de partículas suspensas.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por compreender de 1 a 20% em peso do copolímero.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo copolímero ser um copolímero randômico.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo sal de dialildialquilamônio corresponder à fórmula (I):



em que R¹ e R², independentemente entre si, são hidrogênio ou C₁-C₄-alquila; R³ e R⁴, independentemente entre si, são alquila, hidroxialquila, carboxialquila, carboxiamidoalquila ou alcoxialquila com 1 a 18 átomos de carbono; e Y⁻ é um ânion.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a

6, caracterizada pela N-vinilcarboxamida ser N-vinil-N-metilformamida, N-vinilformamida, N-vinil-N-etilformamida, N-vinil-N-propilformamida, N-vinil-N-isopropilformamida, N-vinil-N isobutilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilpropionamida ou N-vinil-N-metilpropionamida, e misturas das mesmas.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada por compreender 40 a 95% em peso de N-vinilcarboxamida, com base na massa total de todos os monômeros do copolímero.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada por compreender 5 a 50% em peso de sal de dialildialquilamônio, com base na massa total de todos os monômeros do copolímero.

10. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, conforme definida em uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por colocar o copolímero e as substâncias ativas agroquímicas em contato.

11. USO DO COPOLÍMERO, conforme definido em uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por ser para dispersar substâncias ativas agroquímicas.

12. MÉTODO DE CONTROLE DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS e/ou crescimento vegetal indesejado e/ou ataque de inseto ou ácaro indesejado e/ou para regulação do crescimento de plantas, caracterizado pela composição, conforme definida em uma das reivindicações 1 a 9, ser deixada agir sobre as respectivas pestes, seu ambiente ou as plantas de cultura a serem protegidas contra a respectiva peste, sobre o solo e/ou sobre plantas indesejadas e/ou sobre plantas de cultura e/ou sobre seu ambiente.