



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

(11) **PI0204318-1 B1**

(22) Data de Depósito: 23/08/2002  
(45) Data da Concessão: 20/09/2011  
(RPI 2124)



(51) *Int.Cl.:*  
C05G 3/00

---

(54) Título: **FORMULAÇÃO SÓLIDA ESTÁVEL, DISPERSÃO AQUOSA E MÉTODO DE APLICAÇÃO DE UM MATERIAL BIOLÓGICAMENTE ATIVO PARA FINS AGRÍCOLAS.**

(30) Prioridade Unionista: 24/08/2001 US 09/938.376

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V., Henkel Corporation, ICI Americas, INC., National Starch And Chemical Investment Holding Corporation

(72) Inventor(es): Daniel B. Solarek, Frank D. J. Hartmann, James L. Eden, Johan C. G. Rommens, Mahroussa I. Auda

**FORMULAÇÃO SÓLIDA ESTÁVEL, DISPERSÃO AQUOSA E MÉTODO DE  
APLICAÇÃO DE UM MATERIAL BIOLÓGICAMENTE ATIVO PARA FINS  
AGRÍCOLAS**

**Campo Da Invenção**

Essa invenção se refere a produtos ou formulações de amidos selecionados, agentes ativos para fins agrícolas, e tensoativos e/ou adjuvantes, sólidos, estáveis, dispersáveis em água. Esses produtos sólidos são facilmente solúveis ou dispersáveis em água. Além disso, esses produtos possuem uma matriz de amido ou estrutura portante a qual altera a forma física do produto, o torna compatível quando disperso, permite quanto a um elevado carregamento de material ativo e permite o uso de uma ampla faixa de tensoativos, adjuvantes e outros ingredientes. Além disso, de modo surpreendente, foi descoberto que tais produtos agroquímicos contendo amido podem apresentar aumentada eficácia biológica do material ativo.

Várias formulações de ingredientes agrícolas foram desenvolvidas para satisfazer as necessidades quanto à proteção de colheitas agrícolas e de outras áreas relacionadas. Em muitas vezes esses produtos estão na forma de formulações líquidas.

Recentemente, na tecnologia de formulação de proteção para colheitas tem existido um desejo para de afastar de formulações líquidas em direção a produtos sólidos; tais como grânulos ou pulverizados secos. Tais produtos sólidos irão reduzir o uso de solventes, serem mais ambientalmente amigáveis e reduzir os custos de transporte. Todavia, a capacidade para proporcionar produtos sólidos usando uma combinação de ingredientes ativos; tais como o glifosato, e tensoativos; tais como os ésteres de polioxietileno

sorbitan, por ex., Tween 20, tem sido dificultado devido ao fato de que tais materiais não são compatíveis e não são fáceis de processar ou de lidar com eles. Embora muito esforço tenha sido feito para desenvolver produtos agrícolas sólidos, a maioria dos produtos sólidos à base de amido apresenta características de liberação prolongada ou retardada.

A Patente US 6.228.807 concedida em 8 de maio de 2001 para M. Kuchikata e outros, revela composições herbicidas secas de glifosato, solúveis em água, com tensoativos selecionados. Embora tais composições sejam dispersáveis em água, é difícil formar soluções compatíveis uma vez que muitos dos tensoativos não são compatíveis com o glifosato em forma concentrada.

A despeito das várias revelações de produtos agrícolas ativos, incluindo a recente patente '807 indicada acima, e os produtos sólidos que apresentam propriedades de liberação prolongada, existe ainda a necessidade quanto a produtos sólidos do tipo para fins agrícolas, os quais sejam dispersáveis em água, compatíveis quando dispersos, e que apresentem características de liberação rápida.

Conseqüentemente, o que é desejado para uso em aplicações agrícolas, é um produto sólido, estável, o qual possua propriedades de liberação rápida, proporcione elevado carregamento de materiais ativos e possa combinar os múltiplos componentes na forma de um sistema compatível.

#### **Sumário Da Invenção**

Foi descoberto agora que produtos sólidos de agentes ativos, para fins agrícolas; dispersáveis em água, estáveis, são proporcionados quando combinados com amidos e

opcionalmente tensoativos e/ou adjuvantes.

Mais particularmente, essa invenção está direcionada a uma formulação sólida seca, estável, a qual é dispersável em água e proporciona uma rápida, dispersão homogênea, compatível e compreende:

- a) um amido quimicamente modificado,
- b) um material agrícola biologicamente ativo e opcionalmente,
- c) um tensoativo e/ou adjuvante.

Essa invenção adicionalmente envolve formulações agroquímicas contendo combinações de dois ou mais materiais ativos.

#### **Descrição Detalhada Da Invenção**

Essa invenção envolve produtos de selecionados amidos, agentes ativos para fins agrícolas, e tensoativos e/ou adjuvantes, estáveis, sólidos dispersáveis em água. Esses produtos ou formulações sólidas secas são rapidamente dispersas em meio aquoso, compatíveis quando dispersos e proporcionam liberação rápida do agente bioativo. Essas formulações também proporcionam um elevado carregamento do ingrediente ativo e foram descobertas essencialmente úteis na proteção de colheitas agrícolas. Além disso, o produto sólido dessa invenção possui uma matriz de amido a qual permite quanto ao uso de um ou mais materiais ativos diferentes e o uso de uma ampla variedade de tensoativos, adjuvantes e outros ingredientes proporcionando ainda ao mesmo tempo uma dispersão compatível e elevada capacidade de carga.

Produtos sólidos, estáveis são aqueles onde não existe drenagem ou a separação dos componentes individuais. De

modo geral um produto é considerado estável quando essa condição existe por pelo menos seis meses.

Produtos sólidos, dispersáveis, são aqueles os quais são funcionalmente uniformes ou homogêneos quando dispersos. O produto dispersado, ou solubilizado em água pode estar na forma de uma solução, emulsão ou suspensão.

Soluções compatíveis são aquelas nas quais os componentes individuais permanecem homogêneos na solução aquosa final. Emulsões compatíveis em água são aquelas que permanecem estáveis, não coalescem, não se separam ou mudam de fase, floculam, agregam ou produzem sedimentos. Para as suspensões compatíveis em água, os sólidos permanecem homogeneamente suspensos na dispersão de uso final; isto é, elas não precipitam. As soluções ou dispersões compatíveis proporcionam distribuições relativamente ou funcionalmente uniformes dos componentes no líquido de uso final. As composições são tipicamente consideradas compatíveis quando essas condições existem por pelo menos 4 horas e mais particularmente por 24 horas ou mais.

Rapidamente ou facilmente dispersável é definido como uma mistura com água fria e uma mínima agitação que produz uma dispersão em menos de 10 minutos, mais particularmente em menos de 3 minutos.

Os produtos sólidos são aqueles tais como o tipo que possui uma forma ou estrutura particulada e que possui uma ampla faixa de tamanhos e formas; tais como, pulverizados, grânulos (pulverizados isentos de poeira), flocos, escamas, lâminas, tabletes, pelotas, aglomerados, etc.

O produto ou formulação sólida dessa invenção irá compreender tanto uma combinação de amido, material ativo e

tensoativo e/ou adjuvante; amido e material ativo; ou amido e tensoativo e/ou adjuvante. Qualquer uma das formulações acima pode também incluir ingredientes aditivos opcionais.

Os ingredientes ativos usados no sistema ou formulações dessa invenção incluem uma ampla faixa de materiais e isso inclui ingredientes ativos alguns dos quais não formam pulverizados isentos de estabilidade sobre si próprios. Alguns dos materiais ativos úteis podem ser líquidos enquanto outros podem ser sólidos com pontos de derretimento baixos ou elevados. Ingredientes ativos particularmente úteis para essa ind são líquidos na temperatura ambiente ou materiais de baixo ponto de derretimento (por ex.,  $<80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e materiais cristalinos de elevado ponto de derretimento ( $>80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Os agentes ativos para fins agrícolas que são usados nas formulações dessa invenção podem ser qualquer um ou mais de um de uma ampla faixa de materiais agroquimicamente ativos, dispersáveis em água. A descrição dos ativos como dispersáveis em água significa que eles são solúveis em água ou podem ser suspensos ou emulsificados em água. Mais particularmente pode haver um ou mais herbicidas, pesticidas, por exemplo, inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, mitocidas, raticidas, bactericidas, moluscicidas e repelentes de pássaros, e/ou controladores de crescimento do vegetal. Materiais ativos especialmente úteis serão um material imiscível ou insolúvel em água, embora os grânulos possam ser produzidos incluindo materiais ativos solúveis em água. Exemplos específicos de materiais ativos incluem:

Herbicidas, tais como 6-cloro-N-etil-N-(1-metiletil)-

1,3,5-triazin-2,4-diamina (nome comum atrazina); N,N'-bis(1-metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazin-2,4-diamina (nome comum prometrin); uréias substituídas tais como diuron ou N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetiluréia); sulfonil-uréias tais como metsulfuron-metil{2-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato}; triasulfuron {2-(2-cloroetoxi)-N-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]benzenosulfonamida}; tribenuron-metil{metil 2-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-metilamino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato} e clorsulfuron {2-cloro-N-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]benzenosulfonamida}; bis-carbamatos tais como fenmedifam ou {3-[(metoxicarbonil)amino]fenil(3-metilfenil]carbamato}, ácidos ariloxialcanóicos tipo ácido [(3,5,6-tricloro-2-piridinil)oxigênio]acético (comumente conhecido como triclorpir) e seus sais ou ésteres tipo triclopirtrietanolamônio, triclopir-butotil, ácido (2,4-diclorofenoxy)acético (comumente conhecido como 2,4-D) e seus sais ou ésteres tipo 2,4-D butil, 2,4-D-dimetilamônio, 2,4-D-diolamina, 2,4-D-2-etilhexil, 2,4-D-isooctil, 2,4-D-isopropil, ácido [(4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil)oxi]acético (comumente conhecido como fluoropir) e seus ésteres tipo fluroxipir-metil e fluroxipir-2-butoxi-1-metiletil, 2-(4-arilozifenoxi)ácidos propiônicos tipo butil (+/-)-2-[[5-(trifluorometil)2piridinil]oxi]fenoxi]propanoato (comumente conhecido como fluazifop-butyl), (+/-)-2-[4-[[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenoxi]ácido propanóico (comumente conhecido como haloxifop) e seus ésteres haloxifop-etotil, haloxifol-metil, haloxifop-

P-metil, butil(R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi] propionato (comumente conhecido como cihalofop-butil), oximas ciclohexanodiona tipo (+/-)-(EZ)-2-(1-etoxiiminobutil)-5-[2-(etiltio)propil]-3-hidroxiciclohex-2-enona (comumente conhecido como setoxidim). Herbicidas adicionais úteis incluem alfa-cloro-2'-6'-dietil-N-metoximetil acetanilida (comumente conhecido como alaclor), N-butoximetil-alfa-cloro-2',6'-dietilacetanilida (comumente conhecido como butaclor), 2'-metil-6'-etil-N-(1-metoxi-prop-2-il)-2-cloroacetanilida (comumente conhecido como metolaclor), éster isobutílico de ácido(2,4-diclorofenoxi)acético, 2-cloro-N-(etoximetil)-6'-etil-O-acetotoluidida (comumente conhecido como acetoclor), 1-(1-ciclohexen-1-il)-3-(2-fluorofenil)-1-metil uréia, S-2,3,3-tricloro-alil-diisopropil tiocarbamato (comumente conhecido como trialato), e alfa,alfa,alfa-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina (comumente conhecido como trifluralin).

Fungicidas, tais como tiocarbamatos, particularmente alquilenobis(ditiocarbamato)s, misturas de por exemplo maneb ou {[1,2-etanodiilbis-[carbamoditiato]-(2-)]manganês} e mancozeb ou {[[1,2-etanodiil-bis[carbamoditiato]](2-)]manganês com [[1,2-etanodiilbis[carbamoditiato]](2-)]zinco}; estrobilurinas tais como azoxistrobin(metil(E)-2-[[6-(2-cianofenoxi)-4-pirimidil]oxi]-a-(metoximetileno)benzenoacetato} e cresoxim-metil{(E)-a(metoxiimino)-2-[(2-metilfenoxi)metil]ácido benzilacético metil éster}; dicarboxiimididas tais como iprodiona {3-(3,5-diclorofenil)-N-isopropil-2,4-dioxoimidazolino-1-carboxamida}; azóis tais como propiconazol ou {1-[2-(2,4-dicloro-fenil)-4-propil-

1,3-dioxolan-2-il-metil-1H-1,2,4-triazol e tebuconazol ou { (RS) -1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-pentan-3-ol}; haloftalonitrilas tais como clorotalonil pr{2,4,5,6-tetracloro-1,3-dicianobenzeno}; e fungicidas inorgânicos tais como hidróxido de cobre ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Inseticidas incluindo benzoil uréias tais como diflubenzuron ou N-[[ (4-clorofenil) amino] carbonil] -2,6-difluorobenzamida; carbamatos incluindo formas sólidas e líquidas tais como carbaril ou 1-naftil metil carbamato, aldicarb, metomil, carbofuran, bendiocarb, oxamil, tiodicarb, trimetilcarb; organofosfatos, por ex., malation, paration, demeton, dimetoato, clorpirifas, diazinon, azinfosmetil e fosmet; compostos que quebram os tecidos do trato digestivo dos insetos incluindo compostos de flúor (criolita), zinco e mercúrio; nicotina; rotenona; óleo de neem ou azadiractina; piretrinas naturais e sintéticas, permetrina, lamda-cialotrina, cipermetrina, óleos de petróleo; e micróbios, por ex., bacillus thuringiensis e vírus entomopático tais como o báculo-vírus.

Acaricidas tais como clofentezina ou 3,6-bis(2-clorofenil)-1,2,4,5-tetrazina.

Dentre os materiais ativos solúveis em água, herbicidas não-seletivos, particularmente herbicidas do tipo N-(fosfonometil)glicina tais como glifosato e sulfosato, respectivamente os sais iso-propilamino e trimetilsulfônio de N-fosfonilmetil glicina, e outros sais tais como de amônio, sódio e potássio; e fosfinil-aminoácidos tais como glifosinato ou ácido 2-amino-4-(hidroximetilfosfinil)butanóico, particularmente como o sal

de amônio. Tais ativos solúveis em água podem ser usados como o único ativo, em grânulos dispersáveis, em água ou em suas combinações, mas podem ser também usados em combinação com ativos imiscíveis ou insolúveis em água em formulações de multi-ativos.

A formulação agroquímica dessa invenção pode incluir um ou mais tensoativos e/ou adjuvantes e outros ingredientes aditivos. Os tensoativos possuem propriedades ativas de superfície e ajudam a aumentar a dispersibilidade do material ativo e/ou podem também atuar como um emulsificante, solubilizante, agente umectante ou agente de suspensão. Adjuvantes são materiais que ajudam a aumentar a eficácia biológica do material ativo e incluem tensoativos, óleos tais como óleos minerais, óleos vegetais e ésteres de alquila de ácidos graxos, e suas combinações. Outros ingredientes e materiais aditivos podem ser usados para proporcionar uma variedade de atributos funcionais à formulação e incluem materiais tais como agentes de tamponamento, modificadores de reologia, antiespumantes/quebradores de espuma, agentes de controle de curso/névoa, agentes de viscosidade, emulsificantes, dispersantes, agentes de suspensão, solventes e cargas. Um ou mais de tais tensoativos, adjuvantes e outros aditivos podem ser usados e eles não estão limitados por forma física tal como líquida, pasta ou cera; ou ser solúvel em água (isto é, desde completamente solúvel em água, até insolúvel em água) ou dispersável em água (por ex., formando soluções, dispersões ou emulsões aquosas). O tensoativo ou adjuvante pode ajudar a aumentar a eficácia biológica do material ativo. O tensoativo e/ou adjuvantes

particulares que são usados na formulação irão depender do material ativo e de suas propriedades.

O tensoativo usado na formulação pode ser não-iônico, catiônico, aniônico, anfótero ou uma mistura ou uma combinação desses. Tensoativos não-iônicos exemplares incluem alcoxilatos de álcool, por ex., etoxilatos, particularmente álcoois de C8 a C18 os quais podem ser lineares, ramificados ou mistura de linear/ramificado; alcoxilatos de alquilamina, por ex., etoxilatos e particularmente alquilaminas de C8 a C18; sorbitol e ésteres de ácidos graxos de sorbitan, particularmente ésteres de ácidos graxos de C8 a C18 e seus derivados etoxilados; e polissacaridas de baixo peso molecular quimicamente modificados; particularmente alquil C6-C14-polissacaridas, tais como alquil-poli-glicosidas. Outros não-iônicos incluem copolímeros de bloco de polioxietileno-polioxipropileno, ésteres de glicerol, ésteres de glicol, ésteres de sorbitan alcoxilados e não-alcoxilados, ésteres de sacarose, glicerídeos de sacarose, alquilaril-éteres de polioxialquileno, alquil-ésteres de polioxialquileno e etoxilatos de ácidos graxos.

Tensoativos catiônicos que são úteis incluem alquilaminas primárias, secundárias, e terciárias, polioxialquileno terciário, alquilaminas, óxidos alquilamina de polioxialquileno e não-polioxialquileno, alquiléteraminas terciárias de polialquileno, óxidos alquiléteramina de polioxialquileno, e haletos de tetra alquilamônio.

Tensoativos aniônicos úteis incluem os alquil-sulfatos e fosfatos, solfonatos de oleína, sulfonatos de

alquilarila, sulfatos e fosfatos de polioxi-alquileno alquiléter, derivados sulfosuccinatos, sarcosinatos, tauratos, sulfatos e sulfonatos de óleos.

Tensoativos anfóteros úteis incluem as N-alquilbetaínas, alquil-amidobetaínas, e derivados imidazolina.

O componente amido selecionado que pode ser usado nos produtos ou formulações sólidas dessa invenção é amidos quimicamente modificados e mais particularmente são ésteres de amido e éteres de amido. Os ésteres de amido e éteres de amido podem conter grupos substratos não-iônicos ou iônicos tais como catiônico, por ex., grupos amina terciária e grupos amônio quaternário, ou grupos aniônicos, e podem ser reticulados. Amidos modificados desses tipos são descritos em "Starch: Chemistry and Technology", editado por R. L. Whistler e outros, Capítulo X, 1984. Amidos modificados preferidos são aqueles que contêm um grupo éster ou éter. O amido-base pode ser qualquer amido, natural ou convertido, e inclui aqueles derivados a partir de qualquer fonte vegetal tal como milho, tapioca, batata, trigo, arroz, sagu, sorgo, milho ceroso, batata cerosa e amido de alto teor de amilose, isto é, amido possuindo pelo menos 40% em peso de teor de amilose. Também incluídos são os produtos de conversão derivados a partir de qualquer das bases iniciais incluindo, por exemplo, dextrina preparadas por meio de ação hidrolítica de ácido e/ou calor; amidos oxidados preparados por meio de tratamento com oxidantes tais como o hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio; e amidos de fluidez ou de baixo ponto de ebulição preparados por meio de conversão de enzima ou hidrólise

ácida branda.

Ésteres de amido modificados incluem acetato de amido, propionato de amido, butirato de amido, hexanoato de amido, etc, bem como os meio-ésteres de ácidos dicarboxílicos, particularmente os ácidos alquenil-succínicos. Éteres de amido incluem os éteres de hidroxialquila tais como o hidroxietil e hidroxipropil-amido. Os ésteres e éteres de amido usados nessa invenção podem ser preparados por meio de processos conhecidos na arte tais como os revelados em "Starch: Chemistry and Technology", indicados acima.

A preparação de ésteres de amido tipicamente envolve reagir o amido com anidridos de ácidos orgânicos tais como o anidrido acético tanto em sistemas aquosos ou não-aquosos, por ex., piridina anidra. Uma pesquisa de tais preparações pode ser encontrada em "Starch: Chemistry and Technology", editado por R. L. Whistler e outros, Capítulo X, 1984, bem como nas Patentes U.S. Nos. 2.661.349 editada para C. Caldwell e outros em 1 de dezembro de 1953 e 5.321.132 editada para R. Billmers e outros em 14 de junho de 1994. As patentes '349 e '132 são aqui incorporadas por referência.

Uma modificação do amido que é especialmente útil nessa invenção é um éster de amido preparado a partir de um anidrido de ácido orgânico possuindo um grupo hidrofóbico tal como anidrido octenil ou dodecenil succínico. Mais particularmente, o grupo hidrofóbico é um grupo hidrocarboneto tal como alquila, alquenila, aralquila ou aralquenila possuindo de 2 a 22 átomos de carbono, preferivelmente de 5 a 18 e mais preferivelmente de 8 a 12 carbonos. Geralmente o amido será tratado com até 60%, mais

particularmente de 1 a 60% e preferivelmente de 5 a 20% em peso do anidrido, com base no peso de amido.

Uma outra modificação de amido que é especialmente útil nessa invenção é a eterificação com óxidos de alquileno, particularmente aqueles contendo de 2 a 6, preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono. Óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno são compostos exemplares que são úteis na eterificação dos materiais amido iniciadores. Embora quantidades variadas de tais compostos reagentes possam ser usadas, geralmente até 25%, mais particularmente de 1 a 25% , e preferivelmente de 1 a 10% em peso, com base no peso de amido, será usada.

Os amidos modificados como aqui usados podem ser degradados ou convertidos para serem conseguidas certas características de viscosidade e permitir quanto a uma melhor interação com os componentes. Os amidos modificados podem ser também pré-gelatinizados ou reticulados. OS amidos degradados podem variar de 15 a 90 WF (isto é, fluidez em água). Adicionalmente, dextrinas e/ou multi-dextrinas de <10 DE (equivalente de dextrose) podem ser usados. A degradação pode ser realizada usando processos convencionais; tais como, hidrólise oxidante, incluindo o tratamento com peróxido de hidrogênio, hidrólise enzimática ou hidrólise ácida. Tal degradação pode ser realizada tanto antes ou após a modificação ser feita ao amido.

A característica importante dessa invenção é a de ser capaz de proporcionar uma formulação ou sistema de tensoativo e/ou adjuvante para fins agrícolas na forma física modificada de um sólido estável, tal como a de um pó de fluxo livre. Isso pode ser realizado quando se usa ou um

material ativo solúvel em água ou um material ativo insolúvel em água, isto é, materiais ativos oleosos que possam formar emulsões ou que possam formar suspensões ou materiais ativos não-solúveis em água. Isto pode incluir misturas de dois ou mais materiais ativos diferentes tais como dois ou mais materiais ativos solúveis em água ou dois ou mais materiais ativos insolúveis em água ou combinações deles provenientes. Os materiais ativos não precisam ser da mesma forma física, por ex., líquida ou sólida. A capacidade para fazer isso é possibilitada pelo uso de selecionados amidos modificados como aqui definido. O amido proporciona uma matriz para o sistema e altera a forma física permitindo desse modo quanto ao uso de tensoativos e adjuvantes diferentes incluindo aqueles em soluções aquosas, óleos, ceras, emulsões, etc. De modo adicional, embora anteriormente seja difícil incorporar tensoativos ou adjuvantes líquidos para dentro da formação de produtos sólidos tais como pós, o uso de amido como aqui descrito, tem permitido quanto a uso de tais líquidos bem como de tensoativos ou adjuvantes sólidos.

O sólido seco pode ser produzido pela dissolução ou dispersão do material ativo, tensoativo e/ou adjuvante em um amido cozido tanto através da mistura dos componentes com amido bruto cozendo em seguida, por ex., por cozimento a jato, ou através da mistura dos componentes para dentro do amido cozido. O amido bruto é geralmente refinado e recuperado a partir de tecido vegetal como partículas semi-cristalinas microscópicas denominadas grânulos. Esses grânulos brutos precisam ser rompidos ou gelatinizados, usualmente por meio de aquecimento em uma suspensão ou

polpa em água, para produzir uma dispersão, suspensão ou amido cozido coloidal. A gelatinização em água ou em outro solvente é requerida para permitir ao amido cozido proporcionar propriedades de formação de matriz ou de película após a secagem. Uma ampla faixa de processos de cozimento é geralmente disponível, tais como, cozimento em batelada em pressão atmosfera, cozimento em batelada em pressão elevada (cozimento a jato) tanto em relações de adição teórica ou em excesso de vapor, ou em métodos de não-diluição de transferência de calor. Ver: "Chemistry of the Carbohydrates", por W. W. Pigman e R. M. Goepf; Academic Press, 1948, p. 561f. Amidos pré-gelatinizados que não requeiram a etapa de cozimento antes da adição do amido ao tensoativo e/ou adjuvante podem ser também usados. Os amidos pré-gelatinizados são facilmente disponíveis e podem ser produzidos por meio de muitos métodos; tais como os revelados nas Patentes U.S. Nos. 4.280.851 editada para Pichon e outros em julho de 1981; 5.571.552 editada para Kasica e outros em novembro de 1996; 3.086.890 editada para Sarko e outros em abril de 1963; 3.637.656 editada para Germino e outros em Janeiro de 1972 e 3.137.592 editada para Protzman e outros em junho de 1964. Todas dessas patentes são aqui incorporadas por referência. Essas misturas são em seguida secadas na forma de um sólido tal como um pó mediante secagem por aspersão ou usando outras técnicas de secagem; tais como a secagem em tambor, extrusão, secagem em esteira ou secagem por congelamento.

Em um modo similar, o produto sólido pode ser produzido mediante a dissolução ou dispersão: a) do material ativo, ou b) do tensoativo e/ou adjuvante em um

amido cozido tanto por mistura dos componentes com o amido bruto e cozinhando ou através de mistura dos componentes com o amido cozido ou amido pré-gelatinizado. Essas misturas são em seguida secadas na forma de sólidos tais como pós, usando técnicas de secagem tais como a secagem por aspersão, secagem em tambor, extrusão, secagem em esteira ou secagem por congelamento. Também, produtos similares podem ser preparados com a adição de outros materiais aditivos aos componentes dos sistemas acima descritos.

Embora a forma das peças sólidas resultantes do processo de preparação possa ser de vários tamanhos e formas, uma forma particularmente útil é a de grânulos os quais são considerados isentos de poeira ou possuem tamanhos entre cerca de 250 a 800 micra. Um processo especialmente útil para a secagem do suprimento aquoso e obtenção de grânulos de diâmetros úteis isentos de poeira em uma etapa do processo é revelado na Patente US 5.628.937 editada para Oliver e outros, a qual é aqui incorporada por referência. O processamento adicional de tal aglomeração, granulação compacta ou extrusão pode ser usado, se desejado, para se conseguir uma faixa de tamanho de partícula mais específico.

As formulações sólidas dessa invenção são caracterizadas pelo alto carregamento dos ingredientes ativos e pela rápida dispersibilidade homogênea em meio aquoso. A quantidade de amido no sistema pode variar, mas, geralmente será menor que cerca de 85% em peso. Deverá existir amido suficiente para produzir sólido estável, tal como um pó de fluxo livre.

A quantidade de material ativo e outros componentes na carga que constitui a formulação pode variar. A carga é definida como a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes aditivos adicionais na formulação. A formulação irá compreender, sobre uma base seca, de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de carga e de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de amido, mais particularmente de a partir de cerca de 20 a 80% em peso de carga e de cerca de 20 a 80% em peso de amido e muito particularmente de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de carga e de cerca de 30 a 70% em peso de amido. O percentual (%) de carga é o peso anidro (seco) da carga dividido pelo peso anidro (seco) da formulação total (isto é, mais amido) $\times 100$ . A carga pode ser composta de a partir de cerca de 0 a 100% em peso de ativo, de a partir de cerca de 0 a 100% em peso de tensoativo e/ou adjuvante, e de a partir de cerca de 0 a 90% de outros ingredientes aditivos com a condição de que exista pelo menos 10% em peso de ativo e/ou tensoativo e/ou adjuvante com outros ingredientes aditivos. A carga pode ser também completamente composta de material ativo ou tensoativo/adjuvante quando apenas um componente está presente.

Qualquer componente de carga que seja um líquido não solúvel em água ou sólido metaestável usualmente precisa ser emulsificado. Os amidos hidrofobicamente modificados proporcionam propriedades emulsificantes muito úteis. Emulsões de partículas pequenas permitem maiores carregamentos de materiais emulsificados e permanecem como produtos estáveis quando secas. Além disso, tamanhos

menores de partículas podem produzir aumentada eficácia dos ingredientes ativos ou melhorar a atividade para fins agrícolas dos outros ingredientes.

A formulação dessa invenção como aqui descrito pode compreender mais que um dos componentes, isto é, um ou mais materiais ativos, tensoativos/adjuvantes e materiais de amido e combinações deles provenientes. Os materiais individuais não precisam ser da mesma forma física (por ex., líquida ou sólida). A capacidade de ser capaz de realizar isso é devido ao componente amido selecionado o qual forma uma matriz e ajuda a proporcionar um sistema compatível, estável mesmo usando materiais ou componentes com diferentes formas físicas.

É adicionalmente notado que embora o produto sólido formulado contendo um material ativo, e/ou tensoativo/adjuvante em uma matriz de amido seja uma modalidade desejada ou preferida dessa invenção, isso é porque, tal produto sólido pode ser facilmente disperso em água para que de modo conveniente, rápido e preciso proporcione um tanque de mistura de aspersão para pronto uso em uma aplicação agroquímica. Entretanto, os componentes podem ser usados separadamente sem a formação de um sólido ou pó. Assim os componentes individuais, isto é o material ativo, e/ou tensoativo/adjuvante podem ser acrescentados ou combinados separadamente em água juntamente com o amido para formar uma dispersão aquosa (por ex., em um tanque de aspersão). Esses materiais podem ser usados em aplicações agroquímicas ou podem ter outros usos evidentes para aqueles com experiência na arte. Uma tal aplicação que pode ser usada é como um agente umectante

de solo ou de substrato. As variadas e diferentes aplicações úteis são derivadas em parte a partir do componente amido, o qual não apenas é útil como uma matriz ou portador sólido para o material ativo e os outros componentes, mas, também ajuda a aumentar a eficácia biológica; isto é, ele possui características adjuvantes.

A dispersão aquosa, como indicado acima, contendo amido e material ativo juntamente com tensoativo/adjuvante opcional pode ser formada através da re-dispersão do produto sólido dos componentes ou através da adição dos componentes juntamente ou separadamente em água. Essa dispersão aquosa contendo o material ativo juntamente com o amido e o tensoativo/adjuvante opcional possui uma aumentada eficácia biológica. Isso torna a dispersão particularmente útil como herbicida, pesticida e controlador do crescimento vegetal para aplicações em colheitas agrícolas, plantações, ervas daninhas, plantas, insetos, pestes e solo. Particularmente úteis em proporcionar eficácia são os amidos combinados com glifosato, tais como glifosato-isopropil amina (IPA), e estrobilurina, tal como materiais ativos, azoxistrobina. Combinações especialmente úteis são amidos combinados com glifosato-isopropil amina (IPA) e éster de polioxietileno sorbitan (Tween 20) e amidos combinados com azoxistrobina e tensoativos não-iônicos, (álcoois de C8 a C18 etoxilados).

Além de serem usados como um sólido re-disperso ou através da aplicação a partir de uma dispersão aquosa, os produtos contendo amido podem ser também usados como um sólido na forma seca sem dispersão em água. Por exemplo, o produto enredado pelo amido pode ser disseminado por sobre

solos como um particulado em pó ou em isca para pestes. Uma outra modalidade dessa invenção envolve um produto sólido contendo um tensoativo ou adjuvante, particularmente um adjuvante não-óleo, em uma matriz de amido.

O sólido contendo amido solúvel em água dessa invenção é uma mistura estável a qual é compatível e rapidamente libera o ingrediente ativo e os adjuvantes, uma vez dispersa na aspersão ou tanque de alimentação. Esses produtos foram descobertos proporcionarem um elevado carregamento de ingrediente ativo e tensoativo/adjuvante e também permitem quanto ao uso de uma ampla faixa de produtos químicos tensoativos. Além disso, e de modo surpreendente, o uso desses produtos resulta em propriedades benéficas tais como aumentada atividade biológica e aumentada estabilidade com chuvas.

A invenção é adicionalmente ilustrada através dos exemplos a seguir com todas as partes e porcentagens dadas em peso e todas as temperaturas em graus Celsius, a menos que de outro modo indicado.

#### **Exemplo 1**

Diversos exemplos de alquil (C8-C10)-poliglicosida líquidas com diferentes amidos foram preparadas mediante a produção de uma solução de suprimento, secando por aspersão a solução de suprimento e recuperando o pó resultante.

Os amidos identificados na Tabela 1 como amostras A-F, foram feitos em polpa em água e cozidos a jato em um cozedor contínuo de injeção direta de vapor C-1 (National Starch & Chemical Co.) em cerca de 140 °C. Os sólidos dos amidos cozidos A, B, e D-F foram de 30% enquanto que os sólidos do amido C foi de 20%. A quantidade de

poliglicosida, como mostrada na Tabela 1, foi acrescentada ao amido resfriado de cada fórmula, misturada até estar uniforme e em seguida aquecida até cerca de 50 °C. Água era acrescentada, se necessário, para diluir o suprimento até uma reologia e viscosidade adequada para atomização. As amostras foram processadas em um secador Bowen em escala de laboratório (GEA Niro, Columbia, MD) usando um atomizador de disco giratório. As temperaturas de entrada no secador foram em torno de 205-230 °C e as temperaturas de saída foram de cerca de 90 a 120 °C.

Em todos os casos os produtos formados foram pulverizados estáveis, de fluxo livre, e rapidamente solúveis. Como adicionalmente notado na tabela a seguir, carregamentos relativamente elevados de até 80% da poliglicosida (APG) foram formados na forma de pó seco, solúvel em água.

**Tabela 1**

**Formulações secadas por aspensão na forma de pó**

Amostra	Amido (1)	Relação amido/poliglicosida
A	amido de milho ceroso, OSA	50/50
B	amido de milho ceroso, OSA/dextrina	50/50
C	amido de milho ceroso hidroxipropilado (levemente degradado)	50/50
D	amido de milho ceroso modificado com 3% OSA	32/68
E	amido de milho ceroso modificado com 3% OSA	20/80

F	amido de milho ceroso modificado com 5% OSA	20/80
---	--	-------

(1) OSA - anidrido octenil succínico

### Exemplo 2

Uma solução de mistura foi produzida em um tanque de aspersão mediante a dissolução da amostra B proveniente do Exemplo 1 em água acrescentando solução de glifosato-IPA (isopropil amina) para produção uma relação de ácido glifosato (equivalente ácido -a.e) para alquil poliglicosida de 2 para 1. Um tanque de controle da solução de mistura, sem amido, foi produzido mediante a dissolução de alquil poliglicosida em água e acrescentando solução glifosato-IPA para produzir uma relação de ácido glifosato para alquil poliglicosida de 2 para 1.

As mistura dos tanques foram preparadas para serem transferidas por aspersão em duas taxas de aplicação como mostrado na Tabela 2; isto é, soluções F2 e F4 contendo amido, e soluções controle F1 e F3 não contendo amido.

**Tabela 2**

**Taxas de Aplicações**

Amostras	Glifosato (g a.e./ha)	Glifosida (g/ha)	Amido (g/ha)
F1	400	200	--
F2	400	200	200
F3	800	400	--
F4	800	400	400

Essas formulações foram aplicadas por aspersão por sobre ervas daninhas espécies Barley e Malva sylvestris e a eficácia determinada como % de Aniquilação (0% plantas controle não tratadas, 100% plantas tratadas são mortas)

das ervas daninhas-alvo 7, 14 e 21 dias após o tratamento (DAT). Os resultados foram comparados com as amostras controle F1 e F3 que não contêm o portador amido modificado. Os resultados são mostrados a seguir na Tabela 3 e a % de peso fresco (quantidade de tecido vegetal restante) foi medida a 25 DAT (dias após o tratamento) e expressos como uma porcentagem de peso de tecido fresco, comparada ao do controle não tratado.

**Tabela 3**

**% de Aniquilação**

Amostras	Barley			
	7 DAT	14 DAT	21 DAT	% de peso fresco
F1	42,9	42,9	82,1	12,2
F2	25	39,3	85,7	11,9
	Malva sylvestris			
F3	14,3	25	39,3	43,7
F4	25	28,6	42,9	25,7

Como mostrado na Tabela 3, a combinação de amido e glicosida aumentou a eficácia biológica resultando em aumentado % de aniquilação e reduzida % de peso fresco.

**Exemplo 3**

Amostras de amido com diferentes tensoativos foram formadas como pós secos como mostrado no Exemplo 1. Os pós bem sucedidamente formados eram pós secos, estáveis, não pegajosos, que facilmente se dissolveram em água e eram compatíveis quando dispersos. As formulações e quantidades de amido e componentes tensoativos são dadas na Tabela 4 a seguir.

**Tabela 4**

Amido (1)	Tensoativo (2)	Relação amido/tensoativo
Amido de milho ceroso-OSA	Tween 20	50/50
Amido de milho ceroso-OSA	Atplus MBA 1303	50/50
Amido de milho ceroso hidropropoxilado (levemente degradado)	Tween 20	50/50
Amido de milho ceroso-OSA/dextrina	Alttox MBA 13/15	50/50
Amido de milho ceroso-OSA/dextrina	Tween 20	50/50

(1) OSA - anidrido octenil succínico

(2) Tween 20 - polisorbato 20

Atplus MBA 1003 - álcool C12-C15 mono-ramificado etoxilado e propoxilado

Alttox MBA 13/15 - álcool C12-C15 mono-ramificado etoxilado.

#### **Exemplo 4**

Diversas formulações de amostras de sal glifosato-IPA (isopropil amina), com diferentes amidos e adjuvantes/tensoativos foram formadas na forma de pós de fluxo livre como a seguir. O processo usado consistiu da preparação de solução aquosa de suprimento, secagem da solução de suprimento por aspersão e recuperação do pó resultante. Em todos os casos o produto era um pó estável, de fluxo livre, e rapidamente solúvel.

Os amidos identificados na Tabela 6 foram transformados em polpa em água e cozidos a jato em um cozedor contínuo de injeção direta de vapor modelo C-1 (National Starch & Chemical Co.) em cerca de 140 °C. Os sólidos dos amidos cozidos bem como outras condições de secagem são mostradas abaixo na Tabela 5. O glifosato e o adjuvante/tensoativo para cada fórmula (identificados na Tabela 6) foram acrescentados ao amido cozido o qual foi misturado até estar uniforme e em seguida aquecido até cerca de 50 °C. Água era acrescentada, se requerido, para diluir o suprimento até uma reologia e viscosidade que fossem adequadas para atomização.

Tabela 5

Amido	Formulação do Produto	Secador	% de sólidos cozidos	% de sólidos no suprimento	Viscosidade do suprimento cps
A	F1	M	10	23,5	150
	F3	M	10	--	--
	F5	M	10	21,8	215
B	F6	M	20	28,0	7
B	F2	P	20	36,2	17,0
	F4	P	20	35,0	13,0
C	F7	P	20	23,7	129
	F8	P	20	28,4	244
D	F9	P	20	32,7	371
	F10	P	20	24,5	267
E	F11	P	10	11,5	1924

A secagem foi feita sobre dois secadores de aspersão. As amostras marcadas "M" na Tabela 5 foram processadas

sobre um secador em escala de laboratório Mobile Minor (GEA Niro, Columbia, MD) usando um atomizador de disco giratório. As temperaturas de entrada no secador eram de cerca de 205 a 230 °C e as temperaturas de saída eram de cerca de 90 a 120 °C. As amostras marcadas "P" na Tabela 5 foram processadas sobre um secador em escala de laboratório Mobile Minor (GEA Niro, Columbia, MD) usando um atomizador de disco giratório. As temperaturas de entrada no secador eram de cerca de 205 a 230 °C e as temperaturas de saída eram de cerca de 90 a 120 °C.

As diferentes formulações de amostra F1-F11 são mostradas na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6**  
**Formulações de Amostras em Pó Secas**  
**(% em peso)**

Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Glifosato-IPA	33,3	43,8	33,3	43,8	33,3	33,3	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8
Tensoativos Tween 20	16,7	16,2	-	-	-	-	-	16,2	16,2	-	16,2
Poliglicosida C8-C10	-	-	16,7	16,2	-	-	16,2	-	-	16,2	-
Atplus MBA 1303	-	-	-	-	16,7	16,7	-	-	-	-	-
Amidos (1)											
A	50	-	50	-	50	-	-	-	-	-	-
B	-	40	-	40	-	50	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-	-	-	40	40	-
E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40

(1) A - amido de milho ceroso hidroxipropilado (levemente

degradado)

B - amido de milho ceroso anidrido octenil succínico (OSA)

C - amido de milho ceroso modificado com 6% OSA

D - amido de milho ceroso modificado com 5% OSA

E - amido de milho ceroso catiônico reticulado

A totalidade das formulações em pó de glifosato-IPA/tensoativo enredada pelo amido mostradas na Tabela 6 foram aplicadas às plantas de teste e classificadas e comparadas às formulações líquidas comerciais glifosato-IPA/adjuvante (Roundup Ultra e Roundup Ultra Max). As formulações de amido em pó da Tabela 6 se mostraram similares à melhorada bio-eficácia biológica em relação aos produtos líquidos comerciais.

#### Exemplo 5

Diversas amostras das formulações em pó secas dessa invenção foram preparadas como nos exemplos acima e dissolvidas ou dispersas em água. Os tempos de dissolução resultantes encontrados na Tabela 7 mostram a capacidade desses pós para rapidamente ou prontamente se dissolver/dispersar em água.

**Tabela 7**

Amostra	Amido (1)	Tensoativo/ adjuvante	Ativo	Rel. em peso amido/tenso./ adjuvante/ativo	Tempo de dissolução (3)
1	A	alquil C8-C10 poliglicosida	-	80/20-	>7'
2	B	" " "	-	50/50/-	5'45"
3	B	Tween 20	-	50/50/-	2'30"
4	C	alquil C8-C10	-	68/32/-	6'30"

		poliglicosida			
5	D	" " "	-	50/50/-	4'
6	D	Tween 20	-	50/50/-	1'
7	E	Atlox MBA 13/15	-	42/58/-	1'30"
8	B	alquil C8-C10 poliglicosida	(2)	40/20/40	5'50"
9	D	" " "	(2)	33/17/50	3'30"

(1) A - amido de milho ceroso Amioca, 3% anidrido octenil succínico (OSA)

B - amido de milho ceroso-anidrido octenil succínico (OSA)

C - amido de milho modificado com 3% OSA

D - amido de milho ceroso, OSA, dextrina

E - dextrina tapioca

(2) glifosato-IPA (isopropil amina)

(3) ' = minutos

" = segundos

#### **Exemplo 6**

Diversas amostras contendo amidos diferentes com material ativo glifosato-IPA (isopropil amina) e adjuvante Tween 20 foram preparados como soluções usando quantidades de ativo/adjuvante de 2/1 e ativo/adjuvante/amido de 2/1/1,3. Essas amostras foram testadas quanto à resistência às chuvas através de suas aplicações a ervas daninhas-alvo (folha de veludo - *Abutilon Theophrasti*) usando quantidades de ativo glifosato-IPA de 600 g. a.e./ha (dose baixa) e 1000 g. a.e./ha (dose alta). As amostras foram aplicadas mediante a formação de soluções e aspergidas a 200 l/ha. Foi aplicada pancada de chuva por 1 hora após tratamento a

3 min/h por 1 hora. Os resultados na Tabela 8 e na Tabela 9 mostram os efeitos da chuva, expressos como % de aniquilação, sobre diferentes formulações de amido e a quantidade de peso fresco resultante do tecido vegetal remanescente 20 dias após o tratamento (DAT).

**Tabela 8**

**Efeito da Chuva sobre Formulações de Amido aplicadas sobre  
Abutilon Theophrasti 20 DAT**

**% de Aniquilação**

Amido	Dose Baixa		Dose Alta	
	Sem chuva	Chuva	Sem chuva	Chuva
Sem	60,71	32,14	96,43	42,86
(1)	75	39,29	100	53,57
(2)	82,14	42,86	92,86	60,71
Sagu	96,43	42,86	100	53,57
(3)	75	42,86	96,43	46,43

(1) amido de milho ceroso modificado com 6% anidrido octenil succínico (OSA)

(2) 70 WF, amido de milho ceroso modificado com 3% OSA

(3) 75 WF, amido de milho modificado com 3% OSA

Como mostrado na Tabela 8, as soluções de aspersão contendo amido melhoraram a resistência à chuva resultando em uma aumentada % de aniquilação tanto em baixa dose e em alta dose.

Tabela 9

**Peso Fresco de Abutilon Theophrasti 20 após tratamento  
(DAT)**

Amido	% de Peso Fresco			
	Dose Baixa		Dose Alta	
	Sem chuva	Chuva	Sem chuva	Chuva
Sem	28,29	60,62	15,23	50,9
(1)	22,1	68,58	15,51	36,1
(2)	19,76	52,07	13,57	35,82
Sagu	13,99	55,83	10,7	38,99
(3)	23,89	60,17	9,97	42,29

(1) amido de milho ceroso modificado com 6% anidrido octenil succínico (OSA)

(2) 70 WF, amido de milho ceroso modificado com 3% OSA

(3) 75 WF, amido de milho modificado com 3% OSA

Como mostrado na Tabela 9, as soluções de aspersão contendo amido melhoraram a resistência à chuva resultando em um reduzido % de peso fresco.

**Exemplo 7**

Várias amostras de amido contendo tensoativo Atplus MBA 13/15 (álcool C12-C15 mono-ramificado etoxilado) foram preparadas como pós, como nos exemplos acima, e identificadas a seguir na Tabela 10. Duas das amostras, D e E são feitas através de um processo onde uma partícula de amido secado em tambor poroso ou secado por aspersão é produzida não contendo carga. De modo subsequente um componente de carga derretido ou líquido não-aquoso é absorvido para dentro das estruturas porosas para produzir um particulado carregado estável. Esses pós contendo o tensoativo enredado pelo amido foram testados quanto ao

efeito sobre a atividade do fungicida azoxistrobina contra fungos *Septoria tritici* sobre trigo invernal. Em uma amostra, a azoxistrobina foi aplicada como um controle usando 0,5 l/ha de uma formulação comercial Quadris (Syngenta) a qual continha 250 g/l de azoxistrobina (sem tensoativo), amostra C. Tratamentos adicionais foram realizados aplicando 0,5 l/ha da formulação comercial Quadris contendo 250 g/l de azoxistrobina e 0,1% em peso por volume (do volume do spray), do tensoativo enredado pelo amido (amostras A, B e D-E) e uma outra amostra comparativa contendo fungicida mais tensoativo sem amido (amostra C-1). Essas amostras foram aplicadas ao trigo invernal cv Riband por aspersão de 200 l/ha. A % de infecção remanescente foi determinada sobre as segundas (2) e terceiras (3) folhas das plantas tratadas, 25 dias após inoculação e são mostradas na Tabela 11.

Tabela 10

Amostra	Amido	Relação amido/tensoativo
A	Amido de milho ceroso modificado com 3% OSA	50/50
B	Amido de milho ceroso catiônico reticulado	50/50
D	Amido de milho ceroso secado por aspersão, inchado	50/50
E	Dextrina de tapioca	50/50

Tabela 11

**Efeito de Amido/Tensoativo com Fungicida sobre Trigo  
Invernal**

Amostra	% de Infecção	
	Folha 2	Folha 3
C (fungicida sozinho)	16,6	40,0
C-1 (fungicida/tensoativo)	4,7	33,0
A (fungicida/amido/tensoativo)	0	16,5
B (fungicida/amido/tensoativo)	1,8	10,4
D (fungicida/amido/tensoativo)	1,2	6,1
E (fungicida/amido/tensoativo)	4,7	11,3

Como mostrado pelos resultados dados na Tabela 11, a combinação de amido e tensoativo (amostras A-E) aumenta a eficácia biológica do fungicida usado sozinho (amostra C) ou o fungicida com tensoativo (amostra C-1).

**Exemplo 8**

Amostra de amido A contendo uma relação em peso de 50/50 de um amido de milho ceroso, secado por aspersão, inchado, e Atlox MBA 13/15 (álcool C12-C15 mono-ramificado etoxilado) e amido amostra B contendo uma relação em peso de 50/50 de dextrina de tapioca e Atlox MBA (álcool C12-C15 mono-ramificado etoxilado) foram preparadas. As amostras de amido foram preparadas em um modo similar ao das amostras D e E do Exemplo 7. Os pós de amido preparados (A e B) foram testados quanto ao efeito sobre atividade do fungicida azoxistrobina contra fungo *Septoria tritici* sobre trigo invernal (vagabond). Tratamentos adicionais foram realizados usando amostras comparativas as quais continham o fungicida azoxistrobina (250 g/l) com Atlox MBA 13/15 sozinho (C-1), Amistar, uma formulação comercial a qual

continha azoxistrobina (250 g/l) mais um adjuvante (C-2), e Quadris, uma formulação comercial que continha azoxistrobina (250 g/l) sozinho (C-3). Amostras A, B, C-1 e C-3 foram preparadas para transferir 187,5 g da azoxistrobina por hectare e 300 ml do adjuvante quando aplicadas ao trigo invernal (vagabond) com um volume de aspersão de 300 l/ha. A amostra C-2 foi preparada para transferir 250 g/l da azoxistrobina por hectare quando aplicada ao trigo invernal (vagabond) com um volume de aspersão de 300 l/ha; a concentração do adjuvante embutido é desconhecida. A % de infecção foi determinada sobre plantas tratadas 1, 2, e 3 semanas após o tratamento (WAT) e os resultados são mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12**

**Efeito de Amido/Tensoativo/Adjuvante com Fungicida sobre Trigo Invernal**

Amostra (1)	% Infecção		
	1 WAT	2 WAT	3 WAT
A	22,5	23,1	21,7
B	25	25	25
C-1	20	25	35
C-2	27,5	22,5	30
C-3	32,5	30	35

(1) A - 50/50 amido de milho ceroso/Atlox MBA 13/15 e azoxistrobina

B - 50/50 dextrina de tapioca/Atlox MBA 13/15 e azoxistrobina

C-1 - Atlox MBA 13/15 e azoxistrobina

C-2 - adjuvante e azoxistrobina

C-3 - azoxistrobina

Os resultados na Tabela 12 mostram que a adição do amido ao tensoativo/adjuvante (Amostras A e B) prolonga a eficácia do fungicida e mantém uma % de infecção mais baixa.

### Exemplo 9

Esse exemplo ilustra a produção de uma formulação sólida contendo elevado carregamento de dois (2) materiais ativos não similares.

Um amido de milho ceroso cozido com anidrido octenil succínico (OSA)/xarope de milho foi misturado com solução aquosa de glifosato-IPA e em seguida 2,4-D-2-etilhexil (óleo líquido) foi acrescentado (formulações dadas na Tabela 13 a seguir). As formulações foram submetidas à mistura de alto cisalhamento até os tamanhos de partícula terem se estabilizado (isto é, reduzido tamanho de partícula para nível baixo) e uma emulsão se formasse. Água foi acrescentada para reduzir a viscosidade até um nível aceitável para atomização. A solução foi secada por aspersão em um secador atomizador Mobile Minor para se conseguir um produto sólido em pó. O pó foi coletado e em seguida re-disperso por mistura com água (3 g de pó/100 ml de água) com agitação suave. A dispersão foi em seguida verificada quanto à estabilidade da emulsão, compatibilidade e tamanho de gotícula da emulsão/óleo com os resultados sendo apresentados na Tabela 14.

**Tabela 13**

#### Formulações Multi-ativo/Amido

Componentes	Formulações (% p/p)			
	F1	F2	F3	F4
Glifosato-	20	25	27,5	20

IPA				
2,4-D-2- etilhexila	20	25	27,5	20
Amido de milho ceroso, OSA/xarope de milho	60	50	45	
Amido de milho ceroso, OSA/xarope de milho				60

Tabela 14

## Avaliações de Formulações Multi-ativo/Amido

	Formulações			
	F1	F2	F3	F4
Suprimento-PSD(1) (40% de sólidos)	0,468	0,699	0,55	0,431
Pó redisp.-PSD (3% p/p)	0,852	0,411	0,488	0,414
Estabilidade da emulsão (após 24 h) (2)				
Dureza da água				
50 ppm	TS	TS	TS	TS
342 ppm	TS	TS	TS	TS
1000 ppm	TS	TS	TS	TS

(1) PSD - distribuição do tamanho de partícula  $d(0,5)$  em micron

(2) TS - traço de sedimento

As emulsões/soluções avaliadas eram funcionalmente

homogêneas, não apresentaram formação de nata, de fase ou de separação (após 4 horas) e uma sedimentação mínima (TS - traço de sedimento após 24 horas). O tamanho de partícula dos pós re-dispersos foi comparável ao do correspondente suprimento. Nem o glifosato nem o 2,4-D-2-etilhexila se separaram no pó/grânulo re-disperso.

O acima descreve a preparação de um produto sólido estável que contém dois (2) materiais ativos não similares; isto é, o glifosato-IPA solúvel em água e o material 2,4-D-2-etilhexila não solúvel em água. O pó estável apresentou boas propriedades de emulsão.

#### **Modalidades Adicionais**

Modalidades adicionais pretendidas a serem abrangidas pela presente invenção incluem, sem limitação:

1. Uma formulação sólida, estável a qual é dispersável em água e compatível quando dispersa em água e compreende:

- a) um amido quimicamente modificado,
- b) um material biologicamente ativo para fins agrícolas, e
- c) um tensoativo e/ou adjuvante.

2. A composição da modalidade 1 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

3. A composição da modalidade 2 onde o amido é um éster de amido preparado a partir de um anidrido ácido orgânico possuindo um grupo hidrocarboneto hidrofóbico de 2 a 22 átomos de carbono.

4. A composição da modalidade 3 onde o grupo hidrocarboneto é selecionado a partir de grupos alquila, alquenila, aralquila e aralquenila.

5. A composição da modalidade 4 onde o grupo

hidrocarboneto possui de 5 a 18 átomos de carbono.

6. A composição da modalidade 2 onde o amido é um éter de amido preparado pela modificação do amido com óxido de alquilenos possuindo de 2 a 6 átomos de carbono.

7. A composição da modalidade 6 onde o amido é modificado com até 25% em peso de óxido de alquilenos que possui de 2 a 4 átomos de carbono.

8. A composição da modalidade 1 onde o material biologicamente ativo é selecionado a partir do grupo consistindo de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

9. A composição da modalidade 8 onde o tensoativo é selecionado a partir do grupo consistindo de alcoxilatos de álcool possuindo álcoois de C8 a C18, alcoxilatos de alquilamina possuindo alquilaminas de C8 a C18, sorbitol, ésteres de ácidos graxos de sorbitan possuindo ésteres de ácidos graxos de C8 a C18 e seus derivados etoxilados e alquil-polissacaridas de baixo peso molecular quimicamente modificadas possuindo grupos alquila de C6 a C14.

10. A composição da modalidade 9 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

11. A composição da modalidade 10 onde de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de amido, em base seca, são usados.

12. A composição da modalidade 10 onde de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir

de cerca de 30 a 70% em peso de amido, em base seca, são usados.

13. A composição da modalidade 10 onde o amido é éster de amido modificado com um anidrido ácido orgânico possuindo um grupo hidrocarboneto de 2 a 22 átomos de carbono e é selecionado a partir de grupos alquila, alquenila, aralquila ou aralquenila.

14. A composição da modalidade 13 onde o grupo hidrocarboneto possui de 5 a 18 átomos de carbono.

15. A composição da modalidade 10 onde o amido é um éter de amido preparado através da modificação do amido com óxido de alquilenos possuindo de 2 a 6 átomos de carbono.

16. A composição da modalidade 13 onde o material biologicamente ativo é um glifosato.

17. A composição da modalidade 16 onde o tensoativo é uma alquil C6-C14-poliglicosida.

18. A composição da modalidade 1 onde mais que um dos materiais biologicamente ativos são usados.

19. A composição da modalidade 18 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

20. A composição da modalidade 19 onde o amido é um éster de amido preparado a partir de um anidrido ácido orgânico possuindo um grupo hidrocarboneto hidrofóbico de 2 a 22 átomos de carbono.

21. A composição da modalidade 1 onde mais que um de amido quimicamente modificado e/ou mais que um de tensoativos/adjuvantes são usados.

22. A composição da modalidade 21 onde mais que um de materiais biologicamente ativos são usados.

23. Uma formulação sólida, estável a qual é

dispersável em água e compatível quando dispersa em água e compreende:

- a) um amido quimicamente modificado, e
- b) um material biologicamente ativo para fins agrícolas.

24. A composição da modalidade 23 onde o material biologicamente ativo é selecionado a partir do grupo consistindo de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

25. A composição da modalidade 24 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

26. A composição da modalidade 25 onde o material ativo para fins agrícolas é um glifosato.

27. A composição da modalidade 25 onde de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de amido, em base seca, são usados.

28. A composição da modalidade 25 onde de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de amido, em base seca, são usados.

29. A composição da modalidade 23 onde mais que um de materiais biologicamente ativos são usados.

30. A composição da modalidade 29 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

31. Uma formulação sólida a qual é dispersável em água e compatível quando dispersa em água e compreende:

- a) um amido quimicamente modificado e
- b) um tensoativo ou adjuvante não-oleoso.

32. A composição da modalidade 31 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

33. A composição da modalidade 32 onde o amido é um éster de amido modificado com um anidrido ácido orgânico possuindo um grupo hidrocarboneto hidrofóbico de 2 a 22 átomos de carbono.

34. A composição da modalidade 32 onde o tensoativo é uma alquil C6-C14-poliglicosida.

35. A composição da modalidade 32 onde de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir de cerca de 15 a 85% em peso de amido, em base seca, são usados.

36. A composição da modalidade 32 onde de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de carga, em base seca, compreende a quantidade total de material ativo, tensoativo, adjuvante e outros ingredientes e de a partir de cerca de 30 a 70% em peso de amido, em base seca, são usados.

37. A composição da modalidade 31 onde mais que um de amido quimicamente modificado e/ou tensoativo ou adjuvantes são usados.

38. A composição da modalidade 37 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

39. Uma dispersão aquosa contendo um material biologicamente ativo para fins agrícolas e possuindo aumentada eficácia biológica compreendendo:

- a) um amido quimicamente modificado,
- b) um material biologicamente ativo para fins agrícolas, e opcionalmente,
- c) um tensoativo e/ou adjuvante.

40. A composição da modalidade 39 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

41. A composição da modalidade 40 onde o material biologicamente ativo é selecionado a partir do grupo consistindo de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

42. A composição da modalidade 40 onde o material biologicamente ativo é um glifosato ou estrobirulina.

43. A composição da modalidade 40 onde o material biologicamente ativo é glifosato-isopropil amina ou azoxistrobina.

44. A composição da modalidade 42 onde um tensoativo não-iônico é usado.

45. A composição da modalidade 44 onde o tensoativo é um álcool C8 a C18 etoxilado.

46. Método de aplicação de um material biologicamente ativo para fins agrícolas para colheitas agrícolas, plantação, ervas-daninhas, plantas, insetos, pestes e solo compreendendo aplicar uma dispersão aquosa de:

- a) um amido quimicamente modificado
- b) um material biologicamente ativo para fins agrícolas, e opcionalmente,
- c) um tensoativo e/ou adjuvante,

caracterizado pelo fato de que um aumentado efeito da eficácia biológica do material ativo é proporcionado.

47. O método da modalidade 46 onde o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

48. O método da modalidade 47 onde o material biologicamente ativo é selecionado a partir do grupo consistindo de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

49. O método da modalidade 47 onde o material biologicamente ativo é um glifosato ou estrobirulina.

50. O método da modalidade 47 onde o material biologicamente ativo é glifosato-isopropil amina ou azoxistrobina.

51. O método da modalidade 49 onde um tensoativo não-iônico é usado.

52. O método da modalidade 51 onde o tensoativo é um álcool C8 a C18 etoxilado.

53. O método da modalidade 51 onde o tensoativo é uma alquil C6-C14-poliglicosida.

## REIVINDICAÇÕES

1. Formulação sólida, estável, que compreende:

um amido pré-gelatinizado ou gelatinizado, quimicamente modificado, tendo película e/ou matriz formando propriedades para aglutinar os ingredientes remanescentes,

um material biologicamente ativo para fins agrícolas, e

um tensoativo e/ou adjuvante,

caracterizada pelo fato de compreender de 30% a 70% em peso seco de amido, que é usado na formação da formulação e em que de 30% a 70% em peso seco dos ingredientes remanescentes são usados na formação de formulação,

a formulação sendo rapidamente dispersável em água e compatível quando dispersado em água.

2. Formulação sólida, estável, que compreende:

um amido pré-gelatinizado ou gelatinizado, quimicamente modificado, tendo película e/ou matriz formando propriedades para aglutinar os ingredientes remanescentes; e

um tensoativo ou adjuvante não oleoso;

caracterizada pelo fato de compreender de 30% a 70% em peso seco de amido, que é usado na formação da formulação e em que de 30% a 70% em peso seco dos ingredientes remanescentes são usados na formação de formulação,

a formulação sendo rapidamente dispersável em água e compatível quando dispersado em água.

3. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o amido modificado é um éster de amido ou éter de amido.

4. Formulação, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o amido é um éster de amido preparado a partir de um anidrido ácido orgânico possuindo um grupo hidrocarboneto hidrofóbico de 2 a 22 átomos.

5. Formulação, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o grupo hidrocarboneto é selecionado a partir de grupos alquila, alquenila, aralquila, e aralquenila.

6. Formulação, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o grupo hidrocarboneto possui de 5 a 18 átomos de carbono.

7. Formulação, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o amido é um éter de amido preparado através da modificação do amido com óxido de alquilenos possuindo de 2 a 6 átomos de carbono.

8. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6 ou 7, caracterizada pelo fato de que o material biologicamente ativo é selecionado a partir do grupo consistindo de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

9. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que o tensoativo é selecionado a partir do grupo consistindo de alcoxilatos de álcool possuindo álcoois de C8 a C18, alcoxilatos de alquilamina possuindo alquilaminas de C8 a C18, sorbitol, ésteres de ácidos graxos de sorbitan possuindo ésteres de ácidos graxos de C8 a C18 e seus derivados etoxilados e alquil-polissacaridas de baixo peso molecular, quimicamente modificados possuindo grupos alquila de C6 a C14.

10. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que o material biologicamente ativo é glifosato.

11. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que o tensoativo é uma alquil C6-C14-poliglicosida.

12. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, 11caracterizada pelo fato de que mais que um de material biologicamente ativo são usados.

13. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que mais que um de amido pré-gelatinizado ou gelatinizado, quimicamente modificado e/ou mais que um dos tensoativos/adjuvantes são usados.

14. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizada pelo fato de que o material biologicamente ativo é um glifosato ou estrobilurina.

15. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizada pelo fato de que o material biologicamente ativo é glifosato-isopropil amina ou azoxistrobina.

16. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizada pelo fato de que um tensoativo não-iônico é usado.

17. Formulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizada pelo fato de que um tensoativo é um etoxilado C8 a C18.

18. Dispersão aquosa, caracterizada pelo fato de compreender a formulação definida em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 e 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17.

19. Método de aplicação de um material biologicamente ativo para fins agrícolas para colheitas agrícolas, como vegetação, sementes, plantas, insetos, ervas-daninhas e solo, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar uma dispersão aquosa definida na reivindicação 18.

**FORMULAÇÃO SÓLIDA ESTÁVEL, DISPERSÃO AQUOSA E MÉTODO DE  
APLICAÇÃO DE UM MATERIAL BIOLÓGICAMENTE ATIVO PARA FINS  
AGRÍCOLAS**

Produto sólido, estável de selecionados amidos, agentes ativos para fins agrícolas, e tensoativos e/ou adjuvantes, o qual é facilmente dispersável em meio aquoso e compatível quando disperso.