

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.934

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal da Alemanha,

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES HERBICIDAS À BASE DE IMIDAZOLINONAS"

INVENTORES: Dr. Peter Langelüddeke,
Dr. Jean Kocur,
Dr. Walter Dannigkeit,

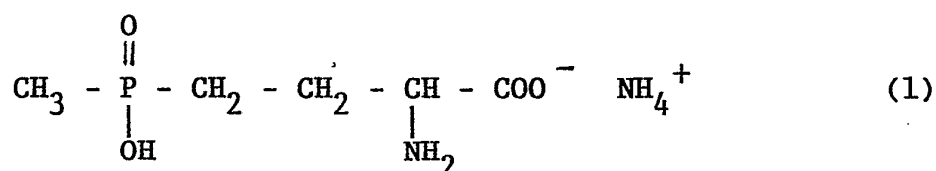
Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

DE, 21 de Novembro de 1989, sob o Nº P 39 38 564.7

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

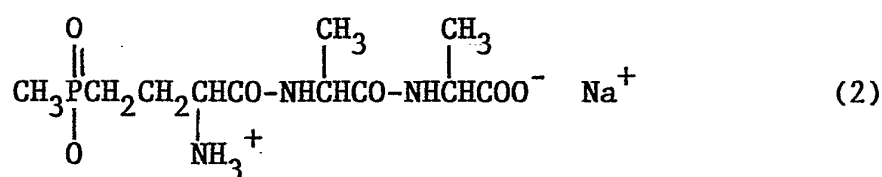
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES HERBICIDAS À BASE DE
IMIDAZOLINONAS"

Sabe-se que a substância activa glufosinato de amónio de fórmula (1)

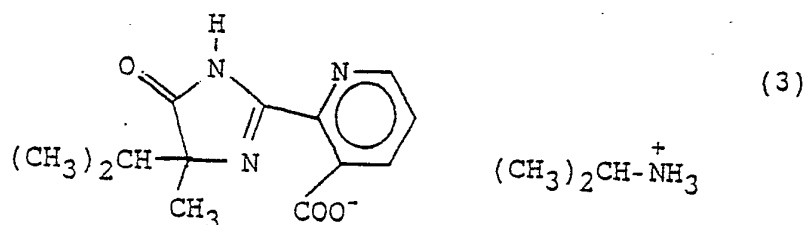


isto é, o sal de amónio da 4-[hidroxi-(metil)-fosfinoíl]-DL-homoalanina, pode ser utilizada como herbicida foliar e que, na realidade, pode ser empregada por exemplo no combate não selectivo de ervas daninhas em pomares e em vinhas, em culturas de plantas tropicais, em horticultura antes da sementeira ou da plantação, antes da sementeira directa de milho ou de soja, assim como em terrenos não cultivados como bermas de estrada, terrenos industriais e linhas de caminhos de ferro (veja-se Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft IX, 431 - 440, 1981). A referida substância activa contém um átomo de carbono assimétrico. A fórmula (1) compreende todos os estéreo-isómeros e as suas misturas, especialmente o racemato e os L-enantiómeros biológica-

mente activos. O racemato é geralmente aplicado em dosagens compreendidas entre 200 e 1 000 gramas por hectares (na forma do produto formulado com 200 gramas de ingrediente activo/litro). O glufosinato de amónio nestas dosagens é activo apenas quando aplicado sobre as partes verdes das plantas. Como no terreno é degradado por acção de microrganismos, ao fim de alguns dias, não tem actividade prolongada no solo. O mesmo é válido também para a substância activa utilizada Bialaphos (sal de sódio da 2-L-amino-4-[hidroxi-(metil)-fosfonoil]-butanoil-alanil-alanina) de fórmula (2)



Sabe-se ainda que a substância activa Imazapyr, que pertence ao grupo químico das imidazolinonas, ou seja, ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nicotínico sob a forma do sal de isopropilamina de fórmula (3)



pode ser utilizada como herbicida total em diversas utilizações (10th International Congr. Plant Protection, 339 e seguintes, 1983). Esta substância activa pode ser aplicada tanto sobre as partes verdes das plantas como por exemplo sobre as folhas ou os caules, como também sobre partes que ficam debaixo do solo, como as raízes ou os rizomas das plantas. Sabe-se ainda que, por um lado actua lentamente, mas que, por outro lado, se decompõe apenas lentamente no solo, de modo que se mantém activo durante longos intervalos de tempo no terreno. Correntemente, utiliza-se em terra não cultivada em dosagens compreendidas entre 250 e 1 000 gramas por hectare. O Imazapyr pode ser apenas utilizado em casos excepcionais em terra de cultura, porque a maior parte das plantas de cultura é atacada mesmo no caso de dosagens pequenas, por exemplo, 125 gramas por hectare.

Substâncias activas do mesmo grupo químico, como, por exemplo,

Imazamethabenz, isto é, 6-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-m,p-tolueno-carboxilato de metilo;

Imazaquin, isto é, ácido 2-[4,5-desidro-4-metil-4-(1-metil-etil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico; ou

Imazethapyr, isto é, ácido (+)-5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imodazolin-2-il)-nicotínico,



têm uma maneira de actuar semelhante, mas podem também ser utilizados em muitas culturas para o combate selectivo de ervas daninhas.

Por causa da solubilidade em água especialmente elevada da substância activa Imazapyr (62 % a 65 % de acordo com as indicações da firma fabricante), existe, especialmente no caso de elevadas quantidades de utilização, o perigo da lavagem da substância activa depois de quedas de chuva intensas e, sobretudo, em terrenos leves com pequena capacidade de absorção.

Sabe-se ainda que a actividade do glufosinato de amónio e igualmente do seu L-enantiómero pode ser nitidamente melhorada por um grande número de substâncias tensio-activas, de preferência por molhantes como poliglicol-éter-sulfatos de alquilo que, de preferência, são utilizadas sob a forma dos seus sais de metais alcalinos ou de amónio e também de magnésio, por exemplo, C₁₂-C₁₄ álcool gordo-diglicol-éter-sulfato de sódio, por exemplo, Genapol LRO [®] [veja-se a memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 048 436 ou da patente de invenção norte-americana US-A-4 400 196 e da patente de invenção europeia EP-A-0 336 151, assim como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988)]. Esta substância é designada, nos Exemplos seguintes, como agente molhante A.



A partir da patente de invenção europeia EP-A-0 252 237, sabe-se que as combinações de glufosinato de amónio e de Imazapyr podem possuir sinergismo mas que as quantidades de utilização empregadas se mantêm dentro do quadro das quantidades acima mencionadas.

Em ensaios posteriores, a requerente descobriu agora surpreendentemente que, por adição de um agente molhante do tipo mencionado, se pode diminuir nitidamente de maneira surpreendente as quantidades de utilização necessárias de Imazapyr para se obter uma actividade suficiente ou dos seus análogos ou de determinadas combinações de glufosinato/Imazapyr ou de combinações de herbicidas análogos, no caso da utilização contra diversas ervas daninhas.

São objecto da presente invenção composições herbicidas com um teor activo

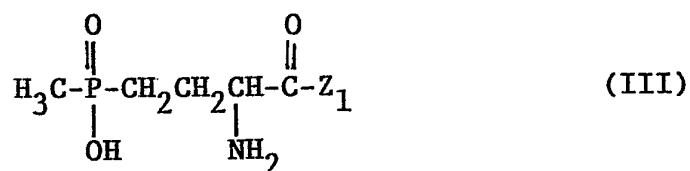
- a) de um ou mais herbicidas de fórmulas gerais (I) e (II) ou os seus sais

nas quais

o símbolo R_1 representa um grupo fenilo, piridilo, quinolinilo, que podem ser todos mono-substituídos ou poli-substituídos por (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogeno-alquilo, (C_1-C_4) -halogeno-alcoxi, um radical de uma das fórmulas gerais $-COOR_3$, $-COO-CHR_3-COOR_3$, $-CHR_3-COO(C_1-C_4)$ -alquilo ou $-CHR_3-COOCHR_3-COOR_3$, em que respectivamente e independentemente uns dos outros, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogênio ou um radical (C_1-C_4) -alquilo ou representa um radical de fórmula geral $-CH_2-S(O)_n-(C_1-C_4)$ -alquilo, em que $n = 0, 1$ ou 2 ; e

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogênio ou um radical de uma das fórmulas $-CONH(C_1-C_4)$ -alquilo, $-OCO(C_1-C_4)$ -alquilo ou $-CO(C_1-C_4)$ -alquilo);

ou de uma combinação de um ou vários compostos de fórmulas gerais (I) ou (II) com um ou vários compostos de fórmula geral (III) ou dos seus sais



na qual

o símbolo Z_1 representa um radical de uma das fórmulas gerais

-OM, $\text{-NHCH(CH}_3\text{)CONHCH(CH}_3\text{)COOM}$ ou
 $\text{-NHCH(CH}_3\text{)CONHCH[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{]COOM}$, em que o símbolo M representa um átomo de hidrogénio ou um catião inorgânico ou orgânico,

numa proporção em peso compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30 dos compostos de fórmulas gerais (I) ou (II) para os compostos de fórmula geral (III);

- b) agentes molhantes aniónicos do grupo dos $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ -álcool gordo-poliglicol-éter-sulfatos sob a forma de sais de metais alcalinos, de amónio ou de metais alcalino-terrosos ou os sais de amónio que são substituídos por grupos alquilo ou hidroxialquilo; e
- c) eventualmente, aditivos inertes correntes.

Têm interesse especial os agentes herbicidas com um teor activo

- a) de um ou mais herbicidas do grupo de Imazapyr, Imazaquin, Imazamethabenz e Imazethapyr, assim como os seus sais ou de uma combinação de um ou mais dos herbicidas escolhidos do grupo constituído por Imazapyr, Imazaquin, Imazamethabenz e Imazethapyr, assim como dos seus sais com um ou mais dos herbicidas do grupo dos glufosinatos, Bialaphos



e dos seus sais, numa proporção em peso compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30, de preferência entre 1 : 3 e 1 : 15;

- b) agentes molhantes aniônicos do grupo dos agentes molhantes aniônicos mencionados antes; e
- c) aditivos inertes.

São preferidos os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção em que o componente a) é um sal de isopropilamônio de Imazapyr ou uma combinação de glufosinato de amônio com sal de isopropilamônio de Imazapyr, numa proporção em peso compreendida entre 10 : 1 e 3 : 1.

São agentes molhantes aniônicos preferidos os sais de sódio de C₁₀-C₁₈-álcool gordo-poliglicol-éter-sulfato.

Os compostos de fórmulas gerais (I) a (III) são conhecidos (veja-se a memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0252237 e a literatura nela citada; veja-se também "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 8ª Edição, 1987). Eles abrangem também todos os estéreoisômeros, inclusive os enantiômeros puros possíveis e as suas misturas.

No caso de o símbolo R₂ representar um átomo de hidrogênio, as duas fórmulas gerais (I) e (II) estão em equilíbrio

tautomérico. Dependendo dos radicais representados pelo símbolo R_2 e dos outros substituintes, pode estar presente, portanto, uma ou a outra das formas (I ou II) ou uma mistura de ambas estas formas (veja-se a memória descritiva da patente de invenção alemã DE-A 3 121 636 e da patente de invenção alemã DE-A 2 833 274).

Os compostos de fórmulas gerais (I), (II) e (III) empregados de acordo com a presente invenção abrangem também os seus sais utilizáveis na agricultura. Como tais, interessam, por exemplo, os sais de metais alcalinos, alcalino-terrosos, de amônio substituído ou não substituído, de fosfônio ou de sulfônio usuais. Como sais de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, interessam em primeiro lugar os sais de sódio, potássio, magnésio ou cálcio.

Os compostos de fórmula geral (III) abrangem ainda também os sais de adição de ácido derivados de ácidos inorgânicos, tais como HCl, HBr, H_2SO_4 ou H_3PO_4 , ou derivados de ácidos orgânicos, tais como ácidos (C_1-C_4) carboxílicos, ácidos acéticos clorados, ácido tartárico ou ácido cítrico.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção podem existir tanto sob a forma de formulações de mistura dos componentes (substância activa + agente molhante), que são depois utilizados da maneira usual diluídos com água, como sob a forma das assim chamadas misturas em tanque, por mistura das substâncias

activas não formuladas ou formuladas separadamente com o agente molhante e diluição conjunta com água. No consumo, pode adicionar-se ainda um outro agente molhante à calda de pulverização antes da aplicação.

Os agentes herbicidas podem ser formulados consoante os diferentes tipos de formulações de acordo com os parâmetros biológicos e/ou parâmetros químico-físicos pretendidos. Como possibilidades de formulação, interessam, por exemplo, pós de pulverização (WP), concentrados emulsionáveis (EC), soluções aquosas (SL), emulsões, soluções pulverizáveis, dispersões à base de óleo ou de água, suspo-emulsões, pós para polvilhação (DP), agente de incrustação, grânulos para o solo ou para disseminação (FG), grânulos dispersáveis em água (WG), formulações de volume ultra-pequeno (ULV), microcápsulas ou ceras.

Estes tipos de formulações individuais são em princípio conhecidos e são descritos, por exemplo, em Winnaker-Küchler, "Chemische Technologie", Vol. 7, C. Hauser Verlag Munique, 4ª Edição, 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker, Nova Iorque, 2ª Edição, 1972 - 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Edição, 1979, G. Goodwin, Ltd., Londres.

São preferidas as formulações com a forma de emulsões, soluções aquosas; soluções pulverizáveis, concentrados emulsionáveis e grânulos dispersáveis em água.

Como aditivos correntes, os agentes de acordo com a presente invenção podem conter aqueles que são vantajosos ou necessários para a preparação dos tipos de formulações especiais.

São preferidos os aditivos usuais para a preparação de soluções aquosas e emulsões, como, por exemplo, água, solventes orgânicos e outros agentes tensio-activos aniônicos e não iônicos.

São exemplos de solventes preferidos os álcoois, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol e 2-butanol. Os agentes tensio-activos preferidos são éteres polialquilenoglicol-mono-alquílicos e polialquilenoglicol-dialquílicos como éter de polipropilenoglicol-monometilo e éter de polipropilenoglicol-menoetilo, agentes tensio-activos que contêm grupos alquilo perfluorados tais como ácidos perfluoro-(C₆-C₁₂)-alquilfosfínicos e -fosfônicos e os seus sais de metais alcalinos, de amônio ou sais de amônio substituídos por grupos alquilo (por exemplo, [®]Fluowet PP, da firma Hoechst AG).

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção contêm em geral 10 % a 95 % em peso dos componentes a) e b) e 5 % a 90 % em peso de aditivos usuais. As soluções aquosas contêm, de preferência, entre 10 % e 40 % em peso, em especial 15 % a 30 % em peso de substância activa dos componentes a), entre 10 % e 40 % em peso, em especial 25 % a 35 % em peso dos

componentes b), entre 30 % e 60 % em peso de água e entre 5 % e 30 % em peso de aditivos correntes, em especial 5 % a 20 % em peso de agentes tensio-activos não iônicos ou de dissolventes.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção possuem um largo espectro de ervas daninhas. São apropriados, por exemplo, para o combate de ervas daninhas anuais e perenes, como, por exemplo, Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata, Pennisetum, Convolvulus, Cirsium, Rumex e outras.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção podem empregar-se no combate selectivo de plantas prejudiciais às culturas, como de palmeiras para óleo, palmeiras de coco, árvore da borracha, citrinos, ananás, algodoeiro, café, cacau, etc., assim como em pomares e vinhas. As combinações de acordo com a presente invenção podem igualmente ser empregadas na preparação dos solos de acordo com o assim chamado processo sem "no till" ou "zero till". Mas podem também ser empregados de maneira não selectiva em caminhos, praças, instalações industriais, etc., para que essas superfícies sejam isentas de crescimento de plantas indesejáveis.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção sem conterem compostos de fórmula geral (III) podem ser empregados especialmente em terras não cultivadas para combater um largo espectro de ervas daninhas anuais e perenes, assim como em culturas de árvore da borracha e palmeiras de óleo; neste caso, a

quantidade de utilização de substância activa de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) pode ser nitidamente reduzida em comparação com os agentes sem os componentes b) de acordo com a presente invenção. O perigo da lavagem da substância activa e, por consequência, o risco de contaminação dos lençóis subterrâneos de água é igualmente reduzido.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção com um teor de composto de fórmula geral (III) podem empregar-se também nas indicações mencionadas em pomares e vinhas, incluindo as culturas de citrinos. Uma vantagem reside no facto de, por adição do agente molhante b), a absorção das substâncias activas de fórmulas gerais (I) ou (II) ser acelerada e serem suficientes dosagens relativamente pequenas das substâncias activas (I), (II) e (III) para se conseguir uma boa actividade. Além disso, melhora-se consideravelmente a resistência à chuva das substâncias activas de fórmula geral (III). Com uma vantagem especial interessante, neste caso, que as dosagens activas utilizadas nas combinações de compostos de fórmula geral (I) e/ou (II) sejam tão pequenas que a sua actividade sobre o terreno é consideravelmente reduzida. Por consequência, a sua utilização não só é possível em culturas sensíveis mas também evita praticamente a contaminação dos lençóis subterrâneos de água.

Mediante a combinação de substâncias activas e de agentes molhantes, de acordo com a presente invenção, é possível

uma redução considerável das quantidades de utilização de substância activa necessárias.

Constitui também um objecto da presente invenção, portanto, um processo para o combate do crescimento indesejado de plantas, caracterizado pelo facto de se empregar a) um ou mais herbicidas de fórmulas gerais mencionadas (I) e/ou (II) ou dos seus sais ou uma combinação de um ou vários compostos de fórmulas gerais (I) e/ou (II) com um ou vários compostos de fórmula geral (III) mencionada ou dos seus sais, em que, na combinação, a proporção em peso de (I) ou (II) para (III) está compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30, de preferência 1 : 3 a 3 : 15, com

- b) um agente molhante aniónico do grupo dos C₁₀-C₁₈-álcool gordo-poliglicol-éter-sulfatos sob a forma dos sais de metais alcalinos, de amónio, de metais alcalino-terrosos ou sais de amónio substituído por alquilo ou por hidroxi-alquilo, que são aplicados sobre as plantas ou sobre a superfície cultivada.

A aplicação pode realizar-se de tal maneira que os componentes são misturados e aplicados em conjunto ou os componentes são aplicados imediatamente um depois do outro sob a forma de formulações apropriadas separadas ou parcialmente separadas.



A quantidade de utilização está compreendida, em geral, entre 10 e 400 gramas por hectare, de preferência entre 25 e 200 gramas por hectare para os compostos de fórmulas gerais (I) e/ou (II) e os seus sais, e entre 50 e 800 gramas por hectare, de preferência entre 200 e 600 gramas por hectare para os compostos de fórmula geral (III) ou os seus sais.

A quantidade de componente b) está compreendida, em geral, entre 500 e 2 500 gramas por hectare, de preferência entre 700 e 1 500 gramas por hectare.

EXEMPLOS

EXEMPLOS DE FORMULAÇÕES

Nos Exemplos seguintes, o agente molhante A significa sal de sódio de C_{12} - C_{14} -álcool gordo-dietilenoglicol-éter-sulfonato (® Genapol LRO, Hoechst AG).

EXEMPLO 1

A uma solução de

- 11,50 gramas de sal de isopropilamônio de Imazapyr em



- 48,25 gramas de água

adicionam-se

- 30 gramas de agente molhante A (a 70 % em água) e
- 10 gramas de éter propilenoglicol-monometílico.

Agita-se a 40° C durante o intervalo de tempo suficiente para se obter uma solução límpida. Depois adiciona-se

- 0,25 grama de Fluowet PP (a 80 % em água) e

agita-se durante um curto intervalo de tempo.

EXEMPLO 2

A uma solução de

- 22,30 gramas de sal de isopropilamônio de Imazapyr em
- 37,45 gramas de água

adicionam-se

- 30 gramas de agente molhante A (a 70 % em água) e
- 10 gramas de isopropanol.

Agita-se durante o intervalo de tempo necessário para se obter uma solução límpida. Em seguida, adiciona-se

- 0,25 grama de Fluowet PP (a 80 % em água)

e agita-se durante um curto intervalo de tempo.

EXEMPLO 3

A uma solução de

- 18,00 gramas de glufosinato de amônio e
- 2,25 gramas de sal de isopropilamônio de Imazapyr em
- 39,50 gramas de água

adicionam-se

- 30,00 gramas de agente molhante A (a 70 % em água) e
- 10,00 gramas de éter propileno-monoglicólico.



Agita-se a 40° C durante o intervalo de tempo suficiente para se obter uma solução límpida. Em seguida, adiciona-se

- 0,25 grama de Fluowet PP (a 80 % em água)

e agita-se durante um curto intervalo de tempo.

EXEMPLO 4

A uma solução de

- 18,00 gramas de glufosinato de amônio e
- 4,50 gramas de sal de isopropilamônio de Imazapyr em
- 37,25 gramas de água

adicionam-se

- 30,00 gramas de agente molhante A (a 70 % em água) e
- 10,00 gramas de éter de propilenoglicol-monometilico, assim como
- 0,25 grama de Fluowet PP (a 80 %)



e agita-se durante o intervalo de tempo necessário para se obter uma solução límpida.

EXEMPLO 5

A uma solução de

- 9,30 gramas de L-glufosinato de amônio e
- 2,30 gramas de sal de isopropilamônio de Imazapyr em
- 48,15 gramas de água

adicionam-se

- 30,00 gramas de agente molhante A (a 70 % em água) e
- 10,00 gramas de éter propilenoglicol-monometílico.

Agita-se a 40° C durante o intervalo de tempo necessário para se obter uma solução límpida. Em seguida, adiciona-se

- 0,25 grama de Fluowet PP (a 80 %)

e agita-se durante um curto intervalo de tempo.



EXEMPLOS DE UTILIZAÇÃO

EXEMPLO 6

Para um ensaio modelo, semeiam-se ervilhas em vasos (diâmetro : 10 centímetros) que foram cheios com uma mistura de argila e de areia; em seguida, colocaram-se os vasos ao ar livre até se terem obtido plantas com três a quatro folhas. Em seguida, trataram-se com Imazapyr sozinho (sob a forma do preparado comercial Arsenal [®] com 250 gramas de a. e./litro; a. e. = equivalente de ácido) ou mistura com o agente molhante A (NM A = [®] Genapol LRO líquido com 290 gramas/litro de "substância activa de lavagem" = WAS, isto é, agente molhante activo). A quantidade de água foi de 300 litros por hectare. Parte dos vasos foi submetida, três a quatro horas depois do tratamento, a uma chuva artificial com cerca de 10 milímetros. A dosagem de agente molhante foi igual a 870 gramas de WAS/hectare. A acção do tratamento está indicada no Quadro 1 seguinte.

QUADRO 1

Agente herbicida e quantidade de utilização ¹⁾	Actividade em % ²⁾			
	sem chuva		com chuva	
	2 WnB	4 WnB	2 WnB	4 WnB
Imazapyr	Variante A		Variante B	
31,25	0	15	0	55
62,5	20	50	20	58
125	30	53	35	70
250	37	72	40	83
Imazapyr + NM A	Variante C		Variante D	
31,25 + 870	30	65	25	60
62,5 + 870	50	83	35	70
125 + 870	55	95	40	85
250 + 870	65	98	58	90
NM A 870	0	0	0	0

- 1) - Quantidade de utilização de Imazapyr em gramas de a. e./hectare.
 - Quantidade de utilização de agente molhante A em g de WAS/ha.
- 2) - Actividade em percentagem (100 = morte completa das plantas, 0 = ausência de acção),
 WnB = semanas depois do tratamento.



Os números indicados no Quadro 1 mostram

1. que a actividade do Imazapyr depois de duas semanas não é ainda muito intensa e depois de quatro semanas, pelo contrário, é consideravelmente mais forte (variante A);
2. que a acção do Imazapyr aumenta depois de uma exposição à chuva (variante B), o que pode esclarecer facilmente; que a substância activa lavada da folha ainda sobre o terreno actua sobre as plantas;
3. que, por adição do agente molhante A (variante C), aumenta consideravelmente a actividade inicial bem assim como a actividade final do Imazapyr;
4. mas que, ao contrário da variante B no tratamento com Imazapyr + agente molhante com exposição à chuva (variante D), a actividade é menor do que no caso da variante C sem chuva, mas, no entanto, nitidamente maior do que no caso da variante B ou, na realidade, da variante A.

Portanto, pode concluir-se que a recepção da substância activa Imazapyr sobre a folha é consideravelmente acelerada pela adição do agente molhante A.



EXEMPLO 7

Num ensaio de campo para combate de erva daninha perene grama (*Agropyron repens*), trataram-se parcelas com a área de 10 metros quadrados com glufosinato de amónio, Imazapyr e agente molhante A, em diferentes dosagens e combinações de acordo com a presente invenção, classificando-se a acção sobre a massa verde visível em comparação com controlos não tratados (veja-se o Quadro 2).

Para avaliar a acção de combinação, utilizou-se a fórmula de Colby

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

na qual o símbolo E representa a actividade esperada (em percentagem) da combinação da substância activa X com a substância activa Y (veja-se Weeds 15, 20 - 22, 1967). Esta actividade esperada é indicada nos tratamentos de combinação antes da actividade efectivamente obtida dentro de parênteses.

No Quadro 2, NMA significa [®] Genapol LRO com 290 gramas/litro de substância activa de lavagem; WAS (dosagem em gramas de WAS/hectare); GLUA significa glufosinato de amónio (dosagem em gramas de ingrediente activo/hectare); e IMZP = Imazapyr (dosagem ingrediente activo/hectare).



Na coluna por baixo de X, indica-se o número dos ensaios, que foram realizados como base de cálculo para a aplicação da fórmula de acordo com Colby.

QUADRO 2

Produtos e Dosagens				X	Actividade em %							
					Semanas depois do tratamento							
GLUA	IMZP	NM A			4	8	12					
1.	200					60	0	0				
2.	200	+	1000			75	10	0				
3.	400					85	25	0				
4.	400	+	1000			92	30	0				
5.	600					95	30	0				
6.	600	+	1000			95	50	0				
7.		25				10	10	0				
8.		25	+	1000		40	30	10				
9.		50				25	45	35				
10.		50	+	1000		45	55	40				
11.	200	+	25		1+7	(64)	70	(10)	20	(0)	0	
12.	200	+	25	+	1000	2+8	(85)	91	(37)	75	(10)	65
13.	400	+	25			3+7	(86,5)	90	(32,5)	40	(0)	10
14.	400	+	25	+	1000	4+8	(95,2)	95	(51)	87	(10)	75
15.	600	+	25			5+7	(95,5)	95	(37)	50	(0)	15
16.	600	+	25	+	1000	6+8	(97)	96	(65)	90	(10)	80
17.	200	+	50			1+9	(70)	72	(45)	50	(35)	40
18.	200	+	50	+	1000	2+10	(86,2)	93	(59,5)	85	(40)	78

QUADRO 2 (continuação)

19.	400	+	50		3+9	(88,7)	96	(58,7)	65	(35)	40
20.	400	+	50	+ 1000	4+10	(95,6)	96	(68,5)	92	(40)	85
21.	600	+	50		5+9	(96,2)	98	(61,5)	72	(35)	45
22.	600	+	50	+ 1000	6+10	(97,2)	99	(77,5)	95	(40)	90

Podem tirar-se as seguintes conclusões a partir destes ensaios :

1. Dosagens de 200 a 600 gramas por hectare de glufosinato de amônio originam uma actividade visível relativamente rápida; em parte, os valores da classificação duas semanas depois do tratamento são ainda mais altos do que os valores indicados no Quadro 2 para quatro semanas depois do tratamento. Por adição do agente molhante, a actividade foi ligeiramente fortalecida; isso pode reconhecer-se também oito semanas depois do tratamento na avaliação do novo desenvolvimento a partir dos órgãos que permaneceram no terreno, os rizomas; quatro semanas depois, o recheio, no entanto, estava completamente regenerado e isso não é actividade de forma nenhuma reconhecível.

2. Os ensaios com 25 ou 50 gramas por hectare de Imazapyr originaram, como era de esperar, apenas uma acção muito pequena que foi fortalecida, no entanto, pela adição do agente molhante.

3. As combinações de glufosinato de amónio + Imazapyr foram, quatro semanas depois do tratamento, semelhantemente activas como o glufosinato de amónio sozinho e apenas ligeiramente melhores. Pôde observar-se uma actividade nitidamente melhor que ultrapassa a actividade a esperar oito semanas depois do tratamento; mas diminuiu de novo doze semanas depois da aplicação.

4. Mas, se à mistura mencionada se adicionar o agente molhante A, os valores da classificação oito e doze semanas são nitidamente melhores e em parte ultrapassam os valores com base na actividade das substâncias individuais a esperar de acordo com a fórmula de Colby. Com a suposição de que a actividade do solo das dosagens relativamente pequenas de Imazapyr é independente do agente molhante, pode supor-se que a recepção do Imazapyr sobre as folhas e a sua translocação para as partes por debaixo do solo foi consideravelmente fortalecida de maneira surpreendente por adição do agente molhante.

EXEMPLO 8

Num pomar de macieiras com três anos de idade, realizaram-se diferentes tratamentos no princípio do ano, no fim de Abril, nas filas de árvores; as ervas daninhas existentes eram, em primeiro lugar, diversas ervas perenes, assim como cardos (*Cirsium arvense*), Gundermann (*Glechoma hederacea*), etc.. Verificou-se a actividade sobre as ervas daninhas e a compatibilidade com as plantas de cultura a intervalos de tempo regulares. As macieiras não foram prejudicadas pela calda de pulverização (veja-se o Quadro 3).

QUADRO 3

Produtos, Dosagens expressas em g de i.a./ha, g.de a.e./ha e g de WAS/ha	Actividade (%)		Prejuízos		
	2*	3*	2*	3*	
Glufosinato de amónio					
Imazapyr					
NM A					
500	125		80	85	prejuízos
500	125	1000	95	98	nítidos
500	50		50	55	ausência de
500	50	1000	90	85	prejuízos

*

= Meses depois do tratamento.



A actividade das combinações com elevada proporção de Imazapyr foi, como era de esperar, muito mais intensa (durante um intervalo de tempo maior, em que a variante com adição de agente molhante ainda é mais activa do que sem o agente molhante. Nos dois tipos de tratamento, observaram-se, depois de 1,5 a 2 meses, nítidos prejuízos sobre os rebentos das árvores que originaram a paralização do crescimento; os sintomas corresponderam aos sintomas normais com Imazapyr, em que a substância activa foi notoriamente absorvida através das raízes. Se se reduzir a quantidade de utilização do Imazapyr, o desenvolvimento das ervas daninhas retrocedeu de tal maneira fortemente que elas deixaram de existir ao fim de dois a três meses depois do tratamento. Neste caso, não se verificaram quaisquer prejuízos. A mesma combinação de herbicidas com a adição de agente molhante originou uma acção essencialmente melhorada sobre as ervas daninhas, que ainda foi suficientemente boa para ser classificada como suficiente depois de três meses. Neste caso, também se não verificaram prejuízos nas árvores.

EXEMPLO 9

Num ensaio de campo em cevada como plantas de ensaio monocotiledóneas, trataram-se parcelas com glufosinato de amónio em combinação com quantidades muito pequenas de Imazapyr com e sem adição de agente molhante A. No momento do tratamento, as



plantas encontravam-se na fase de desenvolvimento dos caules. A quantidade de aplicação de água foi igual a 300 litros por hectare. Uma parte das parcelas foi submetida, durante três horas depois da aplicação, a uma chuva artificial de cerca de 10 milímetros.

No Quadro 4, encontram-se reunidos os resultados sob a forma de classificação de actividade duas semanas depois do tratamento.

QUADRO 4

Produtos, Dosagens expressas em g de i.a./ha, g de a.e./ha e g de WAS/ha			Sem chuva	Com chuva
Glufosinato de amónio	Imazapyr	Agente molhante A		
500	0	0	90	20
500		1000	95	45
0	20		0	0
0	20	1000	0	0
500	20	0	92	50
500	20	1000	95	85

Os resultados mostram que o glufosinato sozinho ou o glufosinato mais o agente molhante foram muito activos e que, no caso de exposição a chuva três horas depois do tratamento, a actividade diminuiu muito fortemente em ambas as variantes, pelo que a lavagem com adição de agente molhante não foi suficientemente manifesta. Em nenhum caso, se verificou a actividade para as condições da prática. O Imazapyr na dose pequena de 20 gramas por hectare ficou sem actividade com ou sem adição do agente molhante. O glufosinato de amónio mais o Imazapyr foi muito activo nas parcelas submetidas à chuva; no entanto, a actividade foi completamente insuficiente.

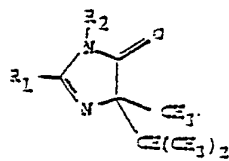
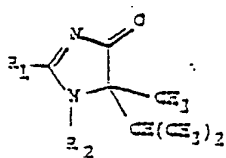
Só no tratamento de acordo com a presente invenção a combinação de glufosinato de amónio com Imazapyr mais agente molhante A foi a actividade tão boa nas parcelas submetidas a chuva que se pode considerar como comportamentos aceitáveis na prática.

Podem atingir-se resultados semelhantes se, em vez do glufosinato de amónio, se utilizar o seu enantiómero L ou também a substância activa Bialaphos. Igualmente, nessas combinações, a substância activa Imazapyr pode ser substituída por outra substância activa do mesmo grupo, por exemplo por Imazamethabenz, Imazaquin ou Imazethapyr.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de agentes herbicidas, caracterizado pelo facto de se misturar:

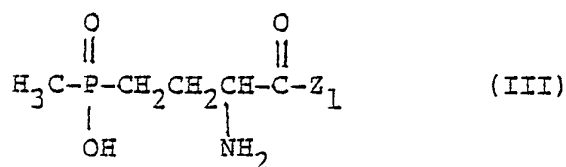
a) um ou vários herbicidas de fórmulas gerais (I) e (II) ou dos seus sais



nas quais:

o símbolo R_1 representa um grupo fenilo, piridilo, quinolinilo que podem ser todos monossubstituídos ou polissubstituídos por (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogenoalquilo ou (C_1-C_4) -halogenoalcoxi, um radical de fórmula geral $-COOR_3$, $-COO-CHR_3-COOR_3$, $-CHR_3-COO(C_1-C_4\text{-alquilo})$ ou $-CHR_3-COOCHR_3-COOR_3$, em que respectivamente e independentemente uns dos outros o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um radical (C_1-C_4) -alquilo ou um radical de fórmula geral $-CH_2-S(O)_n-(C_1-C_4)$ -alquilo, na qual o símbolo n representa um dos números inteiros 0, 1 ou 2 e o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou um radical $-CONH(C_1-C_4\text{-alquilo})$, $-O-CO(C_1-C_4\text{-alquilo})$ ou $-CO(C_1-C_4\text{-alquilo})$,

ou de uma combinação de um ou mais compostos de fórmulas gerais (I) ou (II) com um ou mais compostos de fórmula geral (III) ou os seus sais



na qual:

o símbolo Z_1 representa um radical de fórmula geral $-\text{OM}$, $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOM}$ ou

$-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOM}$, em que o símbolo M representa respectivamente um átomo de hidrogénio ou um catião inorgânico ou orgânico, ... em uma proporção em peso dos compostos de fórmulas gerais (I) e/ou (II) para os compostos de fórmula geral (III) compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30,

b) agentes molhantes aniônicos do grupo dos poliglicol-éter-sulfatos de álcool gordo C_{10} - C_{18} sob a forma dos sais de metais alcalinos, de amónio ou de metais alcalino-terrosos ou dos sais de amónio que são substituídos por grupos alquilo ou hidroxialquilo, e

c) eventualmente aditivos inertes usuais.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se misturar um teor activo de

a) um ou mais herbicidas do grupo formado por sal de isopropilamina de ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nicotínico (Imazapir), ácido 2-[4,5-desidro-4-metil-4-(1-metil-etil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolina-carboxílico (Imazaquin), 6-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-m, p-toluenocarboxilato de metilo (Imazametabenz) e ácido (+)-5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nicotínico (Imazetapir) assim como os seus sais ou de uma combinação de um ou mais dos herbicidas do grupo forma

fo por Imazapir, Imazaquin, Imazametabenz e Imazetapir e pelos seus sais com um ou mais herbicidas do grupo formado pelos sais da 4-[(hidroxi-metil)-fosfinoíl]-DL-homoalanina

(Glufosinato),

sal de sódio da 2-L-amino-4-[(hidroxi-(metil)-fosfinoíl]-butanoíl-alanil-alanina (Bialafos),

e os seus sais em uma proporção em peso compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30, de preferência entre 1 : 3 e 1 : 15,

b) agentes molhantes aniônicos do grupo dos agentes molhantes aniônicos mencionados e

c) aditivos inertes.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de os componentes a) serem sal de isopropilamónio de Imazapir ou uma combinação de Glufosinato de amónio com sal de isopropilamónio de Imazapir em uma proporção em peso compreendida entre 10 : 1 e 3 : 1.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de o componente b) ser um sal de sódio de poliglicol-éter sulfato de álcool gordo $C_{10}-C_{18}$.

5.- Processo para combater o desenvolvimento indesejado de plantas, caracterizado pelo facto de se aplicar sobre

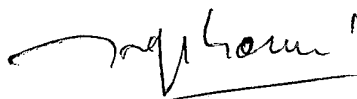
as plantas ou sobre o terreno de cultura

a) um ou mais herbicidas com as referidas fórmulas gerais (I) e (II) ou os seus sais ou uma combinação de um ou vários compostos com as fórmulas gerais (I) ou (II) ou os seus sais com um ou mais compostos com a citada fórmula geral (II) ou os seus sais, em que na combinação a proporção em peso de (I) e/ou (II) para (III) está compreendida entre 1 : 3 e 1 : 30, de preferência entre 1 : 3 e 3 : 15, com

b) um agente molhante aniônico do grupo poliglicol-éter-sulfato de álcool gordo $C_{10}-C_{18}$ sob a forma do sais de metais alcalinos, de amónio, de metais alcalino-terrosos ou de amónio substituído por alquilo ou por hidroxialquilo, estando as quantidades dos compostos de fórmulas gerais (I) ou (II) ou dos seus sais compreendidas entre 10 e 400 g/ha, de preferência entre 25 e 200 g/ha.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de as quantidades de utilização para os compostos de fórmula geral (III) estarem compreendidas entre 50 e 800 g/ha, de preferência entre 200 e 600 g/ha.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo facto de as quantidades de utilização para o componente b) estarem compreendidas entre 500 e 2500 g/ha, de preferência entre 700 e 1500 g/ha.

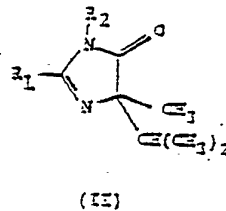
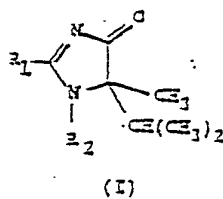


R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES HERBICIDAS À BASE DE IMIDAZOLINONAS"

Preparam-se agentes herbicidas de acordo com a presente invenção mediante mistura de:

- a) herbicidas do grupo das imidazolinonas de fórmulas gerais (I) e (II)



e eventualmente ainda fosfinotrizina ou análogos conhecidos,

- b) poliglicoléter sulfatos de álcoois gordos C₁₀-C₁₈ como agente molhante e

- c) os aditivos usuais.

Estes agentes permitem empregar, com obtenção de uma atividade igual, uma quantidade de utilização de substância activa surpreendentemente menor em comparação com os agentes herbicidas sem o agente molhante b).

© Agente Oficial da Propriedade Industrial