

(11) Número de Publicação: **PT 109118 B**

(51) Classificação Internacional:  
**A01N 47/36** (2006.01) **C07D 213/71** (2006.01)  
**C07D 521/00** (2006.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2016.01.26</b>	(73) Titular(es): <b>SAPEC AGRO, S.A.</b> <b>ALAMEDA DOS OCEANOS, LOTE 1.06.1.1 D, 3º</b> <b>1990-207 PARQUE DAS NAÇÕES</b> PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2017.07.26</b>	(72) Inventor(es): <b>ANTÓNIO MANUEL VASCONCELOS DUARTE</b> PT <b>JOÃO MANUEL EVARISTO DUARTE MARTINS</b> PT
(45) Data e BPI da concessão: <b>2018.02.22</b> <b>41/2018</b>	(74) Mandatário: <b>NATACHA BATISTA</b> <b>ALAMEDA DOS OCEANOS, LOTE 1.06.1.1. 3º, PARQUE DAS</b> <b>NAÇÕES 1990-207 LISBOA</b> PT

(54) Epígrafe: **MISTURA HERBICIDA COMPREENDENDO IODOSSULFURÃO-METILO OU OS SEUS SAIS E FLAZASSULFURÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA MISTURA HERBICIDA COMPREENDENDO IODOSSULFURÃO-METILO OU OS SEUS SAIS E FLAZASSULFURÃO E A UM PROCESSO DE CONTROLO DAS INFESTANTES NAS CULTURAS DO OLIVAL OU DA VINHA.

## RESUMO

### **"MISTURA HERBICIDA COMPREENDENDO IODOSSULFURÃO-METILO OU OS SEUS SAIS E FLAZASSULFURÃO"**

A presente invenção refere-se a uma mistura herbicida compreendendo iodossulfurão-metilo ou os seus sais e flazassulfurão e a um processo de controlo das infestantes nas culturas do olival ou da vinha.

## DESCR I ÃO

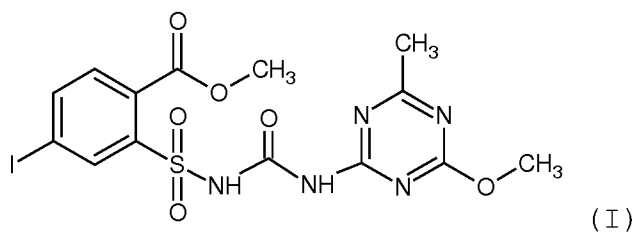
### "MISTURA HERBICIDA COMPREENDENDO IODOSSULFURÃO-METILO OU OS SEUS SAIS E FLAZASSULFURÃO"

#### CAMPO DA INVEN ÃO

A presente invenção refere-se a uma mistura herbicida, compreendendo iodossulfurão-metilo ou os seus sais e flazassulfurão, e à sua utilização na protecção das culturas.

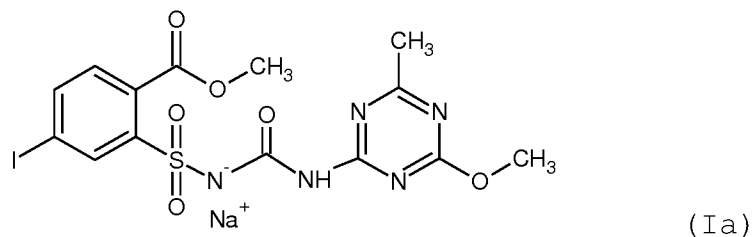
#### ANTECEDENTES DA INVEN ÃO

O composto (I), iodossulfurão-metilo (IUPAC: 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)ureidossulfonil] benzoato de metilo), cuja fórmula estrutural é:



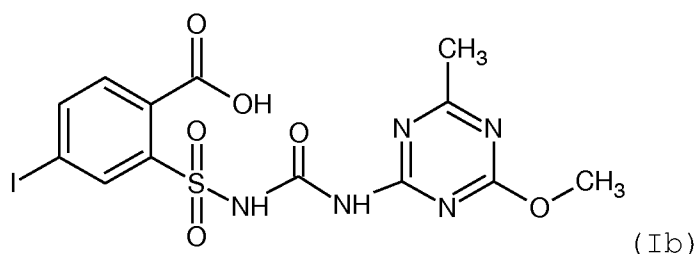
é uma substância herbicida descrita na Patente Europeia EP 057441 .

Utiliza-se preferencialmente o sal de sódio do iodossulfurão-metilo (iodossulfurão-metil-sódio), que tem a fórmula estrutural (Ia):



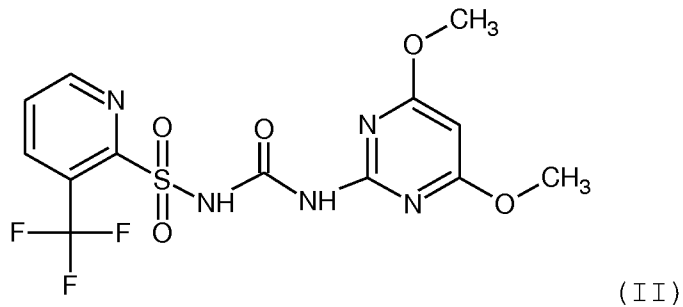
O Iodossulfurão-metil-sódio é uma sulfonilureia que atua inibindo a biossíntese dos aminoácidos essenciais de plantas suscetíveis, através a inibição da enzima acetolactato sintase (ALS).

Neste pedido, a dose da substância ativa iodossulfurão metilo (I) ou do seu sal de sódio (Ia) é expressa, para efeitos do cálculo das proporções entre as substâncias ativas na mistura e para efeitos da quantidade a utilizar por hectare como iodossulfurão (Ib),



tendo em conta que 493,2 g de iodossulfurão correspondem a 507,2 g de iodossulfurão-metilo ou 529,2 g de iodossulfurão-metilo sódio.

O composto (II), Flazassulfurão [IUPAC: (1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(3-trifluorometil-2-piridil sulfonil)ureia], tem a seguinte fórmula estrutural:



O flazassulfurão é também uma sulfonilureia que atua inibindo a biossíntese dos aminoácidos essenciais de plantas suscetíveis, através a inibição da enzima acetolactato sintase (ALS), envolvido na síntese dos aminoácidos leucina, isoleucina e valina. Foi descrito pela primeira vez pela Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. em 19 5 (EP01 43 5).

Existem algumas patentes referentes a formulações de sulfonilureias.

O pedido WO200201771 refere-se a um método de produção de uma formulação sólida contendo uma sulfonilureia ou um seu sal, opcionalmente um outro herbicida e pelo menos um adjuvante, compreendendo os passos de formar uma suspensão em água contendo os formulantes, ajustar o pH dessa suspensão a um valor entre 6,5 e e secar a suspensão para obter a formulação sólida.

O pedido WO200609 156 revela uma suspensão compreendendo uma sulfonilureia ou um seu sal, pelo menos um tensioativo selecionado de entre ésteres de sorbitol de ácidos gordos alcoxilados e ésteres de sorbitano de ácidos gordos alcoxilados e um inerte imiscível com a água.

O pedido WO2007027 63 refere-se a formulações líquidas compreendendo 0,1 a 20 de sulfonilureias, 0 a 40 de outros

agentes ativos que não sulfonilureias, 0,1 a 10 de lignossulfonatos, 0 a 99, de ésteres de ácidos gordos de álcoois em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, e de 0 a 20 de outros formulantes.

O pedido WO2007119435 refere-se à incorporação de um aquil éter fosfato polialcoxilado ou de um seu sal para melhorar a eficácia biológica e redução da dose de sulfonilureia a utilizar.

No entanto, nenhum dos documentos do estado da técnica contém qualquer referência ou sugestão relativa à mistura de iodossulfurão com flazassulfurão.

#### **DESCR I ÃO DETALHADA DA INVEN ÃO**

É prática comum na área da protecção das culturas o desenvolvimento de formulações contendo várias substâncias activas, com finalidades bastante diversas como a gestão de fenómenos de desenvolvimento de biótipos resistentes, o alargamento do espectro de acção biológica, evitar sucessivas aplicações de produtos fitofarmacêuticos, etc. As formulações líquidas são, em geral, preferidas pelos utilizadores, devido à facilidade nas operações de medição, preparação da calda, diluição e pulverização.

Surpreendentemente, verificou-se que aplicando em pós-emergência precoce nas culturas do olival ou da vinha uma mistura de iodossulfurão-metil-sódio e flazassulfurão, se obtiveram resultados de eficácia no controlo das infestantes superiores ao que seria expectável tendo em conta a eficácia observada para cada uma das substâncias activas, o que indica um comportamento sinérgico da mistura em relação a cada uma das substâncias activas.

Entende-se por "aplicação em pós-emergência precoce" a aplicação do herbicida em culturas permanentes após a germinação das infestantes até ao estado de 2 a 3 folhas.

As infestantes a que se refere a presente invenção são, por exemplo:

Amaranthaceae como moncos de perú (*Amaranthus retroflexus* L.), bredo vermelho (*Amaranthus hybridus* L.);

Caryophyllaceae como morugem branca (*Stellaria media* (L.) Will.);

Compositae como avoadinha marfim (*Conyza albida* Sprengel), avoadinha peluda (*Conyza bonariensis* (L.) Cronq), erva vaqueira (*Calendula arvensis* L.), margaça (*Matricaria chamomilla* L.), serralha macia (*Sonchus oleraceus* L.);

Cruciferae como bolsa do pastor (*Capsella bursa-pastoris* L.), grizandra (*Diploaxis cathotica* (L.) DC.), mostarda dos campos (*Sinapis arvensis* L.), saramago (*Raphanus raphanistrum* L.);

Chenopodiaceae como catassol (*Chenopodium album* L.);

Geraniaceae como maria fia (*Erodium malacoides* (L.) L'Her.);

Labiatae como lâmio roxo (*Lamium purpureum* L.);

Leguminosae como luzerna brava (*Medicago lupulina* L.);

Malvaceae como malva (*Malva parviflora* L.), malva silvestre (*Malva silvestris* L.);

Papaveraceae como papoila (*Papaver rhoeas* L.);

Polygonaceae como sempre noiva (*Polygonum aviculare* L.), erva pessegueira (*Polygonum persicaria* L.);

Rubiaceae como amor de hortelão (*Galium aparine* L.);

Gramineae como azevém (*Lolium* spp.), carrapiço (*Setaria verticillata* (L.) P. eouv.), milhã digitada (*Digitaria sanguinalis* (L.) Scop), milhã pé de galo (*Echinochloa crus*

*galli* (L.) P.).

A mistura de acordo com a invenção é particularmente útil no controlo das infestantes avoadinha marfim (*Conyza albida* Sprengel), avoadinha peluda (*Conyza bonariensis* (L.) Cronq) e azevém (*Lolium* spp.).

Um objectivo da presente invenção é proporcionar uma nova mistura sinérgica herbicida, que compreende as substâncias activas iodossulfurão-metilo (I) ou os seus sais e flazassulfurão (II).

Numa forma preferida de realização da invenção, a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura está compreendida no intervalo entre 2:1 e 7:1.

Numa forma mais preferida de realização da invenção, a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura está compreendida no intervalo entre 3:1 e 4:1.

Numa forma ainda mais preferida de realização da invenção, a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura é de 4:1.

A mistura de acordo com a invenção pode ser obtida por mistura no tanque, realizada imediatamente antes da aplicação, de formulações comercialmente disponíveis de ambas as substâncias activas ou, alternativamente, pode ser utilizada uma formulação compreendendo as duas substâncias activas e os adjuvantes habituais, apresentada na forma de grânulos dispersíveis em água (doravante designada neste pedido pela designação internacionalmente adoptada: formulação WG) ou na forma de uma suspensão de partículas em



óleo(doravante designada neste pedido pela designação internacionalmente adoptada: formulação OD).

As formulações WG são preparadas de acordo com procedimentos conhecidos do especialista na técnica, podendo ser obtidas, por exemplo, por um processo de extrusão compreendendo os passos de:

-misturar as substâncias ativas (I) ou (Ia) e (II) e, subsequentemente, moer a mistura num moinho de jacto de ar, até se obter um tamanho de partícula suficientemente fino (cerca de 95 das partículas abaixo de 10 µm);

-adicionar a mistura anterior aos restantes componentes da formulação (dispersantes, molhantes, agentes anti-espuma, desintegrantes, estabilizantes, reguladores de pH e inertes), e misturar num misturador adequado (ex. Misturador Nautamix);

- adicionar água à mistura anterior de modo a formar uma "pasta" homogénea, que é posteriormente alimentada a uma extrusora (por exemplo do tipo "cesto"), em que o material é forçado através de uma tela perfurada (0, mm a 1 mm de diâmetro) devido à ação de lâminas de extrusão;

-alimentar os grânulos húmidos saídos da extrusora a um Esferonizador, no qual uma placa rotativa promove as colisões dos grânulos contra as paredes do equipamento e contra outros grânulos, resultando na sua deformação plástica, proporcionando a formação de esferas, e

-secar o produto resultante com um fluxo de ar quente num secador de leito fluidizado.

As formulações OD são preparadas de acordo com procedimentos conhecidos do especialista na técnica podendo ser obtidas, por exemplo, por um processo de moagem em via húmida compreendendo os passos de:

- adicionar, sob agitação, a um óleo vegetal ou mineral, um conjunto de aditivos (dispersantes, molhantes, estabilizantes, reguladores de pH);
- adicionar à solução obtida no passo anterior as substâncias ativas (I) ou (Ia) e (II), até obter uma dispersão em óleo homogénea;
- bombear a dispersão em óleo resultante do passo anterior através de um moinho de esferas refrigerado de modo a obter uma distribuição granulométrica com  $D_{0.95} \leq \mu\text{m}$ ;
- e,
- adicionar à suspensão anterior um agente estruturante e manter a agitação até obter uma dispersão em óleo homogénea.

De um modo preferido a formulação contendo as substâncias ativas de acordo com a invenção é apresentada na forma de uma formulação OD.

Um outro objectivo da presente invenção é proporcionar um processo de controlo das infestantes nas culturas do olival ou da vinha que compreende aplicar, em pós-emergência precoce, a mistura de de acordo com a invenção diluída numa quantidade suficiente de água (tipicamente 150 a 600 litros por hectare em aplicação terrestre por tractor) de modo a garantir a aplicação homogénea sobre o solo ou as infestantes de 25 a 35g de flazassulfurão e 5 a 12,5 g de iodossulfurão por hectare.

Num modo de realização preferido, o processo de tratamento compreende aplicar 30 g de flazassulfurão e 7,5 a 10 g de iodossulfurão por hectare.

Num modo mais preferido, o processo de tratamento compreende aplicar 30 g de flazassulfurão e 7,5 g de iodossulfurão por hectare.

### **EFICÁCIA BIOLÓGICA**

Uma mistura compreendendo iodossulfurão-metil-sódio e flazassulfurão foi aplicada em pós-emergência precoce na cultura do olival, utilizando uma dose de 30 g/ha de flazassulfurão e 7,5 g/ha de iodossulfurão (na forma de iodossulfurão metil sódio).

Paralelamente foram também aplicadas:

- uma formulação contendo flazassulfurão, em que a dose aplicada foi de 50 g/ha;
- uma formulação contendo iodossulfurão e diflufenicão, em que a dose aplicada foi de 10 g/ha de iodossulfurão (na forma de iodossulfurão metil sódio) e 150 g/ha de diflufenicão.

Os testes foram realizados em Portugal, e foram conduzidos de acordo com as Práticas Experimentais definidas pelo Regulamento 1107/2009 da União Europeia.

Os ensaios foram realizados em blocos casualizados, com 4 repetições, existindo junto de cada área tratada uma faixa não tratada.

Foi feita uma avaliação da eficácia 2 dias após a aplicação da mistura de acordo com a invenção e obtiveram-se os seguintes resultados:

Cultura:Olival Infestante: <i>Conyza</i> spp.	gramas de substância activa/ha	eficácia 2 dias após a aplicação
Iodossulfurão + diflufenicão	10 + 150	39,9
Flazassulfurão	50	29,5
Iodossulfurão + Flazassulfurão	7,5 + 30	5 ,9

Tabela 1. Resultados de eficácia

Pode constatar-se que o valor da eficácia obtido para a mistura é bastante superior ao de qualquer uma das substâncias ativas aplicadas isoladamente, mesmo quando as doses das substâncias ativas aplicadas isoladamente são significativamente mais elevadas do que as doses na mistura.

Para quantificar o efeito sinérgico resultante da associação de substâncias ativas utiliza-se a metodologia descrita por Colby (Colby, S.R., "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide compositions", Weeds 15, pp 20-22, 1967), de acordo a qual se compara a eficácia esperada (EE) para a mistura dos ingredientes ativos

determinada utilizando a fórmula de Colby:

$$EE = x + y - (xy)/100$$

em que:

-EE é a eficácia esperada, em , utilizando a mistura de compostos ativos A e nas concentrações a e b.

-x é a eficácia, em , utilizando o composto ativo A na concentração a;

-y é a eficácia, em , utilizando o composto ativo na concentração b;

com a eficácia observada experimentalmente(E).

Se a eficácia observada (E) exceder a calculada (EE), existe um efeito sinérgico.

Embora os resultados da tabela 1 não permitam utilizar com todo o rigor a fórmula de Colby, uma vez que as doses das substâncias ativas aplicadas individualmente não são as mesmas que as doses na mistura e porque o iodossulfurão não foi ensaiado isoladamente mas misturado com diflufenicão, podemos utilizar a fórmula de Colby para obter uma estimativa da eficácia esperada para a mistura de acordo com a invenção.

Esta estimativa corresponderá a uma aproximação por excesso do valor teórico, uma vez que a dose do flazassulfurão estreme é superior à do flazassulfurão na mistura binária e também porque, ao utilizar uma mistura de iodossulfurão com diflufenicão em vez de iodossulfurão estreme, não só a dose de iodossulfurão é superior à dose na mistura como ainda estamos a considerar que a eficácia do diflufenicão é zero.

Substituindo os valores da tabela 1 na fórmula de Colby obtemos um valor esperado para a eficácia de 57,6 , inferior ao observado experimentalmente (5 ,9 ).

Tendo em conta que os cálculos foram realizados considerando um caso muito desfavorável para a mistura de acordo com a invenção, resulta claro que existe um efeito sinérgico surpreendente decorrente da mistura das duas substâncias ativas.

Setúbal, 30 de Novembro de 2016

**REIVINDICAÇÕES**

1. Mistura herbicida sinérgica caracterizada por compreender um conjunto de substâncias ativas consistindo em iodossulfurão-metilo ou os seus sais e flazassulfurão.
2. Mistura de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura estar compreendida no intervalo entre 2:1 e 7:1.
3. Mistura de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura estar compreendida no intervalo entre 3:1 e 4:1.
4. Mistura de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por a proporção, em massa, entre flazassulfurão e iodossulfurão na mistura ser de 4:1.
5. Processo de controlo das infestantes das culturas do olival ou da vinha caracterizado por compreender um passo de aplicar, em pós-emergência precoce, a mistura de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, de modo a aplicar 25 a 35 g de flazassulfurão e 5 a 12,5 g de iodossulfurão por hectare.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se aplicarem 30 g de flazassulfurão e 7,5 a 10 g de iodossulfurão por hectare.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por se aplicarem 30 g de flazassulfurão e 7,5 g de iodossulfurão por hectare.

Lisboa, 10 de Janeiro de 2018