



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 11202003344-8 B1

(22) Data do Depósito: 24/08/2018

(45) Data de Concessão: 26/09/2023

(54) Título: AGENTE DE ESPALHAMENTO PARA AGROQUÍMICOS, E AGENTE AGROQUÍMICO PULVERIZÁVEL

(51) Int.Cl.: A01N 25/24; A01N 57/28; A01P 7/04.

(30) Prioridade Unionista: 24/08/2017 JP 2017-161179.

(73) Titular(es): KURARAY CO., LTD.

(72) Inventor(es): KEISUKE MORIKAWA; TAEKO KAHARU.

(86) Pedido PCT: PCT JP2018031342 de 24/08/2018

(87) Publicação PCT: WO 2019/039588 de 28/02/2019

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/02/2020

(57) Resumo: A presente invenção apresenta um agente de espalhamento para agroquímicos que apresenta espalhabilidade excelente, particularmente contra superfícies de folhas de plantas; e um agente agroquímico pulverizável que contém o agente de espalhamento para agroquímicos, e pode apresentar excelente estabilidade ao armazenamento (particularmente estabilidade da viscosidade) mesmo durante armazenamento prolongado. A presente invenção refere-se a um agente de espalhamento para agroquímicos que contém um polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) tendo um teor de unidades etileno de 1,0% em mol a 19% em mol inclusive, um teor de unidades de ligação 1,2-glicol de 1,2% em mol a 2,0% em mol inclusive, um grau médio viscosimétrico de polimerização de 200 a 5.000 inclusive, e um grau de saponificação de 80% em mol a 99,9% em mol inclusive.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"AGENTE DE ESPALHAMENTO PARA AGROQUÍMICOS, E
AGENTE AGROQUÍMICO PULVERIZÁVEL".**

Campo Técnico

[001] A presente invenção refere-se a um agente de espalhamento para agroquímicos compreendendo um polímero específico de álcool vinílico modificado com etileno e tendo espalhabilidade excelente, particularmente contra superfícies de folhas de plantas, e a uma solução agroquímica pulverizável compreendendo o agente de espalhamento para agroquímicos e tendo excelente estabilidade ao armazenamento (particularmente estabilidade da viscosidade).

Técnica Antecedente

[002] Uma solução pulverizável como uma solução aquosa diluída de agroquímicas é de uso comum na agricultura. No entanto, quando esta solução pulverizável é borrifada diretamente na superfície de uma planta, o componente ativo dos agroquímicos contidos na solução frequentemente não consegue conservar seu efeito como resultado de escorrer pela superfície tal como quando chove, ou de cair no solo ao ser removido pelo vento.

[003] Contra este cenário, uma solução agroquímica pulverizável contendo um agente de espalhamento fora usado para deixar o componente ativo dos agroquímicos mais aderente à superfície de uma planta. Exemplos de agentes de espalhamento que estão atualmente em uso comum incluem alquil fenil éter de polioxietileno, alquil éter de polioxietileno, éster de ácido graxo de polioxietileno, sulfonato de lignina, e naftil metano sulfonato, todos eles tendo a propriedade de baixar a tensão superficial de soluções pulverizáveis para melhorar a aderência ou espalhabilidade contra corpos de insetos

não facilmente umectáveis e plantas de cultivo para melhor proteção contra insetos. Uma desvantagem, no entanto, é que esses agentes de espalhamento comuns têm uma forte afinidade para água, e ainda não é possível reduzir o escorrimento, tal como quando chove. Agentes de espalhamento pegajosos, tais como éster de ácido de resina de polioxietileno, parafina, e acetato de polivinila encontram-se disponíveis. No entanto, esses agentes de espalhamento também envolvem inúmeros problemas, que incluem a incapacidade de apresentar efeito em concentrações baixas, e a formação de uma película que, depois de seca, não dissolve em água, e fica na superfície da planta por longos períodos de tempo.

[004] Já foram propostas composições agroquímicas espalháveis e soluções líquidas pulverizáveis contendo álcool polivinílico para agricultura, como revelado na Literatura Patentária 1 e na Literatura Patentária 2. Entretanto, os álcoois polivinílicos revelados nessas publicações dissolvem facilmente em água por causa dos baixos graus de saponificação, fazendo com que os agroquímicos escurram com facilidade tal como quando chove.

[005] A Literatura Patentária 3 propõe a reticulação uma resina de álcool polivinílico específica para impedir que agroquímicos escurram tal como quando chove. No entanto, embora a reticulação de álcool polivinílico seja capaz de prevenir o escorrimento de agroquímicos, uma solução mista de resina de álcool polivinílico e agente de reticulação apresenta baixa estabilidade ao armazenamento devido a uma reação que ocorre entre a resina de álcool polivinílico e o agente de reticulação.

LISTA DE REFERÊNCIAS

Literatura Patentária

[006] Literatura Patentária 1: JP H08-217604 A

[007] Literatura Patentária 2: JP 2015-134704 A

[008] Literatura Patentária 3: JP 2016-222569 A

Sumário da Invenção

Problema Técnico

[009] A presente invenção foi feita para encontrar uma solução para os problemas acima, e é um objeto da presente invenção apresentar um agente de espalhamento para agroquímicos tendo espalhabilidade excelente, particularmente contra superfícies de folhas de plantas. Um outro objeto da presente invenção é apresentar uma solução agroquímica pulverizável compreendendo o agente de espalhamento para agroquímicos, e que apresenta excelente estabilidade ao armazenamento (particularmente estabilidade da viscosidade) mesmo durante armazenamento prolongado.

Solução para o Problema

[0010] Os presentes inventores realizaram extensos estudos, e descobriram que os problemas acima podem ser resolvidos por um agente de espalhamento para agroquímicos compreendendo um polímero específico de álcool vinílico modificado com etileno. A presente invenção foi concluída baseada nesta descoberta.

[0011] Especificamente, a presente invenção refere-se ao seguinte.

[1] Um agente de espalhamento para agroquímicos, compreendendo um polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) tendo um teor de unidades etileno de 1,0% em mol a 19% em mol, um teor de unidades de ligação 1,2-glicol de 1,2% em mol a 2,0% em mol, um grau médio viscosimétrico de polimerização de 200 a 5.000, e um grau de saponificação de 80% em mol a 99,9% em mol.

[2] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com o item [1], em que o polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) tem um grau de saponificação de 95% em mol a 99,7% em mol.

[3] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com o item [1] ou [2], em que o agente de espalhamento compreende ainda 0,1 ppm a 3.000 ppm de um composto (B) tendo uma ligação dupla conjugada e um peso molecular de 1.000 ou menos.

[4] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com o item [3], em que o composto (B) é (i) um composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada, ou (ii) um composto (B-2) formando uma ligação dupla conjugada com um grupo alifático insaturado e um grupo aromático.

[5] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com o item [3] ou [4], em que o composto (B) é um composto diênico conjugado.

[6] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com qualquer um dos itens [3] a [5], em que o composto (B) tem pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter, um grupo amino, um grupo dialquilamino, um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, um grupo fenila e um átomo de halogênio.

[7] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com qualquer um dos itens [3] a [6], em que o composto (B) é um composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada, e o composto (B-1) tem um grupo polar.

[8] O agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com o item [7], em que o grupo polar é um composto tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em

um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter, um grupo amino, um grupo dialquilamino, um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, e um átomo de halogênio.

[9] Uma solução agroquímica pulverizável compreendendo o agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com qualquer um dos itens [3] a [8], componente agroquímico ativo, e água.

[10] A solução agroquímica pulverizável de acordo com o item [9], em que o teor do componente agroquímico ativo varia de 0,1 parte em massa a 1.000 partes em massa em relação a 100 partes em massa do polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A).

[11] A solução agroquímica pulverizável de acordo com o item [9] ou [10], em que a solução agroquímica pulverizável tem uma razão ($\eta_{1\text{-semana}}/\eta_{\text{inicial}}$) inferior a 5 a 5°C e 12 rpm, em que η_{inicial} é a viscosidade inicial da solução agroquímica pulverizável, e $\eta_{1\text{-semana}}$ é a viscosidade da solução agroquímica pulverizável deixada em repouso por uma semana.

Efeitos Vantajosos da Invenção

[009] Um agente de espalhamento para agroquímicos da presente invenção apresenta espalhabilidade excelente, particularmente contra superfícies de folhas de plantas. Uma solução agroquímica pulverizável compreendendo o agente de espalhamento para agroquímicos apresenta excelente estabilidade ao armazenamento (particularmente estabilidade da viscosidade) mesmo durante armazenamento prolongado.

Descrição de Modalidades

[0010] A seguir descreve-se especificamente um agente de espalhamento para agroquímicos, e uma solução agroquímica pulverizável da presente invenção. Deve-se observar que a presente invenção não se limita às modalidades descritas abaixo. No presente relatório descritivo, os limites superiores e os limites inferior das faixas numéricas, por exemplo, faixas dos teores dos componentes, dos valores calculados a partir dos componentes, e dos valores das propriedades físicas), podem ser combinados de forma apropriada.

Agente de espalhamento para agroquímicos

[0011] Um agente de espalhamento para agroquímicos da presente invenção compreende um polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) (doravante, "polímero de álcool vinílico" também é indicado abreviadamente por "PVA") tendo um teor de unidades etileno de 1,0% em mol a 19% em mol, um teor de unidades de ligação 1,2-glicol de 1,2% em mol a 2,0% em mol, um grau médio viscosimétrico de polimerização de 200 a 5.000, e um grau de saponificação de 80% em mol a 99,9% em mol. Contendo uma unidade etileno hidrófoba, o PVA(A) modificado com etileno é capaz de impedir de forma mais eficaz que os agroquímicos escorram tal como quando chove, e, com a ausência de uma estrutura reticulada, uma solução agroquímica pulverizável contendo o agente de espalhamento para agroquímicos apresenta excelente estabilidade ao armazenamento prolongado.

PVA(A) modificado com etileno

[0012] O PVA(A) modificado com etileno tem um teor de unidades etileno de 1,0% em mol a 19% em mol, preferivelmente 1,5% em mol a 15% em mol, ainda mais preferivelmente 2,0% em mol a 12% em mol. Com um teor de unidades etileno inferior a 1,0% em mol, a solução agroquímica pulverizável obtida forma um revestimento que não

possui resistência à água suficiente, e não consegue impedir de forma suficiente que os agroquímicos escorram tal como quando chove. A estabilidade da viscosidade da solução agroquímica pulverizável também fica insuficiente. Com um teor de unidades etileno superior a 19% em mol, surge uma certa dificuldade na dissolução do PVA(A) modificado com etileno em água.

[0013] O teor de unidades etileno no PVA(A) modificado com etileno é determinado, por exemplo, por medição por ^1H -RMN de um copolímero de éster vinílico contendo unidades etileno como precursor ou como um produto reacetificado do PVA modificado com etileno. Especificamente, o copolímero de éster vinílico obtido é completamente purificado pelo menos três vezes por reprecipitação com n-hexano/acetona, e secado à pressão reduzida a 80°C por 3 dias para produzir um copolímero de éster vinílico para ser analisado. O polímero é dissolvido em DMSO- d_6 , e submetido à medição por ^1H -RMN (por exemplo, 500 MHz) a 80°C . O teor de unidades etileno pode ser então calculado a partir do pico (4,7 a 5,2 ppm) derivado do metileno de cadeia média do éster vinílico, e dos picos (0,8 a 1,6 ppm) derivados do metileno de cadeia média do éster vinílico de etileno, e um terceiro componente.

[0014] O PVA(A) modificado com etileno tem um grau médio viscosimétrico de polimerização (doravante também indicado simplesmente como "grau de polimerização") de 200 a 5.000, preferivelmente 300 a 4.000, mais preferivelmente 350 a 3.000, ainda mais preferivelmente 500 a 2.500. Com um grau médio viscosimétrico de polimerização inferior a 200, a solução agroquímica pulverizável obtida forma um revestimento que não possui resistência à água suficiente, e não consegue impedir de forma suficiente que os agroquímicos escorram tal como quando chove. A produção de PVA(A) modificado com etileno é difícil com um grau médio

viscosimétrico de polimerização superior a 5.000. O grau médio viscosimétrico de polimerização (P) do PVA(A) modificado com etileno é determinado de acordo com a norma JIS K 6726 (1994). Especificamente, o grau médio viscosimétrico de polimerização (P) do PVA(A) modificado com etileno é determinado a partir da viscosidade limitante $[\eta]$ (dL/g) medida em água a 30°C depois da purificação de um PVA modificado com etileno resaponificado, por meio da seguinte fórmula.

$$P = ([\eta] \times 10^3/8,29)^{(1/0,62)}$$

[0015] O PVA(A) modificado com etileno tem um grau de saponificação de 80% em mol a 99,9% em mol, mais preferivelmente 90% em mol a 99,8% em mol, ainda mais preferivelmente 95% em mol a 99,7% em mol. Com um grau de saponificação inferior a 80% em mol, a solubilidade em água diminui, e fica difícil preparar uma solução pulverizável na forma de uma solução aquosa, ou o revestimento formado pela solução agroquímica pulverizável obtida não apresenta resistência à água suficiente. Com um grau de saponificação superior a 99,9% em mol, a estabilidade da viscosidade fica insuficiente como resultado do rápido aumento da viscosidade durante o armazenamento da solução agroquímica pulverizável obtida.

[0016] O PVA(A) modificado com etileno tem um teor de unidades de ligação 1,2-glicol de 1,2% em mol a 2,0% em mol, preferivelmente 1,3% em mol a 1,9% em mol, mais preferivelmente 1,4% em mol a 1,8% em mol. Com um teor de unidades de ligação 1,2-glicol inferior a 1,2% em mol, a estabilidade da viscosidade da solução agroquímica pulverizável obtida fica insuficiente. A produção de PVA(A) modificado com etileno é difícil com um teor de unidades de ligação 1,2-glicol superior a 2,0% em mol. O teor de unidades de ligação 1,2-glicol pode ser controlado por meio de vários métodos, por exemplo, variando o tipo de éster vinílico, o solvente, a temperatura de polimerização, ou o

método de copolimerização de carbonato de vinileno. Do ponto de vista industrial, é preferível na presente invenção controlar o teor de unidades de ligação 1,2-glicol pela temperatura de polimerização.

[0017] Para o cálculo do teor de unidades de ligação 1,2-glicol, o PVA(A) modificado com etileno obtido foi dissolvido em água dentro de um recipiente aberto por um período de tempo de cerca de duas horas. A solução foi despejada sobre um substrato de tereftalato de polietileno, e secada para produzir uma película depositada. A película foi então dissolvida em DMSO-d₆, e submetida à medição por ¹H-RMN (500 MHz) a 80°C.

[0018] O PVA(A) modificado com etileno é obtido, por exemplo, por copolimerização de etileno e um monômero de éster vinílico para produzir um copolímero de éster vinílico tendo uma unidade etileno, e saponificação do copolímero de éster vinílico com um catalisador de saponificação tal como hidróxido de sódio, seguida por pulverização e secagem opcionais.

[0019] A copolimerização de etileno e um monômero de éster vinílico pode ser atingida por meio de um método conhecido, por exemplo, tal como polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em suspensão, ou polimerização em emulsão. Tipicamente, a copolimerização pode ser atingida por polimerização em massa ou polimerização em solução, que ocorre sem um solvente, ou em um solvente tal como álcool. O álcool pode ser, por exemplo, um álcool inferior tal como metanol, etanol ou propanol. A copolimerização pode usar um iniciador de polimerização conhecido, por exemplo, um iniciador à base de azo ou peróxido tal como 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), peróxido de benzoíla, e peroxidicarbonato de n-propila.

[0020] A temperatura de polimerização não é particularmente

limitada, e varia preferivelmente de 0°C a 150°C, mais preferivelmente da temperatura ambiente a 150°C, ainda mais preferivelmente da temperatura ambiente ao ponto de ebulição do solvente usado, particularmente de preferência de 30 a 60°C.

[0021] Exemplos do monômero de éster vinílico incluem formiato de vinila, acetato de vinila, propionato de vinila, valerado de vinila, caprilato de vinila, laurato de vinila, estearato de vinila, benzoato de vinila, pivalato de vinila e versatato de vinila. Acetato de vinila é o preferido.

[0022] O PVA(A) modificado com etileno pode conter uma unidade monomérica diferente da unidade álcool vinílico, da unidade etileno, e da unidade éster vinílico, contanto que tais unidades monoméricas adicionais não sejam prejudiciais para os efeitos da presente invenção. Exemplos de tais unidades monoméricas adicionais incluem:

- α -olefinas tais como propileno, 1-buteno, isobuteno, e 1-hexeno;

- ácidos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido maleico, anidrido maleico, e ácido itacônico, ou sais ou mono ou dialquil ésteres dos mesmos;

- nitrilas tais como acrilonitrila e metacrilonitrila;

- amidas tais como acrilamida e metacrilamida;

- vinil éteres tais como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, e n-butil vinil éter;

- vinil éteres contendo grupos hidroxila tais como glicol vinil éter de etileno, vinil éter de 1,3-propanodiol, e vinil éter de 1,4-butanodiol;

- alil éteres tais como acetato de alila, propil alil éter, butil alil éter, e hexil alil éter;

- monômero tendo um grupo oxialquilenos;

- vinilsilanos tais como viniltrimetoxissilano;

α -olefinas contendo grupos hidroxila tais como 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol, 5-hexen-1-ol, 7-octen-1-ol, 9-decen-1-ol, e 3-metil-3-buten-1-ol;

monômeros tendo um grupo ácido sulfônico derivado de compostos tais como ácido etilenossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, e ácido 2-acrilamida-2-metilpropanossulfônico, ou sais dos mesmos; e

monômeros tendo um grupo catiônico derivado de compostos tais como cloreto de viniloxietiltrimetilamônio, cloreto de viniloxibutiltrimetilamônio, viniloxietildimetilamina, viniloximetildietilamina, cloreto de N-acrilamidometiltrimetilamônio, cloreto de 3-(N-metacrilamido)propiltrimetilamônio, cloreto de N-acrilamidoetiltrimetilamônio, N-acrilamidodimetilamina, cloreto de aliltrimetilamônio, cloreto de metaliltrimetilamônio, dimetilalilamina, e aliletilamina.

[0023] O teor destes monômeros depende de fatores tais como o uso ou a aplicação pretendida, e é preferivelmente de 10% em mol ou menos, mais preferivelmente inferior a 5,0% em mol, e pode ser preferivelmente inferior a 1,0% em mol, ou inferior a 0,1% em mol.

Composto (B)

[0024] Para melhor espalhabilidade contra as superfícies de folhas de plantas, e melhor estabilidade da viscosidade depois de armazenamento prolongado de uma solução agroquímica pulverizável contendo o agente de espalhamento para agroquímicos, é preferível que o agente de espalhamento para agroquímicos da presente invenção compreenda de 0,1 ppm a 3.000 ppm de um composto (B) tendo uma ligação dupla conjugada e um peso molecular de 1.000 ou menos, além do PVA(A) modificado com etileno. O composto (B) possui uma estrutura na qual pelo menos duas ligações duplas etilênicas estão ligadas uma à outra via uma única ligação simples

etilênica. O composto (B) tendo tais ligações duplas conjugadas abrange um composto diênico conjugado com uma estrutura na qual duas ligações duplas etilênicas e uma ligação simples etilênica estão alternadamente ligadas uma à outra, um composto triênico conjugado com uma estrutura na qual três ligações duplas etilênicas e duas ligações simples etilênicas estão alternadamente ligadas uma à outra, e um composto poliênico conjugado no qual um número maior de ligações duplas etilênicas e um número maior de ligações simples etilênicas estão alternadamente ligadas uma à outra. O composto (B) tendo uma ligação dupla conjugada também abrange um composto triênico conjugado tal como 2,4,6-octatrieno. O composto tendo uma ligação dupla conjugada usado na presente invenção pode ser qualquer composto que tenha vários conjuntos independentes de ligações duplas conjugadas por molécula. Por exemplo, o composto tendo uma ligação dupla conjugada abrange um composto tendo três trienos conjugados na mesma molécula, como exemplificado por óleo de madeira.

[0025] O composto (B) pode ter um grupo funcional diferente da ligação dupla conjugada. Exemplos de tais grupos funcionais incluem um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter, um grupo amino, um grupo dialquilamino (por exemplo, um grupo alquilamino tendo um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 3 átomos de carbono, tal como um grupo dimetilamino), um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, um grupo fenila, e um átomo de halogênio. O grupo funcional pode estar diretamente ligado a um átomo de carbono da ligação dupla conjugada, ou pode estar ligado em uma posição a uma certa

distância da ligação dupla conjugada. Uma ligação múltipla no grupo funcional pode estar em uma posição que permita a conjugação com a ligação dupla conjugada. Por exemplo, o composto (B) abrange 1-fenilbutadieno, que é um grupo fenila e ácido sórbico, que tem um grupo carbóxi. O composto (B) pode ter uma ligação dupla não conjugada. O composto (B) pode ter uma ligação tripla não conjugada. Exemplos específicos do composto (B) incluem 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, 1,3-difenil-1-buteno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1-fenil-1,3-butadieno, ácido sórbico e mirceno.

[0026] O composto (B) não é particularmente limitado, contanto que tenha uma ligação dupla conjugada. O composto (B) pode ser (i) um composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada, ou (ii) um composto (B-2) formando uma ligação dupla conjugada com um grupo alifático insaturado e um grupo aromático. Exemplos do composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada incluem 2,3-dimetil-1,3-butadieno, e ácido sórbico. Exemplo do composto (B-2) formando uma ligação dupla conjugada com um grupo alifático insaturado e um grupo aromático incluem 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, e 1,3-difenil-1-buteno. Preferido para os efeitos aprimorados da presente invenção é o composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada. Também é preferível selecionar um composto tendo uma ligação dupla conjugada e um grupo polar. Para o composto (B), o composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada é mais preferivelmente um composto tendo um grupo polar, ainda mais preferivelmente um composto diênico conjugado tendo um grupo polar. O grupo polar pode ser selecionado dentre os grupos funcionais exemplificados acima, incluindo, por exemplo, um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter, um grupo amino, um grupo

dialquilamino, um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, e um átomo de halogênio. São preferidos um grupo carbóxi e sais do mesmo, e um grupo hidroxila.

[0027] O composto (B) tem um peso molecular de preferivelmente 1.000 ou menos, mais preferivelmente 800 ou menos, ainda mais preferivelmente 500 ou menos. O teor de composto (B) varia preferivelmente de 0,1 ppm a 3.000 ppm, mais preferivelmente 1 ppm a 2.000 ppm, ainda mais preferivelmente 3 ppm a 1,500 ppm, particularmente preferivelmente 5 ppm a 1.000 ppm. Aqui, o teor de composto (B) significa o teor de composto (B) (ppm em massa) em relação à massa total do PVA(A) modificado com etileno e do composto (B). Com o peso molecular e o teor do composto (B) confinados a esses intervalos, a solução agroquímica pulverizável obtida pode ter uma estabilidade ao armazenamento prolongado ainda melhor.

[0028] Para melhor estabilidade ao armazenamento prolongado da solução agroquímica pulverizável obtida, é preferível acrescentar o composto (B) depois da obtenção do copolímero de éster vinílico tendo uma unidade etileno, e antes da saponificação do copolímero de éster vinílico.

Solução Agroquímica Pulverizável

[0029] Preferivelmente, uma solução agroquímica pulverizável da presente invenção compreende o agente de espalhamento para agroquímicos, um componente agroquímico ativo, e água, e pode compreender um solvente diferente de água. O teor de PVA(A) modificado com etileno varia preferivelmente de 0,01% em massa a 10% em massa, mais preferivelmente 0,05% em massa a 8% em

massa, ainda mais preferivelmente 0,1% em massa a 5% em massa em relação à quantidade total da solução agroquímica pulverizável. As propriedades da solução agroquímica pulverizável, incluindo espalhabilidade e pulverizabilidade, melhoram ainda mais com o teor de PVA(A) modificado com etileno variando dentro desses intervalos.

[0030] O teor de sólidos totais na solução agroquímica pulverizável varia preferivelmente de 0,001% em massa a 20% em massa, mais preferivelmente 0,01% em massa a 10% em massa. Quando o teor de sólidos totais é inferior a 0,001% em massa, geralmente fica difícil apresentar as quantidades necessárias do componente agroquímico ativo. Quando o teor de sólidos totais é superior a 20% em massa, a contaminação pelo excesso de componente agroquímico ativo frequentemente passa a ser um problema.

[0031] O método de produção da solução agroquímica pulverizável não é particularmente limitado. No entanto, do ponto de vista de obter uma solução agroquímica pulverizável homogênea tendo solubilidade desejável, é preferível misturar o componente agroquímico ativo com uma solução (particularmente uma solução aquosa) do agente de espalhamento contendo PVA(A) modificado com etileno para agroquímicos. A concentração do PVA(A) modificado com etileno na solução do agente de espalhamento para agroquímicos varia preferivelmente de 0,1% em massa a 20% em massa, mais preferivelmente 1% em massa a 15% em massa.

[0032] O teor do componente agroquímico ativo varia preferivelmente de 0,1 parte em massa a 1.000 partes em massa, mais preferivelmente 1 parte em massa a 500 partes em massa em relação a 100 partes em massa do PVA(A) modificado com etileno. Quando o teor do componente agroquímico ativo é inferior a 0,1 parte em massa, geralmente fica difícil apresentar as quantidades necessárias do componente agroquímico ativo. A espalhabilidade

frequentemente diminui quando o teor do componente agroquímico ativo é superior a 1.000 partes em massa.

[0033] A solução agroquímica pulverizável pode ser diluída com um solvente tal como água para deixar a viscosidade preferivelmente igual a 200 mPa·s ou menos, mais preferivelmente 100 mPa·s ou menos, ainda mais preferivelmente 0,1 a 80 mPa·s, segundo medida a 20°C de acordo com a norma JIS K 6726:1994. A espalhabilidade frequentemente diminui quando a viscosidade da solução agroquímica pulverizável é alta demais.

[0034] Na solução agroquímica pulverizável, o PVA(A) modificado com etileno contido como um agente de espalhamento não tem uma estrutura reticulada, e a solução agroquímica pulverizável apresenta excelente estabilidade ao armazenamento mesmo durante armazenamento prolongado. Especificamente, a solução agroquímica pulverizável tem uma razão ($\eta_{1\text{-semana}}/\eta_{\text{inicial}}$) de preferivelmente 1 ou maior e menor que 5, mais preferivelmente 1 ou maior e menor que 2,5 a 5°C e 12 rpm, em que η_{inicial} é a viscosidade inicial da solução agroquímica pulverizável, e $\eta_{1\text{-semana}}$ é a viscosidade da solução agroquímica pulverizável deixada em repouso por 1 semana. A relação de viscosidade é medida da maneira mostrada nos Exemplos abaixo.

[0035] Exemplos do componente agroquímico ativo incluem herbicidas, pesticidas, desinfetantes, reguladores de plantas, e fertilizantes. Preferivelmente, o componente agroquímico ativo tem a forma de um líquido ou a forma de um pó à temperatura ambiente (21°C). É particularmente preferível que o componente agroquímico ativo contido seja um componente agroquímico ativo solúvel em água com uma solubilidade de saturação de 50 ppm ou mais contra água à temperatura ambiente (21°C). O componente agroquímico ativo pode ser usado sozinho, ou dois ou mais deles podem ser usados em combinação.

[0036] Exemplos dos herbicidas incluem 2,4-PA, MCP, MCPB, MCPA-tioetil (fenotiol), clomeprop, naproanilida, CNP, chlomethoxynil, bifenox, MCC, benthicarb, esprocarb, molinato, dimepiperato, DCPA, butachlor, pretilachlor, bromobutide, mefenacet, dymron, simetrina, prometrina, dimetametrina, bentazon, oxadiazon, pirazolato, pyrazoxyfen, benzofenap, trifluralin, piperophos, ACN e bensulfuron-metil.

[0037] Exemplos dos pesticidas incluem MPP, MEP, ECP, pirimiphos-metil, diazinon, isoxathion, pyridaphenthion, chlorpyrifos-metil, chlorpyrifos, ESP, vamidothion, profenofos, malathion, PAP, dimetoato, formothion, thiometon, etilthiometon, fosadona, PMP, DMTP, prothiofos, sulprofos, pyraclofos, DDVP, monocrotophos, BRP, CVMP, dimetilvinphos, CVP, propaphos, acefato, isofenphos, salithion, DEP, EPN, ethion, NAC, MTMC, MIPC, BPMC, PHC, MPMC, XMC, ethiofencarb, bendiocarb, pirimicarb, carbosulfan, benfuracarb, methomyl, thiodicarb, alanycarb, allethrins, resmetrina, permetrina, cipermetrina, cialotrina, ciflutrina, fenpropatrina, tralometrina, cicloprotrina, fenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, etofenprox, cartap, thiocyclam, bensultap, diflubenzuron, teflubenzuron, chlorfluazuron, buprofezina, fenoxycarb, pyrethrum, derris, sulfato de nicotina, óleo de máquina, óleo de colza, CPCBS, Kelthane, clorobenzilato, fenisobromolato, tetradifon, BPPS, quinoxalina, amitraz, benzomato, fenothiocarb, hexythiazox, óxido de fenbutatina, dienochlor, fenpiroximato, fluazinam, pyridaben, clofentezina, DPC, um complexo de polinactina, milbemectina, DCIP, dazomet, benzoepina, metaldeído, DCV, BT, e fenitrothion.

[0038] Exemplos dos desinfetantes incluem casugamicina, benomyl, tiabendazol, tiofanato-metil, thiuram, prochloraz, triflumizol, ipconazol, cloreto de cobre básico, sulfato de cobre básico, hidróxido de cobre (II), nonilfenolsulfonato cúprico, DBEDC, tereftalato de cobre,

enxofre inorgânico, zineb, maneb, manzeb, amobum, polycarbamato, níquel orgânico, propineb, ziram, tiadiazina, captan, ácidos sulfênicos, TPN, ftaletto, IBP, EDDP, tolclofos-metil, pyrazophos, fosetyl, carbendazol, diethofencarb, iprodiona, vinclozolina, procimidona, fluoroimida, oxicarboxina, mepronil, flutolanil, tecloftalam, triclamida, pencycuron, metalaxyl, oxadixyl, triadimefon, bitertanol, myclobutanil, hexaconazol, propiconazol, fenarimol, pyrifenox, triforina, blasticidina S, polioxinas, validamicina, estreptomicina, oxitetraciclina, mildiomicina, PCNB, hidroxí-isoxazol, echlomezol, chloroneb, methasulfocarb, isotiocianato de metila, compostos organoarsênicos, sulfato de zinco, dithianon, benztiazol, quinoxalinas, CNA, dimetirimol, diclomezina, triazina, ferimzone, fluazinam, probenazol, isoprotiolano, triciclazol, pyroquilon, ácido oxolínico, acetato de iminoctadina, ácido algínico, antagonistas microbianos, extratos de *Lentinura edodes mycelium*, substâncias produzidas por *Aspergillus oryzae*, *Agrobacterium radiobacter*, e imibenconazol.

[0039] Exemplos dos reguladores de plantas incluem inabenfide, oxietileno docosanol, nicotinamida e benzilaminopurina.

[0040] Exemplos dos fertilizantes incluem oxamida, crotonilideno diureia (CDU), isobutilideno diureia (IB), ureaform, fertilizantes à base de fosfatos fundidos, fertilizantes à base de ácidos fosfóricos mistos, fertilizantes à base de cal subproduzida, fertilizantes à base de carbonato de cálcio, fertilizantes à base de cal mista, fertilizantes à base de silicato de escória, fertilizantes à base de silicato, fertilizantes à base de hidróxido de magnésio, fertilizantes à base de magnésio subproduzido, fertilizantes à base de magnésio processado, fertilizantes à base de manganês de escória, e fertilizantes à base de elementos traço fundidos. Também é possível usar fertilizantes à base de ácido fosfórico de escória processada, que se destinam a fornecer ácido silícico e a corrigir o pH com álcalis, como o caso de fertilizantes

à base de silicato de escória. Os preferidos são oxamida, crotonilideno diureia (CDU), isobutilideno diureia (IB), ureaform, fertilizantes à base de ácido fosfórico de escória processada, fertilizantes à base de silicato de escória, e fertilizantes à base de ácidos fosfóricos mistos.

[0041] A solução agroquímica pulverizável da presente invenção pode conter outros componentes, contanto que não sejam prejudiciais para os efeitos da presente invenção. Exemplos destes outros componentes incluem outros agentes de espalhamento, PVAs diferentes do PVA(A) modificado com etileno, resinas solúveis em água diferentes de PVAs, emulsificantes, pós umectáveis, escoáveis, tensoativos, espessantes, agentes de reticulação e conservantes. O teor dos outros componentes preferivelmente varia de 10% em massa ou menos, mais preferivelmente 5% em massa ou menos em relação à quantidade total da solução agroquímica pulverizável.

[0042] A presente invenção abrange combinações das características acima, contanto que tais combinações feitas de várias formas segundo a ideia técnica da presente invenção possam produzir os efeitos da presente invenção.

EXEMPLOS

[0043] A seguir a presente invenção é descrita mais detalhadamente por meio de Exemplos. Deve-se observar que a presente invenção não é de forma alguma limitada pelos Exemplos que se seguem, contanto que as descrições dos Exemplos abaixo continuem no âmbito da presente invenção. Nos Exemplos e nos Exemplos Comparativos abaixo, foram usados os seguintes métodos para as medições e avaliações do grau médio viscosimétrico de polimerização e do grau de saponificação do PVA(A) modificado com etileno, do teor da unidade de ligação 1,2-glicol, e da estabilidade da viscosidade e da espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável.

Grau médio viscosimétrico de polimerização do PVA(A) modificado com etileno

[0044] O grau médio viscosimétrico de polimerização do PVA modificado com etileno foi determinado pelo método descrito na norma JIS K 6726 (1994).

Grau de saponificação do PVA(A) modificado com etileno

[0045] O grau de saponificação do PVA modificado com etileno foi determinado pelo método descrito na norma JIS K 6726 (1994).

Teor da unidade de ligação 1,2-glicol do PVA(A) modificado com etileno

[0046] O PVA modificado com etileno obtido em cada Exemplo foi dissolvido em água dentro de um recipiente aberto durante um período de tempo de cerca de duas horas. A solução foi despejada sobre um substrato de tereftalato de polietileno, e secada para produzir uma película depositada. A película foi então dissolvida em DMSO-d₆ para fazer uma solução a 0,1% em massa, e submetida à medição por ¹H-RMN (500 MHz) a 80°C depois da adição de várias gotas (cerca de 0,1 ml) de ácido trifluoroacético. O teor da unidade de ligação 1,2-glicol (uma unidade monomérica ligada por uma ligação 1,2-glicol) contido no PVA purificado é calculado a partir do pico (3,2 a 4,0 ppm; valor integral α) derivado do próton de metina da unidade álcool vinílico, e do pico (3,25 ppm; valor integral β) derivado de um dos prótons de metina da unidade de ligação 1,2-glicol, por meio da fórmula (I) a seguir.

Fórmula (I)

Teor da unidade de ligação 1,2-glicol no PVA (% em mol) = $100 \times \beta/\alpha$

Estabilidade da viscosidade da solução agroquímica pulverizável

[0047] A solução agroquímica pulverizável obtida em cada um dos Exemplos e dos Exemplos Comparativos descritos abaixo foi colocada

em um béquer de vidro de 300 ml. Depois de deixar a mesma descansando a 5°C por uma semana, foi determinada a razão da viscosidade de uma semana ($\eta_{1\text{-semana}}$) at 5°C para a viscosidade inicial (η_{inicial}) a 5°C (taxa de espessamento = $\eta_{1\text{-semana}} / \eta_{\text{inicial}}$), e o resultado foi avaliado de acordo com os seguintes critérios. A medição foi feita a 5°C e 12 rpm com um viscosímetro tipo B de acordo com o método viscosimétrico rotacional da norma JIS K 6726 (1994).

A: $\eta_{1\text{-semana}} / \eta_{\text{inicial}} = 1$ ou maior e menor que 2,5

B: $\eta_{1\text{-semana}} / \eta_{\text{inicial}} = 2,5$ ou maior e menor que 5

C: $\eta_{1\text{-semana}} / \eta_{\text{inicial}} = 5$ ou mais

Avaliação da Espalhabilidade

[0048] A solução agroquímica pulverizável obtida em cada um dos Exemplos e dos Exemplos Comparativos descritos abaixo foi borrifada na superfície de folhas de plantas (folhas de schefflera) com um borrifador para conferir uma cor. Depois de deixar a solução em repouso por 24 horas, água foi borrifada na mesma superfície da folha (a superfície borrifada com a solução agroquímica pulverizável) com um borrifador por um total de 10 vezes. A superfície da folha com a solução agroquímica pulverizável remanescente espalhou-se na superfície, mas não pingava quando inspecionada visualmente, e a percentagem da área espalhada em relação à área da superfície borrifada com a solução agroquímica pulverizável foi medida. O resultado foi então avaliado de acordo com os seguintes critérios.

A: Superfície colorida remanescente = 80% ou mais

B: Superfície colorida remanescente = 40% ou mais e menos de 80%

C: Superfície colorida remanescente = menos de 40%

Exemplo 1

PVA-1: Produção de PVA(A) modificado com etileno

[0049] Um vaso de reação de pressão de 250 L equipado com um

agitador, uma entrada de nitrogênio, uma entrada de etileno, e uma porta de alimentação do iniciador de polimerização foi carregado com 106,1 kg de acetato de vinila, e 43,9 kg de metanol. O sistema foi então reabastecido com nitrogênio por borbulhamento de nitrogênio por 30 minutos depois de aumentar a temperatura para 60°C. A isto seguiu-se a introdução de etileno para que a pressão no vaso de reação chegasse a 1,4 kg/cm². Separadamente, foi preparada uma solução de 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila) (AMV; iniciador de polimerização) em metanol a 2,8 g/L, e a isto seguiu-se o reabastecimento de nitrogênio por borbulhamento de gás nitrogênio. Depois do ajuste da temperatura interna do vaso de reação em 60°C, foram injetados 53 ml da solução de iniciador de polimerização para iniciar a polimerização. Durante toda a polimerização, a pressão do vaso de reação foi mantida em 1,4 kg/cm² por meio de introdução de etileno, e a reação foi realizada na temperatura de polimerização mantida de 60°C enquanto AMV era continuamente adicionado a 168 ml/hr, usando a solução de iniciador de polimerização. Quando a taxa de conversão por polimerização atingiu 20% 4 horas depois, 2,22 g de ácido sórbico foram adicionados, e a reação de polimerização foi interrompida por resfriamento da mistura reacional. Ao se abrir o vaso de reação o etileno foi removido, e gás nitrogênio foi borbulhada. Em seguida, o monômero de acetato de vinila não reagido foi removido à pressão reduzida para obter uma solução de acetato de polivinila em metanol (doravante, também indicada pela abreviação "PVAc"). A isto seguiu-se uma saponificação, que foi realizada a 40°C por adição de 46,5 g de uma solução alcalina (solução de NaOH em metanol a 10% em massa) a 400 g da solução de PVAc em metanol (contendo 100 g de PVAc) que fora ajustada em uma concentração de 25% em massa pela adição de metanol à solução de PVAc (a razão molar [MR] do álcali para a unidade acetato de vinila no PVAc é igual a 0,08). Depois

da adição do álcali, o gel resultante foi pulverizado com um pulverizador, e uma reação de saponificação foi efetuada por um total de uma hora. O álcali remanescente foi neutralizado pela adição de 1.000 g de acetato de metila. Depois de confirmar o término da neutralização com um indicador de fenolftaleína, 1.000 g de metanol foram adicionados ao PVA sólido branco obtido por filtração, e a mistura foi deixada descansar à temperatura ambiente por 3 horas para lavagem. O procedimento de lavagem foi repetido três vezes, e o PVA resultante, depois da remoção centrífuga do componente líquido, foi deixado descansar em uma secadora a 70°C por 2 dias para obter um PVA modificado com etileno (PVA-1) da presente invenção. A Tabela 2 mostra as propriedades físicas do PVA-1.

Preparação da solução agroquímica pulverizável

[0050] PVA-1 foi usado para preparar uma solução aquosa a 5% em massa, e 0,5 parte em massa de componente agroquímico ativo (Orthion produzido pela Sumitomo Chemical Garden Products, Co., Ltd., contendo acetato e MEP como componentes ativos) foi adicionada a 100 partes em massa da solução aquosa de PVA preparada dessa maneira. A viscosidade da solução agroquímica pulverizável preparada a partir de PVA-1 foi então avaliada de acordo com o método descrito acima. Para avaliação da espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável, foi adicionada 0,2 parte em massa de corante alimentício, e a solução foi avaliada de acordo com o método descrito acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Exemplos 2 a 5

Produção de PVA-2 a PVA-5, e Preparação da Solução Agroquímica Pulverizável

[0051] PVAs (PVA-2 a PVA-5) foram produzidos da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que as quantidades de etileno, de

acetato de vinila, do metanol, e do iniciador de polimerização, o tipo e a quantidade de composto (B), a temperatura de polimerização, o tempo de polimerização, a taxa de conversão por polimerização, a concentração da solução de PVAc e a quantidade do catalisador de saponificação na saponificação, e a temperatura de saponificação variaram conforme mostrado na Tabela 1. A Tabela 2 mostra as propriedades físicas do PVA-2 ao PVA-5. Para cada exemplo, uma solução agroquímica pulverizável foi preparada da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que os PVA-2 ao PVA-5 foram usados no lugar do PVA-1. A estabilidade da viscosidade e a espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável foram avaliadas de acordo com os métodos descritos acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Exemplo Comparativo 1

Produção de PVA-i, e Preparação da Solução Agroquímica Pulverizável

[0052] Um vaso de reação equipado com um agitador, uma entrada de nitrogênio, e uma porta de alimentação do iniciador de polimerização, foi carregado com 2,4 kg de acetato de vinila, e 1,0 kg de metanol. O sistema foi então reabastecido com nitrogênio por borbulhamento de nitrogênio por 30 minutos depois de aumentar a temperatura para 60°C. Separadamente, foi preparada uma solução de 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN; iniciador de polimerização) em metanol a 10% em massa, e a isto seguiu-se o reabastecimento de nitrogênio por borbulhamento de gás nitrogênio. Depois do ajuste da temperatura interna do vaso de reação em 60°C, foram injetados 10 ml da solução de iniciador de polimerização para iniciar a polimerização. Quando a taxa de conversão por polimerização atingiu 30% 1,4 horas depois, 0,1 g de 1,3-difenil-1-buteno foi adicionado, e a reação de polimerização foi interrompida por resfriamento da mistura reacional.

Ao se abrir o vaso de reação o etileno foi removido, e gás nitrogênio foi borbulhada. O monômero de acetato de vinila não reagido foi então removido para obter uma solução de PVAc em metanol. A isto seguiu-se uma saponificação, que foi realizada a 40°C por adição de 32,6 g de uma solução alcalina (solução de NaOH em metanol a 10% em massa) a 400 g da solução de PVAc em metanol (contendo 100 g de PVAc) que fora ajustada em uma concentração de 25% em massa pela adição de metanol à solução de PVAc (a razão molar [MR] do álcali para a unidade acetato de vinila no PVAc é igual a 0,008). Depois da adição do álcali, o gel resultante foi pulverizado com um pulverizador, e uma reação de saponificação foi efetuada por um total de uma hora. O álcali remanescente foi neutralizado pela adição de 1.000 g de acetato de metila. Depois de confirmar o término da neutralização com um indicador de fenolftaleína, 1.000 g de metanol foram adicionados ao PVA sólido branco obtido por filtração, e a mistura foi deixada descansar à temperatura ambiente por 3 horas para lavagem. O procedimento de lavagem foi repetido três vezes, e o PVA resultante, depois da remoção centrífuga do componente líquido, foi deixado descansar em uma secadora a 70°C por 2 dias para obter um PVA (PVA-i). A Tabela 2 mostra as propriedades físicas do PVA-i. Uma solução agroquímica pulverizável foi preparada da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que PVA-i foi usado no lugar de PVA-1. A estabilidade da viscosidade e a espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável foram avaliadas de acordo com os métodos descritos acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Exemplo Comparativo 2

Produção de PVA-ii

[0053] PVA-ii foi produzido da mesma maneira que no Exemplo Comparativo 1, exceto que a quantidade de acetato de vinila, o tempo de polimerização, a taxa de conversão por polimerização, o tipo de

composto (B), e a concentração da solução de PVAc e a quantidade de catalisador de saponificação na saponificação variaram como mostrado na Tabela 1. A Tabela 2 mostra as propriedades físicas do PVA-ii. Uma solução agroquímica pulverizável foi preparada da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que PVA-ii foi usado no lugar do PVA-1. A estabilidade da viscosidade e a espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável foram avaliadas de acordo com os métodos descritos acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Exemplo Comparativo 3

Produção de PVA-iii

[0054] Um vaso de reação de pressão de 5 L equipado com um agitador, uma entrada de nitrogênio, uma entrada de etileno, e uma porta de alimentação do iniciador de polimerização foi carregado com 1,36 kg de acetato de vinila, e 2,04 kg de metanol. O sistema foi então reabastecido com nitrogênio por borbulhamento de nitrogênio a 0°C por 30 minutos. A isto seguiu-se a introdução de etileno para que a pressão no vaso de reação chegasse a 0,2 kg/cm². Em seguida, 81,6 g de 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila) (AMV) foram adicionados como um iniciador de polimerização para iniciar a polimerização. Durante toda a polimerização, a pressão do vaso de reação foi mantida em 0,2 kg/cm² por meio de introdução de etileno, e a reação foi realizada na temperatura de polimerização mantida de 0°C. A reação de polimerização foi interrompida quando a taxa de conversão por polimerização atingiu 20% 35 horas depois. Ao se abrir o vaso de reação o etileno foi removido, e gás nitrogênio foi borbulhado. Em seguida, o monômero de acetato de vinila não reagido foi removido à pressão reduzida para obter uma solução de PVAc em metanol. A isto seguiu-se uma saponificação, que foi realizada a 60°C por adição de 46,5 g de uma solução alcalina (solução de NaOH em

metanol a 10% em massa) a 400 g da solução de PVAc em metanol (contendo 100 g de PVAc) que fora ajustada em uma concentração de 25% em massa pela adição de metanol à solução de PVAc (a razão molar [MR] do álcali para a unidade acetato de vinila no PVAc é igual a 0,20). Depois da adição do álcali, o gel resultante foi pulverizado com um pulverizador, e uma reação de saponificação foi efetuada por um total de uma hora. O álcali remanescente foi neutralizado pela adição de 1.000 g de acetato de metila. Depois de confirmar o término da neutralização com um indicador de fenolftaleína, 1.000 g de metanol foram adicionados ao PVA sólido branco obtido por filtração, e a mistura foi deixada descansar à temperatura ambiente por 3 horas para lavagem. O procedimento de lavagem foi repetido três vezes, e o PVA resultante, depois da remoção centrífuga do componente líquido, foi deixado descansar em uma secadora a 70°C por 2 dias para obter um PVA (PVA-iii). A Tabela 2 mostra as propriedades físicas do PVA-iii. Uma solução agroquímica pulverizável foi preparada da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que PVA-iii foi usado no lugar do PVA-1. A estabilidade da viscosidade e a espalhabilidade da solução agroquímica pulverizável foram avaliadas de acordo com os métodos descritos acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

[Tabela 1]

	Tipo de polímero	Condições de polimerização										
		Acetato de vinila (kg)	Metanol (kg)	Pressão de etileno (kg/cm ²)	Iniciador			Temp (°C)	Tempo (hr)	Taxa de conversão por polimerização (%)	Composto (B)	
					Tipo ¹⁾	Quantidade carregada (ml)	Adição sequencial (ml/hr)				Tipo	Quantidade adicionada (g)
Exemplo 1	PVA-1	106,1	43,9	1,4	AMV	53	168	60	4	20	Ácido sórbico	2,22
Exemplo 2	PVA-2	106,1	43,9	1,4	AMV	53	168	60	4	20	-	-
Exemplo 3	PVA-3	132,4	17,5	6	AMV	293	923	60	2	20	2,4-Difenil-4-metil-1-penteno	13,8
Exemplo 4	PVA-4	76,6	73,3	6,5	AMV	175	552	60	3	20	1,3-Difenil-1-buteno	0,8
Exemplo 5	PVA-5	36,4	112,8	3,5	AMV	3962	887	40	4	30	Ácido sórbico	30,0
Exemplo Comparativo 1	PVA-i	2,4	1,0	-	AIBN	10 ²⁾	-	60	1,4	30	1,3-Difenil-1-buteno	0,1
Exemplo Comparativo 2	PVA-ii	0,59	1,0	-	AIBN	10 ²⁾	-	60	3	50	2,4-Difenil-4-metil-1-penteno	0,1
Exemplo Comparativo 3	PVA-iii	1,36	2,04	0,2	AMV	81,6 (g) ³⁾	-	0	35	60	-	-

[Tabela 1] Continuação

	Condições de saponificação		
	Concentração de PVAc (% em massa)	Quantidade de álcali (MR)	Temp. (°C)
Exemplo 1	25	0,08	40
Exemplo 2	25	0,20	60
Exemplo 3	25	0,08	40
Exemplo 4	35	0,02	40
Exemplo 5	40	0,01	40
Exemplo Comparativo 1	25	0,008	40
Exemplo Comparativo 2	40	0,01	40
Exemplo Comparativo 3	25	0,20	60

1) AMV: 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila), AIBN: 2,2'-azobis(isobutironitrila)

2) Uma solução de AIBN em 10% de metanol

3) Massa de pó de AMV

[Tabela 2]

	PVA(A) modificado com etileno						Composto (B)	
	Tipo	Teor de unidades etileno (% em mol)	Grau de polimerização	Grau de saponificação (% em mol)	Teor de unidades de ligação 1,2-glicol (% em mol)	Teor ¹⁾ (partes em massa)	Tipo	Teor ²⁾ (ppm)
Exemplo 1	PVA-1	3	1500	98,0	1,7	5	Ácido sórbico	20
Exemplo 2	PVA-2	3	1500	99,5	1,7	5	-	-
Exemplo 3	PVA-3	6	1850	98,8	1,6	5	2,4-Difenil-4-metil-1-penteno	105
Exemplo 4	PVA-4	8	500	95,0	1,5	5	1,3-Difenil-1-buteno	67
Exemplo 5	PVA-5	4	350	93,0	1,7	5	Ácido sórbico	630
Exemplo Comparativo 1	PVA-i	0	1700	88,0	1,6	5	1,3-Difenil-1-buteno	40
Exemplo Comparativo 2	PVA-ii	0	500	93,0	1,6	5	2,4-Difenil-4-metil-1-penteno	60
Exemplo Comparativo 3	PVA-iii	3	1500	99,5	1,0	5	-	-

[Tabela 2] Continuação

	Avaliação da solução agroquímica pulverizável	
	Estabilidade da viscosidade	Espalhabilidade
Exemplo 1	A	A
Exemplo 2	B	A
Exemplo 3	A	A
Exemplo 4	A	A
Exemplo 5	A	B
Exemplo Comparativo 1	A	C
Exemplo Comparativo 2	A	C
Exemplo Comparativo 3	C	A

1) Teor de PVA(A) em relação a 100 partes em massa de solução agroquímica pulverizável (partes em massa)

2) Teor de composto (B) em relação à massa total de PVA(A) e composto (B) (ppm em massa)

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[0055] Um agente de espalhamento para agroquímicos da presente invenção contém um PVA(A) específico modificado com etileno, e distingue-se em espalhabilidade. Uma solução agroquímica pulverizável obtida com o uso do agente de espalhamento para agroquímicos apresenta excelente estabilidade da viscosidade mesmo durante armazenamento prolongado. Isto deixa a solução agroquímica pulverizável eficaz para uso como uma solução pulverizável líquida (por exemplo, uma solução pulverizável para folhas, troncos e frutos) na agricultura.

REIVINDICAÇÕES

1. Agente de espalhamento para agroquímicos, caracterizado por compreender um polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) tendo um teor de unidades etileno de 1,0% em mol a 19% em mol, um teor de unidades de ligação 1,2-glicol de 1,2% em mol a 2,0% em mol, um grau médio viscosimétrico de polimerização de 200 a 5.000, e um grau de saponificação de 80% em mol a 99,9% em mol.

2. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A) tem um grau de saponificação de 95% em mol a 99,7% em mol.

3. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por compreender ainda 0,1 ppm a 3.000 ppm de um composto (B) tendo uma ligação dupla conjugada e um peso molecular de 1.000 ou menos.

4. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o composto (B) é (i) um composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada, ou (ii) um composto (B-2) formando uma ligação dupla conjugada com um grupo alifático insaturado e um grupo aromático.

5. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o composto (B) é um composto diênico conjugado.

6. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que o composto (B) tem pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter,

um grupo amino, um grupo dialquilamino, um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, um grupo fenila, e um átomo de halogênio.

7. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto (B) is um composto (B-1) tendo um grupo alifático insaturado com uma ligação dupla conjugada, e o composto (B-1) tem um grupo polar.

8. Agente de espalhamento para agroquímicos de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o grupo polar é um composto tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo carbóxi e sais do mesmo, um grupo hidroxila, um grupo éster, um grupo carbonila, um grupo éter, um grupo amino, um grupo dialquilamino, um grupo imino, um grupo amida, um grupo ciano, um grupo diazo, um grupo nitro, um grupo mercapto, um grupo sulfona, um grupo sulfóxido, um grupo sulfeto, um grupo tiol, um grupo ácido sulfônico e sais do mesmo, um grupo ácido fosfórico e sais do mesmo, e um átomo de halogênio.

9. Solução agroquímica pulverizável, caracterizada por compreender o agente de espalhamento para agroquímicos como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, um componente agroquímico ativo, e água.

10. Solução agroquímica pulverizável de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o teor do componente agroquímico ativo varia de 0,1 parte em massa a 1.000 partes em massa em relação a 100 partes em massa do polímero de álcool vinílico modificado com etileno (A).

11. Solução agroquímica pulverizável de acordo com a

reivindicação 9 ou 10, caracterizada por ter uma razão ($\eta_{1\text{-semana}}/\eta_{\text{inicial}}$) inferior a 5 a 5°C e 12 rpm, em que η_{inicial} é a viscosidade inicial da solução agroquímica pulverizável, e $\eta_{1\text{-semana}}$ é a viscosidade da solução agroquímica pulverizável deixada em repouso por 1 semana.