

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 93.349

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC AGROCHIMIE, francesa, com sede
em 14-20 Rue Pierre Baizet, 69009 Lyon,
França,

EPÍGRAFE: "Novos combinados herbicidas"

INVENTORES: François Darchy,

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

França, 07.03.1989, sob o Nº 89 03207

"Processo para a preparação de novos combinados herbicidas con-
tendo uma composição herbicida sólida comportando N-fosfonome-
tilglicina"

A presente invenção diz respeito a um novo combinado herbicida pronto a utilizar assim como à sua utilização.

Desde há muitos anos que se utilizam herbicidas não selectivos, quer para as aplicações ditas industriais ou dos espaços públicos, estradas, caminhos de ferro e outros, quer para as culturas. Neste último caso, utilizam-se de preferência herbicidas de fraca toxicidade para as culturas com o objectivo particularmente, de reduzir a acção de lavar. O herbicida aplica-se então durante um intervalo de tempo em que não é susceptível de causar danos substanciais à cultura, por exemplo pouco antes ou pouco depois da colheita.

Entre os herbicidas largamente desenvolvidos, encontram-se os descritos nas patentes de invenção norte-americana Nº 3 799 758 e francesa Nº 2129327 que são os derivados da N-(fosfonometil)-glicina (igualmente denominada glifosato).

Ainda que estas patentes de invenção descrevam um grande número de derivados compreendendo o próprio ácido, só o sal de isopropilamónio deu lugar a numerosas utilizações, abundantes e comerciais.

Há por outro lado uma necessidade que se vem tornando cada vez mais premente em relação à protecção do meio ambiente, que é a de eliminar a poluição causada pelas embalagens de pesticidas. Com efeito, quando os agricultores utilizam um recipiente contendo um pesticida, este recipiente nunca é

em geral completamente esvaziado e é muito frequente que os agricultores deixem estes recipientes vazios ao abandono. Estes recipientes abandonados contendo ainda pesticida constituem um risco de poluição quer para as pessoas, os animais, o meio ambiente, as águas e outros.

Ainda que a N-(fosfonometil)-glicina e os seus derivados sejam considerados como pouco tóxicos, não restam dúvidas que constituem factores de poluição, sobretudo quando são manipulados com uma certa negligência como a que é infelizmente muito frequente na prática.

Um objectivo da presente invenção é reduzir os factores de poluição referidos antes.

É igualmente desejável reduzir os riscos de poluição ligados à manipulação de pesticidas eliminando o contacto directo destes pesticidas com as pessoas que os manipulam, tanto os fabricantes como os transportadores e os agricultores.

É igualmente desejável eliminar, na medida do possível, os recipientes contendo directamente os produtos pesticidas sem que para isso se aumente o contacto directo dos pesticidas com as pessoas que os manipulam.

Para resolver estes problemas, propôs-se os plásticos (ou polímeros) hidrossolúveis, quer dizer solúveis em água.

O glifosato de isopropilamónio sendo muito solúvel em água, poderia, por isso mesmo parecer muito apropriado para a utilização com plásticos hidrossolúveis. Contudo, na prática, apareceram dificuldades ligadas ao facto deste sal ser mal cristalizável e de nunca ser portanto utilizável directamente como pó destinado a encher saquinhos de plástico. É evidente que a formulação habitual deste sal, que é uma solução aquosa

de glifosato de isopropilamónio, é ainda menos apropriada para ser utilizada em saquinhos hidrossolúveis, uma vez que ela dissolveria imediatamente os referidos saquinhos antes de qualquer utilização.

Um objectivo da presente invenção é o de resolver os problemas referidos antes.

Um outro objectivo da presente invenção consiste em fornecer herbicidas limpos em relação ao meio ambiente.

Um outro objectivo da presente invenção é fornecer herbicidas totais e/ou não selectivos pronto a utilizar. Um outro objectivo da presente invenção é fornecer herbicidas totais sob uma forma manipulável comodamente e com segurança pelos utilizadores.

Um outro objectivo da presente invenção é fornecer combinados herbicidas constituídos por sacos ou saquinhos hidrossolúveis contendo uma composição pesticida fácil de realizar e fácil de utilizar para o enchimento dos referidos saquinhos.

Um outro objectivo da presente invenção é fornecer combinados facilmente hidrodispersáveis em que o ingrediente activo herbicida é fácil e directamente misturável com outros ingredientes habituais para constituir a composição com que se deve encher os sacos. Este problema é, com efeito, particularmente agudo com o glifosato - sal de isopropilamónio que é solúvel em água e, por conseguinte, muito hidrófilo, enquanto muitos outros herbicidas são dificilmente compatíveis com ele em virtude, particularmente, da sua fraca solubilidade em água. Ora, verificou-se que é bastante desejável associar diversos ingredientes activos ao glifosato com o objectivo,

particularmente, de acelerar a sua velocidade de acção e/ou de alargar o seu espectro de actividade e/ou de aumentar a sua remanescência (persistência da acção no tempo). A ausência de compatibilidade traduz-se pela formação de misturas pastosas não manipuláveis nas condições habituais de manipulação.

Um objectivo da presente invenção é portanto permitir associar o glifosato a diversos ingredientes activos herbicidas.

Outros objectivos e vantagens da presente invenção aparecerão ainda durante a descrição que se segue.

A presente invenção diz por conseguinte respeito a um combinado herbicida pronto a utilizar compreendendo um saco (ou saquinho) constituído por um polímero, sólido no estado seco e hidrossolúvel, sendo o referido combinado caracterizado pelo facto de o referido saco ser fechado e conter uma composição herbicida que compreende N-fosfonometilglicina ou um dos seus sais de sódio ou de potássio, estando a referida composição sob a forma de pó molhável (sólido).

A N-fosfonometilglicina (ou glifosato) é um triácido.

Salvo indicação expressa em contrário, as percentagens mencionadas na presente descrição da invenção são percentagens em peso.

Os sacos utilizados na presente invenção têm geralmente uma capacidade que lhes permite conter entre 0,1 kg e 10 kg de composição herbicida, de preferência entre 0,5 kg e 5 kg. De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, os sacos são completamente cheios com as composições herbicidas utilizadas.

As paredes dos sacos utilizados na presente invenção são sólidas como já se referiu, mas são com vantagem flexíveis. Têm uma espessura geralmente compreendida entre 20 e 100 micra, de preferência entre 30 e 60 micra. Estes sacos possuem geralmente uma orla fechada por soldadura.

Os polímeros hidrossolúveis que podem constituir os sacos utilizados na presente invenção são compostos já conhecidos. Como polímeros hidrossolúveis podem citar-se principalmente os polímeros de álcool vinílico, particularmente quando são plastificados com polióis. Outros polímeros podem também ser eventualmente utilizados desde que sejam sólidos estado seco e solúveis em água, por exemplo a metilcelulose ou copolímeros de óxido de etileno, os polímeros da vinil-pirrolidona, ou de acetato de vinilo, a gelatina, a carboximetil-celulose, a dextrina, a hidroximetil-celulose, a metil-celulose, associados a polióis, tais como o etileno-glicol, o propilenoglicol, o glicerol e o sorbitol. Em geral, os combinados de acordo com a presente invenção apresentam uma certa fragilidade que torna preferível introduzir os referidos combinados em recipientes externos menos frágeis. Estes recipientes podem ser de materiais baratos como o cartão ou o alumínio devido aos apertos moderados a que são submetidos. A presença deste recipiente externo não constitui um factor de poluição na medida em que este recipiente não contém directamente pesticidas e que não é poluente se for descartado.

As composições herbicidas sólidas que enchem os sacos de acordo com a presente invenção podem conter igualmente qualquer espécie de outros ingredientes tais como, por exemplo, colóides protectores, adesivos, espessantes, agentes tixotró-

picos, agentes de penetração, estabilizantes, sequestrantes, etc., assim como outros ingredientes activos conhecidos com propriedades pesticidas (particularmente insecticidas, fungicidas ou herbicidas) ou com propriedades reguladoras do crescimento das plantas. Mais geralmente, os compostos utilizados na presente invenção podem ser associados a qualquer aditivo sólido ou líquido correspondendo às técnicas habituais da formulação. Composições comportando entre 0,1 e 70% de sal de amónio (NH_4^+), particularmente o sulfato, e de preferência entre 10 e 30%, são particularmente vantajosas.

Como ingredientes herbicidas que se podem misturar com derivados do glifosato nos sacos dos combinados de acordo com a presente invenção, pode-se citar o acifluorofen, o aclonifen, o bifenox, o diflufenican, o asulam, as triazinas (particularmente a simazina e a atrazina), o diuron e o oxadiazon, os herbicidas de tipos hormona ou fenoxi, particularmente o 2,4-D, -/ 2,4-DB /MCP, os hidroxibenzonitrilos (particularmente o bromoxinil e o ioxinil), as imidazolinonas (particularmente o imazaquin e o imazapur), as sulfonilureias (particularmente o clorsulfuron e o metsulfuron). Os nomes anteriormente descritos são nomes normalizados para designar os herbicidas.

Estes herbicidas são quase sempre utilizados à razão de 1 a 400 partes em peso para 100 partes de glifosato ou de equivalente de glifosato. Utilizando o termo equivalente de glifosato estabelece-se assim o cálculo das partes como se todos os derivados do glifosato estivessem sob a forma de N-fosfonometilglicina.

Mais precisamente, quando se utilizam ingredientes activos herbicidas distintos do glifosato e misturados com o

glifosato as seguintes proporções são geralmente utilizadas pela relação ponderal rp:

glifosato ou equivalente de glifosato (rp é igual a $\frac{\text{glifosato ou equivalente de glifosato}}{\text{outro herbicida}}$)		
glifosato + acifluorfen :	$\frac{4}{100}$	rp $\frac{9}{100}$
glifosato + diuron ou oxadiazon:	2	rp 4
glifosato + aclonifen :	$\frac{1}{3}$	rp $\frac{10}{3}$
glifosato + bifenox	$\frac{1}{3}$	rp 1
glifosato + diflufenican	2	rp 20
glifosato + asulam :	$\frac{1}{4}$	rp 1
glifosato + fenoxi :	$\frac{2}{3}$	rp 4
glifosato + hidroxibenzonitrilo :	1	rp 10
glifosato + triazina :	$\frac{1}{3}$	rp 1
glifosato + imidazolinona	$\frac{1}{100}$	rp 4
glifosato + sulfonilureia	$\frac{100}{6}$	rp 100

De um modo geral, as composições herbicidas utilizadas na presente invenção contêm habitualmente entre 0,05 e 95% aproximadamente de um ou vários ingredientes activos herbicidas, entre 1% e 95% aproximadamente de um ou vários suportes

sólidos e eventualmente entre 0,1 e 50% aproximadamente de um ou vários agentes tensioactivos.

De acordo com o que já foi dito os ingredientes activos herbicidas utilizados na presente invenção estão geralmente associados a suportes e eventualmente a agentes tensioactivos.

Pelo termo "suporte", na presente memória descritiva, designa-se um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, com o qual se associa o ingrediente activo para facilitar a sua aplicação sobre a planta ou sobre o solo. Este suporte é, por conseguinte, geralmente inerte e deve ser aceitável em agricultura, particularmente sobre a planta tratada. O suporte é de preferência sólido (argilas, silicatos naturais ou sintéticos, sílica, resinas, ceras, adubos sólidos, etc.).

O agente tensioactivo pode ser um agente emulsionante, dispersante ou molhante do tipo iónico ou não iónico ou uma mistura de tais agentes tensioactivos. Pode-se citar por exemplo sais de ácidos poliacrílicos, sais de ácidos ligno-sulfónicos, sais de ácidos fenolsulfónicos ou naftaleno-sulfónicos, policondensados de óxido de etileno com álcoois gordos ou com ácidos gordos ou com aminas gordas, fenóis substituídos (particularmente alquilfenóis ou arilfenóis), sais de ésteres de ácidos sulfosuccínicos, derivados da taurina (particularmente alquiltauratos/, ésteres fosfóricos de álcoois ou de fenóis polioxietilados, ésteres de ácidos gordos e de polióis, derivados com função sulfato, sulfonato e fosfato dos compostos anteriores. A presença de pelo menos um agente tensioactivo é geralmente indispensável quando o suporte

inerte não é ou é pouco solúvel em água e o agente final vector da aplicação do herbicida para o agricultor for a água.

Os pós molháveis (ou pó para pulverizar) são habitualmente preparados de modo a conterem entre 10 e 80% de ingrediente activo e contêm habitualmente, além do suporte sólido, entre 0 e 5% de um agente molhante, entre 3 e 10% de um agente dispersante e, quando necessário, entre 0 e 80% de um ou vários estabilizantes e/ou outros activos, como agentes de penetração, sais orgânicos ou inorgânicos, de preferência o sulfato de amónio, adesivos, ou agentes antiaglomerantes, corantes, etc.

A título de exemplo, dá-se a seguir por um lado exemplos de diversas composições de pós molháveis utilizáveis nos combinados de acordo com a presente invenção e por, outro lado, exemplos de realização e de utilização de combinados de acordo com a presente invenção a partir das referidas composições. Nestes exemplos o ingrediente activo é a N-(fosfonometil)-glicina ou um dos seus sais de sódio ou de potássio.

EXEMPLO 1:

- ingrediente activo	50%
- lignosulfonato de cálcio (desfloculante)	5%
- isopropilnaftaleno-sulfonato (agente molhante aniónico)	1%
- sílica antiaglomerante	5%
- caulino (carga)	39%

EXEMPLO 2:

A seguir dá-se um outro exemplo de pó molhável a 25%:

- ingrediente activo	25%
- amina alifática (C ₁₀ a C ₁₈) polietoxilada	10%
- álcool alifático (C ₈ a C ₁₈) polietoxilado	10%
- sílica antiaglomerante	25%
- caulino	30%

EXEMPLO 3:

A seguir dá-se um outro exemplo de pó molhável:

- ingrediente activo	25%
- amina alifática (C ₁₀ -C ₁₈) polietoxilada	10%
- álcool alifático (C ₈ -C ₁₈) polietoxilado	10%
- sulfato de amónio	20%
- sílica antiaglomerante	25%
- caulino	10%

Para se obter estes pós molháveis, mistura-se intimamente o ingrediente ou os ingredientes activos em misturadores apropriados com as substâncias adicionais eventualmente impregnadas sobre uma carga porosa e tritura-se com moinhas ou outros trituradores apropriados.

EXEMPLO 4:

- glifosato (ácido)	: 25%
- amina (C ₁₀ a C ₁₈) polietoxilada	: 10%
- álcool (C ₈ a C ₁₈) polietoxilado	: 10%
- (NH ₄) ₂ SO ₄	: 30%
- sílica antiaglomerante	: 25%

EXEMPLO 5:

- glifosato (ácido)	: 20%
- acifluorfen (ácido)	: 9%
- álcool (C ₈ a C ₁₈) polietoxilado	: 12%
- (NH ₄) ₂ SO ₄	: 35%
- sílica antiaglomerante	: 19%
- Na ₂ CO ₃	: 5%

EXEMPLO 6:

- glifosato (sal de Na)	: 25%
- oxadiazon	: 25%
- lignosulfonato de cálcio (dispersante)	: 5%
- isopropilnaftaleno-sulfonato de sódio (molhante)	: 1%
- sílica antiaglomerante	: 5%
- caulino	: 39%

EXEMPLO 7:

- glifosato (sal de Na)	: 10%
- aclonifen	: 20%
- álcool (C ₈ -C ₁₈) polietoxilado	: 10%
- (NH ₄) ₂ SO ₄	: 25%
- lignosulfonato de cálcio (dispersante)	: 5%
- sílica antiaglomerante	: 20%
- caulino	: 10%

EXEMPLO 8:

Para determinar a capacidade de escoamento do pó, propriedade necessária ao seu acondicionamento nos saquinhos hidrossolúveis, efectuou-se o seguinte teste:

Em um funil cujo diâmetro inferior é de 2,5 cm, despeja-se, tapando o orifício de escoamento, uma quantidade de 100 g de pó tal como descrito nos exemplos anteriores. Deixa-se em seguida escoar o pó e mede-se o tempo necessário para a passagem de 100 g.

No caso de pó fluente, quer dizer com boa capacidade de escoamento, este tempo deve ser inferior a 10 segundos.

Este ensaio foi aplicado às fórmulas descritas nos exemplos 4 a 7, os resultados são os seguintes:

Ex 4 :	5 segundos
5 :	6 segundos
6 :	5,5 segundos
7 :	7 segundos

Este ensaio foi igualmente aplicado a uma fórmula sólida preparada derivada do exemplo 4 mas substituindo o glicosato sob a forma ácida pelo seu sal de isopropilamônio, neste caso, o composto cola-se à parede do funil e tapa rapidamente o orifício de escoamento : isto mostra a inaptidão desta formulação de glicosato para ser acondicionada em saquinhos hidrossolúveis.

EXEMPLO 9:

Coloca-se um quilograma da composição (pó molhável) do exemplo 1 em um saco de capacidade correspondente de modo a encher este saco. Este saco de álcool polivinílico (plastificado com um poliol) tinha inicialmente uma forma rectangular e estava fechado em três lados. A mistura dos diferentes constituintes da composição já se tinha realizado muito facilmente em virtude da natureza destes constituintes; por seu lado, o enchimento com a composição herbicida no saco efectua-se muito facilmente e sem dificuldade em virtude, igualmente, da natureza dos seus constituintes. Fecha-se então o saco mediante soldadura do último lado.

Lança-se este saco completamente cheio, que constitui um combinado de acordo com a presente invenção, em 100 litros de água sob agitação vigorosa. A película do polímero desaparece ao cabo de dez minutos e a composição herbicida dispersa-se totalmente e de maneira homogênea na massa de água que está deste modo pronta para a sua utilização em um pulverizador (sem rolhagem).

EXEMPLO 10:

Repete-se o processo descrito no exemplo 9 mas subs-

tituindo sucessivamente a composição herbicida por cada uma das composições herbicidas dos exemplos 2 e 3. São obtidos resultados igualmente bons.

EXEMPLO 11

Enche-se a cuba de um pulverizador com uma capacidade total de 600 litros com 300 litros de água. Lança-se, em seguida, 3 sacos contendo 4 kg de herbicidas correspondente à composição do exemplo 4. A película de polímero desaparece completamente após 2 minutos e o pó começa a dispersar-se na água. Completa-se, em seguida, a cuba com 300 litros de água e põe-se a bomba de agitação em funcionamento durante 2 minutos para terminar a dispersão do composto na cuba. Pulveriza-se, em seguida a calda sobre 3 ha de cultura sem obturação de tubos.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de um combinado herbicida pronto a utilizar, caracterizado pelo facto de se preparar previamente uma composição herbicida sólida mediante mistura de uma quantidade eficaz compreendida entre 0,05 e 95% aproximadamente de N-fosfonometilglicina ou um dos seus sais de sódio ou de potássio e de se introduzir a composição obtida em um saco constituído por um polímero, sólido e flexível no estado seco e hidrossolúvel, após o que se fecha o referido saco.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracte-

4.

rizado pelo facto de se obter a composição herbicida mediante mistura de:

- A) N-fosfometilglicina ou um dos seus sais de sódio ou de potássio e

- B) um herbicida escolhido no grupo constituído pelo acifluorfen, o aclonifen, o bifenox, o diflufenican, o asulam, as triazinas (particularmente a simazina e a atrazina), o diuron e o oxadiazon, os herbicidas de tipos hormona ou fenoxi, particularmente o 2,4-D, / 2,4-DB, /MCP, os hidroxibenzonitri-
los (particularmente o bromoxinil e ioxinil), as imidazolinonas (particularmente o imazaquin e imazapur), as sulfonilureias (particularmente o clorosulfuron e o metsulfuron).

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de se escolher o herbicida fenoxi entre o 2,4-D ou o 2,4-DB ou MCP; de se escolher o hidroxibenzonitrilo entre o bromoxinil e o ioxinil; de se escolher a imidazolinona entre o imazaquin e o imazapur; e de se escolher a sulfonilureia entre o clorosulfon ou o metsulfon).

4.- Processo de acordo com uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo facto de se utilizar o herbicida B à ração de 1 a 400 partes em peso por 100 partes de glifosato ou de equivalente de glifosato.

...



5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se escolher a relação ponderal $rp = \text{herbicida A} / \text{herbicida B}$ em uma ou outra das seguintes desigualdades:

glifosato + acifluorfen	$\frac{4}{100}$	rp	$\frac{9}{100}$
glifosato + diuran ou oxadiazon:	2	rp	4
glifosato + aclonifen:	$\frac{1}{3}$	rp	$\frac{10}{3}$
glifosato + bifenox	$\frac{1}{3}$	rp	1
glifosato + diflufenican	2	rp	20
glifosato + asulam:	$\frac{1}{4}$	rp	1
glifosato + fenoxi:	$\frac{2}{3}$	rp	4
glifosato + hidroxibenzonitrilo:	1	rp	10
glifosato + triazina:	$\frac{1}{3}$	rp	1
glifosato + imidazolinona	1	rp	4
glifosato + sulfonilureia:	$\frac{100}{6}$	rp	100

ou vários ingredientes activos herbicidas, com entre 1% e 95% aproximadamente de um ou vários suportes sólidos e eventualmente entre 0,1 e 50% aproximadamente de um ou vários agentes tensoactivos, para se obter a composição sob a forma de um pó mo-



lhável e de se introduzir a composição obtida em um saco constituído por um polímero, sólido e flexível no estado seco e hidrossolúvel, após o que se fecha o referido saco.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a composição compreender entre 0,1 e 70% do sal de amónio, de preferência o sulfato.

7.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 7, caracterizado pelo facto de o ingrediente activo herbicida ser a N-fosfonometilglicina.

8.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de as composições contidas nos sacos hidrossolúveis de acordo com a presente invenção conterem acifluorofen ou simazina ou diuron ou oxadiazon.

9.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de o polímero do saco ser flexível no estado seco.

10.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de o polímero ser álcool polivinílico.

...

4.

11.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de as paredes do saco utilizado na presente invenção terem uma espessura compreendida entre 20 e 100 micra, de preferência entre 30 e 60 micra e pelo facto de estes sacos terem pelo menos uma orla fechada mediante soldadura.

12.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de se introduzirem os combina dos em recipientes externos de cartão ou alumínio.

13.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de se incluir entre 0,1 e 10 Kg de composição herbicida.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 13, carac terizado pelo facto de se incluir entre 0,5 e 5 Kg de composi- ção herbicida,

Agente Oficial da Propriedade Industrial

