

Memória descritiva referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London, SW1P 3JF, Inglaterra, (inventor: Tharwat Fovad Taddos, residente na Inglaterra), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS CONTENDO COMO INGREDIENTE ACTIVO UM SAL BIQUARTENÁRIO DE BIPIRIDÍLIO".

Memória descritiva

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de composições herbicidas que compreendem uma emulsão múltipla que contém um sal biquaternário de bupiridílio como ingrediente activo.

As memórias das Patentes Britânicas Nos. 785.732, 813.531 e 813.532 descrevem vários sais biquaternários de bupiridílio herbicidas. Alguns destes compostos são muito utilizados na agricultura, e são fabricados para venda na forma de soluções aquosas concentradas. Quando são necessárias para utilização, estas soluções concentradas são diluídas com água para formar uma solução que é depois aspergida sobre plantas não desejadas. Quando utilizadas com o devido cuidado, e de acordo com procedimentos recomendados, as soluções aquosas concentradas não apresentam nenhum risco. No entanto, podem surgir perigos se não se seguirem as práticas de manipulação recomendadas. Assim, pode suceder que um operador possa decantar uma certa quantidade do concentrado num recipiente doméstico, por exemplo uma garrafa de uma bebida, para uso ulterior no seu próprio jardim de casa. O perigo associado a esta prática, evidentemente, é que uma criança ou um adulto não cauteloso com acesso à garrafa

pode engolir parte do conteúdo, com a possibilidade de sofrer consequências graves.

Foram propostos diversos processos para diminuir a probabilidade de se engerirem por acidente soluções concentradas de sais biquaternários de bupiridílio nas circunstâncias descritas acima. Estes processos incluem a mistura de um odorante no concentrado como prevenção (cf. Patentes RU 1.406.881 e 1.570.981) e a adição de um agente gelante (cf. Patente RU 1.395.502). Outra solução foi incluir no concentrado um emético, para que o concentrado seja vomitado pouco depois de ingerido (cf. Patente RU 1.507.407). Além de processos para a preparação de herbicidas de bupiridílio de maneira a diminuir a probabilidade de ingestão ocasional, foram sugeridos vários processos para a preparação de herbicidas de bupiridílio para melhorar a sua adequação para aplicações particulares. Assim, foi proposto preparar uma solução aquosa de paraquat como emulsão invertida em óleo (cf. Patente EU 4.115.098) a fim de diminuir o desvio e a evaporação das gotículas de aspersão quando se aplica o paraquat como herbicida.

Concebeu-se agora um processo para a preparação de sais biquaternários de bupiridílio herbicidas na forma de uma emulsão múltipla, pelo qual a solução aquosa concentrada do sal biquaternário herbicida é emulsionada num óleo por meio de agitação com um emulsionante apropriado, para dar uma emulsão (a "primeira emulsão") na qual gotículas da solução estão dispersas numa fase de óleo contínua. A primeira emulsão é depois ela própria dispersa por meio de agitação numa solução aquosa que contém um segundo emulsionante para dar uma emulsão múltipla (a "segunda emulsão") que compreende gotas da primeira emulsão dispersas numa fase aquosa contínua. As gotas da primeira emulsão contêm elas próprias gotículas da solução aquosa concentrada do sal de bupiridílio herbicida. O óleo que rodeia estas gotículas de solução aquosa de sal de bupiridílio actua como barreira e impede o sal de bupiridílio de sair para a fase aquosa contínua. Preferivelmente, a fase aquosa contínua contém um soluto para manter equilíbrio osmótico entre esta fase e a solução aquosa de sal de bupiridílio. Quando é necessária para utilização como herbi-



cida, a emulsão múltipla é diluída e agitada com água. A emulsão desmembra-se em seguida e liberta o sal biquaternário de bupiridílio herbicida na solução de aspersão aquosa, ou, quando a solução de aspersão é aplicada a ervas daninhas, a emulsão desmembra-se ou evapora-se sobre a superfície das ervas daninhas para libertar o herbicida de bupiridílio. No entanto, se se engolir por inadvertência uma quantidade da preparação de emulsão múltipla concentrada, devido, por exemplo, à transferência do concentrado para uma garrafa de bebida, conforme se mencionou acima, o volume de fluído no tracto gastrointestinal e o diferencial osmótico entre este fluído e a solução do sal biquaternário de bupiridílio herbicida são insuficientes em combinação para desfazer a emulsão múltipla em medida substancial. Por conseguinte, o sal biquaternário de bupiridílio mantém-se contido substancialmente nas gotas da emulsão, que passa ao longo do tracto gastrointestinal com uma diminuição substancial da quantidade do sal biquaternário de bupiridílio absorvida através da parede do intestino ou na corrente sanguínea, em comparação com a absorção feita em consequência de engolir uma solução aquosa de um sal biquaternário de bupiridílio.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se, portanto, um processo para a preparação de uma emulsão herbicida que contém 75 gramas por litro ou mais de um sal de um catião biquaternário de bupiridílio herbicida como ingrediente activo, processo que compreende, como primeiro passo, a agitação de uma solução aquosa de um sal biquaternário de bupiridílio herbicida com um óleo e um primeiro emulsificante que tem baixo valor HLB, para se obter uma primeira emulsão que compreende gotículas de solução de sal biquaternário de bupiridílio herbicida dispersas numa fase de óleo contínua, e, como segundo passo, a agitação da primeira emulsão com água e um segundo emulsificante que tem um alto valor HLB, para se obter uma segunda emulsão que compreende gotas da primeira emulsão dispersas numa fase aquosa contínua. Baixo valor HLB significa um valor de aproximadamente 8 ou menos.

Preferivelmente, a fase aquosa contínua contém um soluto para colocar a referida fase em equilíbrio osmótico substancial com a solução aquosa do sal biquaternário de bupiridílio.



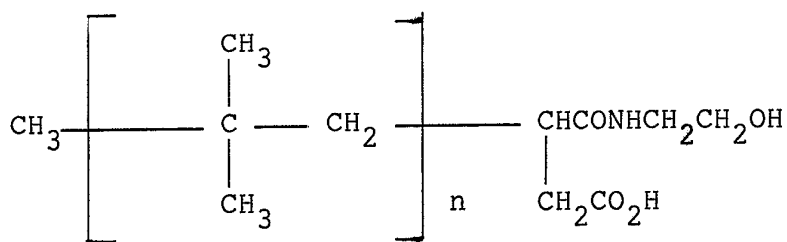
A natureza do óleo utilizado no processo da invenção não é factor muito decisivo, e pode empregar-se uma grande diversidade de óleos. O óleo pode ser, por exemplo, um óleo vegetal, por exemplo óleo de soja, óleo de rícino ou óleo de girassol. O óleo pode ser também um óleo mineral com viscosidade aproximadamente igual, por exemplo parafina líquida.

Outros óleos incluem óleo branco e os óleos vendidos com as marcas registadas Solvesso, Isopar e Exsol. Os óleos Solvesso compreendem benzenos alquilados. Os óleos Isopar (por exemplo Isopar L e Isopar M) compreendem hidrocarbonetos isoparafínicos. Os óleos Exsol compreendem hidrocarbonetos parafínicos desaromatizados. Também se pode utilizar óleo diesel. O óleo diesel à venda no mercado contém geralmente aditivos para fazer descer o seu ponto de congelamento e impedir a separação de ceras. Estas não parecem influenciar prejudicialmente a utilização do óleo na presente invenção. O gasóleo a partir do qual se prepara o óleo diesel comercial é também apropriado para ser utilizado no processo da presente invenção. Podem empregar-se misturas de óleos, por exemplo misturas de Isopar M com óleo diesel na proporção de 1:10 a 10:1.

A expressão HLB utilizada acima é uma abreviatura da expressão equilíbrio hidrófilo-lipófilo (hydrophilic-lipiphilic balance). O HLB pode ser definido por uma escala numérica, que vai de 3 a 18 conforme descrito por Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem 1, 34 (1949) e 5, 249 (1954).

Exemplos de emulsionantes que podem ser utilizados como primeiro emulsionante no processo da presente invenção incluem um copolímero de bloco ABA de ácido poli-12-hidroxiesteárico e óxido de polietileno. Esses copolímeros são descritos, por exemplo, no Pedido de Patente RU publicado No. 2.002.400. Um copolímero deste tipo que tem um peso molecular de aproximadamente 5.000, é mencionado no Exemplo que se segue com a designação de Agente Tensioactivo D.

Outro exemplo de um emulsionante é um produto da reacção de anidrido poliisobutilenosuccínico (PIBSA) (polyisobutylene succinic anhydride) e etanolamina, com a fórmula geral abaixo:



e um peso molecular médio na gama de 400 a 5000, por exemplo 1200. Um exemplo de um polímero desse género é designado por Agente Tensioactivo A no Exemplo abaixo. Esses polímeros são descritos no Pedido de Patente RU publicado No. 2.156.799 (cf. por exemplo página 3, linhas 9-65 e Exemplos 2 e 3). Outros polímeros que podem ser utilizados incluem os descritos na coluna 5, linha 26 até coluna 6, linha 10 da Patente EU No. 4.244.816. Outro exemplo ainda de primeiro emulsionante é um polímero relacionado da fórmula acima que se fez reagir com um mole de ácido fosfórico para se deter o derivado monofosfato (cf. Exemplo 5 do Pedido de Patente RU No. 2.156.799). Um emulsionante deste tipo é mencionado no Exemplo abaixo com a designação de Agente Tensioactivo B.

Outros exemplos de primeiros emulsionantes incluem os seguintes:

"Span" 80 (monooleato de sorbitano)

Misturas de "Span" 809 com "Tween" 20 (monolaurato de sorbitano condensado com proporções 20 molares de óxido de etileno)

"Tween 85" (trioleato de sorbitano condensado com proporções 20 molares de óxido de etileno)

Lecitina (fosfatidilcolina)

"Atlox" 1045A (oleato de polioxietileno sorbitol/laurato)

Misturas "Span" 80/lecitina

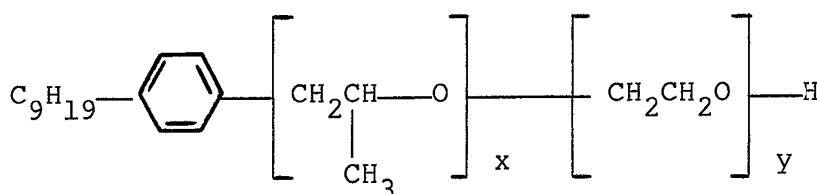
"Arlacel" 83 (sesquioleato de sorbitano), opcionalmente misturado com lecitina

G 1086 (hexa-oleato de polioxietileno sorbitol)

Exemplos particulares de misturas de emulsionantes incluem misturas de "Arlacel" 83 com lecitina, e misturas de

"Arlacel" 83 conjuntamente com lecitina e Agente TensioActivo D mencionado acima, e misturas de agentes tensioactivos "Span" e "Tween".

Exemplos de segundos emulsionantes incluem o condensado de p-nonilfenol com óxido de propileno e óxido de etileno com a fórmula seguinte:



na qual x pode estar na gama de 2 a 50 ou mais, e y pode estar na gama de 10 a 100 ou mais.

O emulsionante designado por Agente Tensioactivo C no Exemplo abaixo é um condensado da última fórmula anterior na qual x tem valores que variam desde 10 até 16 com um valor médio de 13,5 e y tem valores que variam desde 28 até 38 com um valor médio de 33. Outros elementos desta série com valores diferentes para y são designados abaixo pelos nomes de código indicados no quadro a seguir.

<u>Valores de y</u>	<u>Nome</u>
40-50	Agente Tensioactivo E
75-85	Agente Tensioactivo F
170-180	Agente Tensioactivo G

Outro material utilizável na preparação da segunda emulsão é um copolímero do produto mencionado acima com a designação de PIBSA que tem um peso molecular de aproximadamente 1000, o qual é copolimerizado com metoxipolietileno glicol numa proporção de 1:2. Este copolímero é designado abaixo por Agente Tensioactivo H. Outro material ainda utilizável como segundo emulsionante compreende um poliéster modificado com um valor HLB de 13 a 15, vendido com o número de código A109.

Segundos emulsionantes adicionais incluem condensados de para-nonilfenol com resíduos de óxido de etileno. O produto,

que tem 20 resíduos de óxido de etileno, é designado abaixo por Agente Tensioactivo I, e o produto com 35 resíduos de óxido de etileno é designado abaixo por Agente Tensioactivo J. Os condensados de alcanóis C_{13} a C_{15} com 2 a 50 proporções molares de óxido de etileno também podem ser utilizados como segundos emulsionantes. Um exemplo desta classe que contém 30 proporções molares de óxido de etileno é designado abaixo por Agente Tensioactivo K. Outros exemplos de segundos emulsionantes incluem os emulsionantes vendidos com as Marcas Registadas "Pluronic" e "Tween" e álcool polivinílico.

Os emulsionantes "Pluronic" são copolímeros de bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno. Exemplos particulares destes emulsionantes são os seguintes:

No. de Código	Percentagem de óxido de etileno	Peso molecular
F38	80	4750
L92	20	3438
P65	50	3500
F68	80	8750
F88	80	11250
F108	80	16250
P94	40	4583

A série "Tween" de emulsionantes compreende uma gama de ésteres sorbitano condensados com várias proporções molares de óxido de etileno. Estes emulsionantes podem ser utilizados isoladamente ou em combinação com emulsionantes do tipo, por exemplo, do Agente Tensioactivo C.

Outros emulsionantes que podem ser utilizados incluem os seguintes produtos de Rhone-Poulenc:

No. de Código	Composição química
BSU	Poliarilfenol etoxilado
FL	Fosfato de poliarilfenol etoxilado neutralizado com trietanolamina
3033	Éster fosfórico de arilfenol etoxilado

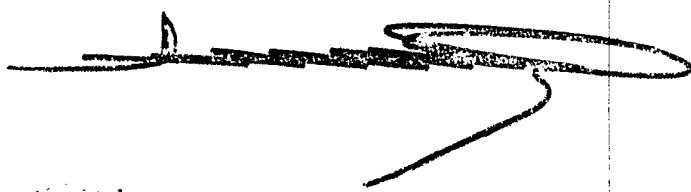
40884

Ettoxilato de poliarilfenol sulfatado

A fim de aumentar a estabilidade das emulsões múltiplas preparadas pelo processo da invenção para serem estáveis em armazém, prefere-se que a fase aquosa contínua da segunda emulsão esteja em equilíbrio osmótico, pelo menos aproximado, com a solução aquosa de sal biquaternário de bupiridílio herbicida utilizado na preparação das emulsões da invenção. Isto pode ser feito de maneira conveniente por meio da inclusão, na fase aquosa contínua da segunda emulsão, de um soluto que tem uma molaridade em relação ao ião cloreto análoga à do anião da solução aquosa do sal biquaternário de bupiridílio herbicida. Um soluto conveniente é cloreto de sódio. Assim, por exemplo, uma solução aquosa que contém 376 gramas por litro de bicloreto de paraquat é aproximadamente 4,0M em relação a ião cloreto. A fase aquosa contínua na segunda emulsão deve ser, portanto, 4,0 molar em relação a cloreto de sódio; quer dizer, deve conter 235,75 gramas (4,0M) de cloreto de sódio por litro.

Com concentrações de paraquat maiores, a dissociação em catião paraquat e aniões cloreto pode ser incompleta e a concentração do cloreto de sódio na fase aquosa contínua pode precisar de ser ajustada para compensar a diminuição da pressão osmótica da solução de cloreto de paraquat em relação ao seu valor teórico. Isto significa que cloreto de sódio 1- ou 2-molar pode ser suficiente no exemplo acima. Outras soluções que não as de cloreto de sódio podem ser utilizadas como fase aquosa contínua nas composições da invenção. Assim, podem empregar-se soluções de outros electrólitos (por exemplo nitrato de potássio) ou não electrólitos (por exemplo sacarose). No entanto, as soluções de cloreto de sódio são particularmente convenientes, visto que o cloreto de sódio é barato e fácil de obter.

A agitação da solução aquosa do sal biquaternário de bupiridílio herbicida com um óleo para formar a primeira emulsão pode ser efectuada, por exemplo, por meio de agitação a alta velocidade (utilizando, por exemplo, um misturador Elado, que trabalha a velocidades, por exemplo, até 25.000 rotações por minuto).



A agitação da primeira emulsão com a solução aquosa para dar a segunda emulsão pode ser efectuada, por exemplo, com agitação a baixa velocidade, utilizando um agitador de pá convencional com velocidades baixas. Como variante, pode utilizar-se agitação a alta velocidade, mas, se assim for, tal agitação só deve ser utilizada durante muito pouco tempo.

Podem empregar-se formas de agitação que não as mencionadas acima, para preparar as emulsões de acordo com a invenção. Assim, a preparação da primeira emulsão pode ser efectuada por homogeneização de pressão, ou por meio do emprego de agitação ultra-sónica. A preparação da segunda emulsão pode ser efectuada, por exemplo, por meio do emprego de misturadores estáticos. O tempo de agitação necessário para formar as emulsões pode variar conforme a escala em que as emulsões são preparadas, mas pode ser determinado facilmente por meio de simples tentativas. Geralmente, na preparação de quantidades da ordem de 1 a 5 litros, a preparação da primeira emulsão por meio de agitação a alta velocidade (por exemplo, empregando um misturador Elado) demora 2 a 10 minutos. A preparação da segunda emulsão por meio de agitação de pá convencional dura em geral 30 a 60 minutos. Se a segunda emulsão for preparada por meio de agitação a alta velocidade, esta preparação pode demorar aproximadamente 30 segundos.

As emulsões múltiplas preparadas pelo processo da invenção podem conter ingredientes adicionais para melhorar a retenção do sal biquaternário de biperidílio herbicida no interior das gotas da primeira emulsão, por exemplo engrossadores para a fase óleo. Um exemplo de um engrossador deste género é poliisobuteno, vendido, por exemplo, com a marca registada Hyvis. Pode empregar-se uma gama ampla de poliisobutenos, incluindo os que têm um peso molecular até 100.000 ou mais. Outros engrossadores incluem os seguintes:

DC 193 (um polímero polisiloxano)

Lecitina

BM 18 (polivinil butiral)

Bentona 34 (montmorilonite de sódio tratado com um sal alquilamónio)



Estearato de alumínio.

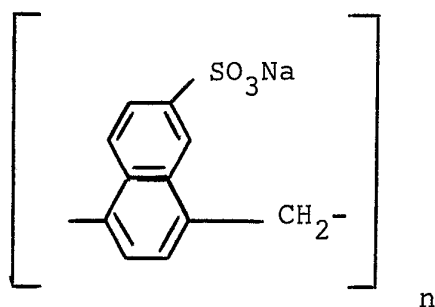
Estes engrossadores podem ser incorporados numa proporção de 10 a 50 gramas por litro.

Além disso, pode aplicar-se um revestimento em volta das gotas da primeira emulsão. Isto pode ser feito por meio da inclusão de um ingrediente formador de gel nas emulsões, por exemplo carboximetil celulose de sódio. Este material pode ser obtido numa gama de pesos moleculares, por exemplo desde 44.000 (qualidade F20P) até 200.000 (qualidade F 1000P). As qualidades intermédias incluem F75P (PM 80.000) e F350P (120.000). A carboximetil celulose é utilizada preferivelmente em conjunção com um sal de um catião polivalente (por exemplo, cloreto ou sulfato de alumínio) dissolvido na fase aquosa contínua, afim de produzir um revestimento ou película sobre as gotas da primeira emulsão. A resistência do revestimento de gel pode ser ajustada por meio de adição de ácido (por exemplo, ácido cítrico). Em alternativa, o catião polivalente pode ser omitido e a resistência do gel ajustada apenas por meio de variação do pH. Outro catião que pode ser utilizado conjuntamente com carboximetil celulose de sódio é um catião alquiltrimetil-amónio, por exemplo um dos cloretos de alquiltrimetil-amónio com a fórmula $RN(CH_3)_3^+Cl^-$ (na qual R é alquilo C_{10} a C_{18}) vendido com a marca registada Arguad. Esse revestimento ou película também pode ser produzido por meio da adição de goma de xantano, utilizada conjuntamente com um sal de um catião polivalente (por exemplo, cloreto de cério) ou um sal borato (por exemplo, borato de sódio) dissolvido na fase aquosa contínua.

Outros materiais que podem ser utilizados para produzir um revestimento nas gotas da primeira emulsão incluem polimetilmetacrilato de sódio condensado com óxido de etileno. Este agente de revestimento é utilizado com um pH menor que 7. Pode também ser gelificado por meio da adição de sais de alumínio. Também se podem empregar gelatina ou goma arábica como agentes de revestimento com um pH menor que 7. Outros agentes de revestimento incluem alginatos e goma de guar, utilizados conjuntamente com um electrólito (por exemplo, cloreto ou sulfato de alumínio). O emprego de agentes de revestimento em emulsões múltiplas.

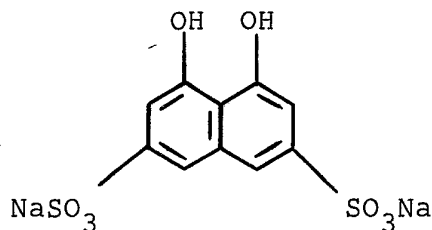
tiplas é descrito na Patente EU 4.244.816, cuja descrição é incorporada na presente por referência.

Outro ingrediente que pode ser incluído na fase aquosa contínua das emulsões múltiplas da invenção é um composto que reagirá e desactivará qualquer porção do sal biquaternário de biperidílio herbicida que porventura se difunda ou saia de qualquer outro modo das gotas da primeira emulsão. Esse ingrediente pode ser denominado um limpador de biperidílio. Um exemplo de um composto desse género é o condensado de formaldeído com o sal de sódio de ácido naftaleno-2-sulfónico, vendido com a marca registada Morwet D425, e com a estrutura seguinte:



na qual n varia de 2 a 8, com uma média de 6. Este material reagirá, por exemplo, com bicloreto de paraquat para dar um sal que é quase biologicamente inerte, tanto em sentido toxicológico como em sentido herbicida.

O Morwet D425 pode ser incluído nas emulsões com uma concentração, por exemplo, de 12 a 300 gramas por litro da fase aquosa contínua. Também se podem utilizar outros compostos sulfonados ou sulfatados como limpadores de biperidílio, por exemplo o sal dissódio de ácido cromotrópico, com a fórmula:



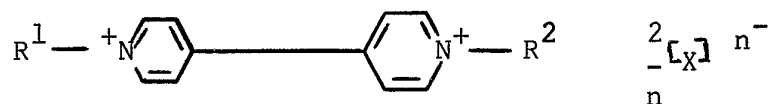
Este pode ser incluído nas emulsões com uma concentração de 1 a 100 gramas por litro da fase aquosa contínua. Outros

limpadores de bupiridílio incluem sulfato de dextrano e polisacarídeos sulfatados em geral.

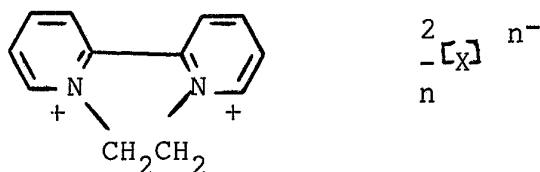
Outros aditivos que podem ser incluídos nas emulsões são Rhodopol MD50 (um polissacarídeo) com uma concentração, por exemplo, de 1 a 10 gramas por litro, isoladamente ou em combinação com Nalfloc (sílica finamente dividida), com uma concentração, por exemplo, de 10 a 50 gramas por litro da fase aquosa contínua.

Numa variante do processo da invenção, as gotas da primeira emulsão podem ser separadas da fase aquosa por meio, por exemplo, de centrifugação da emulsão múltipla. As gotas de primeira emulsão podem ser depois dispersas de novo em fase aquosa acabada de preparar. Este processo pode ser útil se houver sal biquaternário de bupiridílio na fase aquosa que não tenha sido envolvido por óleo durante a preparação da emulsão múltipla.

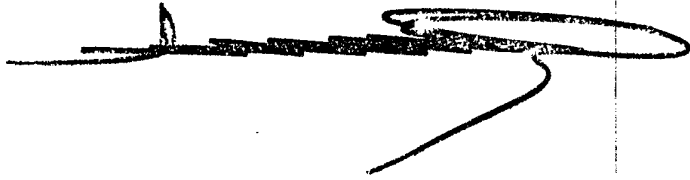
Os sais biquaternários de bupiridílio herbicidas que podem ser utilizados como ingredientes activos das composições da invenção incluem os que têm as fórmulas seguintes:



e



nas quais R^1 e R^2 , que podem ser iguais ou diferentes, representam cada um deles um radical alquilo ou alcenilo com 1 a 4 átomos de carbono, que podem ser substituídos por um radical hidroxil, carboxil, alcoxi, alquilcarbonil, alcóxicarbonil, carbamoil, ou N-alquil-substituído carbamoil, ou um átomo de halogéneo, $[\text{X}]^{n-}$ representa um anião e n é 1, 2, 3, ou 4. Preferem-se os grupos alcoxi que contêm 1 a 4 átomos de carbono. Pre-



ferem-se os grupos alquilcarbonilo e alcóxicarbonilo que contêm 2 a 5 átomos de carbono. Os radicais N-alquil-substituído carbamoilo preferidos são aqueles em que o substituinte ou substituintes N-alquilo contêm 1 a 4 átomos de carbono.

Os exemplos de sais biquaternários de biperidílio herbicidas incluem os indicados abaixo:

bibrometo de 1,1'-etileno-2,2'-biperidílio (bibrometo de diquat)

bicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-biperidílio (bicloreto de paraquat)

bi(metilsulfato) de 1,1'-dimetil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-di-2-hidroxietil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-biperidílio (dicloreto de morfamquat)

bicloreto de 1-(2-hidroxietil)-1'-metil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-di-carbamoilmetil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-bis-N,N-dimetilcarbamoilmetil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-bis-N,N-diethylcarbamoilmetil-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-di-(piperidinocarbonilmetil)-4,4'-biperidílio

bicloreto de 1,1'-diacetoni-4,4'-biperidílio

bibrometo de 1,1'-dietoxicarbonilmetil-4,4'-biperidílio

bibrometo de 1,1'-dialil-4,4'-biperidílio

Os nomes entre parêntesis junto aos de alguns dos compostos da lista acima são os nomes correntemente aceites da porção catiónica dos compostos. Assim, "paraquat" é o nome corrente do catião 1,1'-dimetil-4,4'-biperidílio. Paraquat é um composto biperidílio particularmente preferido para ser utilizado nas composições da invenção.

Visto que o efeito herbicida de um catião biquaternário de biperidílio é independente da natureza do anião associado, a escolha do anião é uma questão de conveniência, que depende, por exemplo, do custo. Preferivelmente, o anião utilizado dá origem a um sal com solubilidade na água conveniente. Os



exemplos de aniões, que podem ser mono- ou poli-valentes, incluem acetato, benzenosulfonato, benzoato, brometo, butirato, cloreto, citrato, fluorossilicato, fumarato, fluoroborato, iodeto, lactato, malato, maleato, metilsulfato, nitrato, propionato, fosfato, salicilato, succinato, sulfato, tiocianato, tartarato e p-toluenosulfonato. O sal do catião bupiridílio herbicida pode ser formado a partir de diversos aniões similares ou de misturas de aniões diferentes. Um sal que tem qualquer anião desejado em particular pode ser preparado quer por meio de síntese directa a partir de reagentes que incluem o anião desejado, quer por meio da permuta do anião de um sal preparado anteriormente do anião preferido por processos conhecidos pelos técnicos da especialidade, por exemplo por meio de passagem de uma solução do sal preparado anteriormente através de uma resina permutadora de iões. Por razões de conveniência e economia, o anião cloreto é um anião particularmente preferido.

Visto que a actividade herbicida característica de um sal de um catião biquaternário de bupiridílio herbicida reside unicamente no catião, é habitual indicar concentrações de ingrediente activo e proporções de aplicação em termos da quantidade de catião biquaternário de bupiridílio utilizada. As proporções de aplicação e as concentrações mencionadas nesta especificação estão relacionadas, portanto, com a quantidade de catião biquaternário de bupiridílio, salvo indicação em contrário.

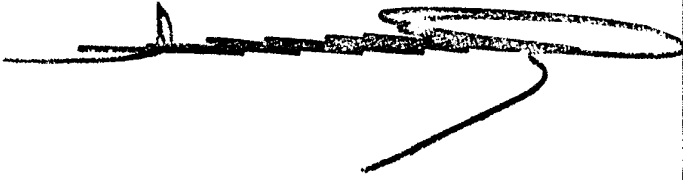
Noutro aspecto da invenção, esta proporciona também composições herbicidas preparadas pelo processo da invenção descrito acima. A concentração de catião biquaternário de bupiridílio nas composições da invenção é preferivelmente pelo menos 75 gramas por litro da composição, e, mais preferivelmente, pelo menos 100 gramas por litro. Podem preparar-se composições que contêm 200 gramas ou mais por litro, por exemplo 300 gramas por litro. Podem preparar-se concentrações especialmente altas com o **emprego de** soluções supersaturadas de sais de bupiridílio. Assim, podem utilizar-se soluções saturadas quentes de herbicidas bupiridílio para a preparação das emulsões. À medida que a emulsão arrefece, a solução herbicida bupiridílio vai-se tornando supersaturada.



Os exemplos de composições de acordo com a invenção incluem aqueles em que o sal biquaternário de biperidílio é bicloreto de paraquat e aqueles em que o sal biquaternário de biperidílio compreende uma mistura de quantidades iguais de bicloreto de paraquat e bibrometo de diquat (calculado com base no catião biperidílio).

A quantidade do primeiro emulsionante pode ser, por exemplo, de 10 a 100 gramas por litro, preferivelmente 40 a 75 gramas por litro da primeira emulsão. A quantidade do segundo emulsionante pode ser de 5 a 100 gramas por litro, preferivelmente 10 a 50 gramas por litro da fase aquosa contínua.

É evidente que uma composição que contém uma certa concentração de sal biquaternário de biperidílio pode ser preparada de diversas maneiras, utilizando diversas concentrações de solução aquosa de sal de biperidílio conjuntamente com diversas quantidades de óleo. Nos Exemplos, as proporções de ingredientes foram indicadas em termos de frações de volume F1 e F2, nas quais F1 é a proporção do volume de solução de sal biquaternário de biperidílio para o volume total da primeira emulsão, e F2 é a proporção do volume de primeira emulsão para o volume total da formulação acabada. As composições da invenção podem compreender também ingredientes que foram propostos anteriormente para diminuir os riscos associados com a possibilidade de ingestão acidental de sais biquaternários de biperidílio herbicidas. Assim, por exemplo, as composições podem conter um emético, por exemplo um emético da classe descrita na Patente RU 1.507.407. Um emético desta classe preferido é 2-amino-6-metil-5-oxo-4-1-propil-4,5-diidro-s-triazolo[1,5-a]-pirimidina, que pode ser incorporada na composição na proporção, por exemplo, de 0,25 a 2,0 partes em peso por 100 partes de catião biquaternário de biperidílio herbicida. A composição pode conter também um agente corante, por exemplo um pigmento azul (por exemplo o pigmento vendido com a marca registada Monastral Blue). As composições podem conter também um odorante como aviso. Os exemplos de odorantes incluem base piridina (cf. Patente RU 1.406.881), ácido valérico, e tetraidrotiofeno. A base piridina pode ser incluída com uma concentração, por exemplo, de 5 a 20 gramas por litro da composição.



Uma verificação da eficácia com a qual o sal biquaternário de biperidílio é retido no interior das gotas da emulsão pode ser efectuada por meio de técnicas físicas. Assim, a diálise de uma amostra da composição, seguida por análise do dialisato dá um valor da quantidade de sal biquaternário de biperidílio que se escapou das gotas durante o período de diálise, mais a quantidade do sal biquaternário de biperidílio que não foi apanhado nas gotas durante a preparação da composição. Por meio da centrifugação de uma amostra da composição, a fase aquosa contínua pode ser separada das gotas que contêm as gotículas dispersas de solução aquosa de sal biquaternário de biperidílio. A análise da fase aquosa contínua separada dá depois um valor da quantidade de sal biquaternário de biperidílio que não foi apanhada nas gotas durante a preparação da composição. Subtraindo este valor do valor obtido a partir do procedimento de diálise, obtém-se a quantidade de sal biquaternário de biperidílio que se escapou das gotas durante o período de diálise (24 horas). A quantidade de sal biquaternário de biperidílio que se verificou ter-se escapado das gotas durante o período de diálise variou desde 0,16% no caso da composição Nº. 3 do Quadro I até 16,1% no caso da composição Nº. 5, sendo estas percentagens baseadas na quantidade de sal de biperidílio originalmente presente nas gotas. Mesmo com o valor maior, mais de 80% do sal de biperidílio foi retido no interior das gotas. Aplicando os resultados desta experiência in vitro ao caso em que uma quantidade da composição fosse engolida acidentalmente, isto significaria que mesmo na composição menos eficaz, menos de 20% do sal biquaternário de biperidílio ingerido estaria disponível para absorção através do tracto gastrointestinal, uma diminuição efectiva de mais de 80% na quantidade de material potencialmente disponível para exercer efeitos deletérios.

Em experiências de laboratório com composições de acordo com a invenção que continham paraquat como herbicida biperidílio, houve uma diminuição de pelo menos duas vezes na toxicidade oral para ratos, em comparação com uma preparação aquosa de paraquat. Em cães, observou-se uma diminuição da toxicidade oral até seis vezes.



Os exemplos que se seguem descrevem a preparação de emulsões múltiplas pelo processo da invenção.

EXEMPLO 1

O procedimento adoptado para a preparação de emulsões múltiplas foi o seguinte.

Dissolveu-se o primeiro emulsionante no óleo com aquecimento, e deixou-se arrefecer a solução. A quantidade de emulsionante utilizada foi de 50 a 100 gramas por litro do óleo. Adicionou-se a pouco e pouco uma solução de bicloreto de paraquat em água (300 gramas por litro) ao óleo/emulsionante durante um período de cerca de dois minutos, mantendo em agitação com um agitador Elado na posição 4 (numa escala de 1 a 10). Em seguida aumentou-se a velocidade de agitação até à posição 6 a 7 durante 10 minutos. Na emulsão resultante, a fase de água ocupou 65% do volume da emulsão.

Esta primeira emulsão foi diluída com óleo (30% do volume da emulsão) e em seguida adicionada lentamente com agitação a uma solução de cloreto de sódio em água (1,6l molar) que continha Agente Tensioactivo C (de 5 a 15 gramas por litro). Efectuou-se a agitação com um agitador de pá de tipo corrente e manteve-se durante uma hora. Num procedimento alternativo, a primeira emulsão depois de diluição com óleo, foi adicionada rapidamente à solução de cloreto de sódio e mantida em agitação durante 30 segundos apenas, com um agitador Elado numa posição de velocidade baixa (aproximadamente 2,6). A emulsão múltipla final obtida por qualquer destes dois procedimentos continha 50% em volume da primeira emulsão diluída com óleo.

O procedimento acima foi efectuado com o emprego das combinações de emulsionante e óleos indicadas no Quadro I abaixo.

QUADRO I

Composição No.	Primeiro Emulsionante e concentração em primeira emulsão	Óleo	Concentração de segundo emulsionante (Agente Tensioactivo C) em fase aquosa	Tipo de agitação em emulsificação secundária
1	Agente Tensioactivo A a 50 g/litro	Isopar M	10 g/litro	Agitação de pá
2	Agente Tensioactivo A a 100 g/litro	Isopar M	10 g/litro	Agitação de pá
3	Agente Tensioactivo A/ Agente Tensioactivo D mistura 1:1 a 50 g/litro	Isopar M	5 g/litro	Agitação de pá

QUADRO I (cont)

Composição No.	Primeiro Emulsionante e concentração em primeira emulsão	Óleo	Concentração de segundo emulsionante (Agente Tensioactivo C) em fase aquosa	Tipo de agitação em emulsificação secundária
4	Agente Tensioactivo B/ Agente Tensioactivo D mistura 7:3 a 50 g/litro	Isopar M	10 g/litro	Agitação Elado durante 30 segundos
5	Agente Tensioactivo D a 50 g/litro	Isopar M	10 g/litro	Agitação de pá
6	Agente Tensioactivo D a 50 g/litro	Óleo de Soja	10 g/litro	Agitação de pá



Repetindo a preparação das composições 1 a 6 acima, com o emprego de uma solução aquosa de bicloreto de paraquat que continha 376 gramas em vez de 300 gramas por litro, e uma solução 2 molar de cloreto de sódio em vez da solução 1,61 molar, obteve-se uma série de composições correspondentes às do Quadro 1, nas quais a primeira emulsão continha 245 gramas por litro de paraquat e a emulsão múltipla final continha 94 gramas por litro de paraquat, em comparação com 195 gramas por litro e 75 gramas por litro respectivamente para as composições preparadas conforme indicado acima.

EXEMPLO 2

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção.

Prepararam-se mais composições de emulsão múltipla de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Em cada caso, utilizou-se como material de partida uma solução de bicloreto de paraquat que continha 376 gramas de paraquat por litro. A primeira emulsão foi diluída com mais óleo, a fim de dar uma concentração de paraquat de 100 gramas por litro na composição de emulsão múltipla finalmente obtida. O segundo emulsionante utilizado foi Agente Tensioactivo C em cada caso, com uma concentração de 10 gramas por litro do início até ao fim. Em cada caso, a emulsificação secundária foi efectuada por meio de agitação de pá. As composições preparadas estão indicadas no Quadro 2 que se segue:

QUADRO 2

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão	Óleo
7	Agente Tensioactivo D 50 g/litro	Óleo Branco
8	Agente Tensioactivo D 50 g/litro	Óleo Diesel
9	Agente Tensioactivo D 50 g/litro	Isopar M e parafina líquida mistura 1:1
10	Agente Tensioactivo B 50 g/litro	Óleo Branco
11	Agente Tensioactivo B 50 g/litro	Óleo Diesel
12	Agente Tensioactivo B 50 g/litro	Parafina líquida
13	Agente Tensioactivo A 50 g/litro	Isopar M e parafina líquida mistura 3:7
14	Agente Tensioactivo D 50 g/litro	Isopar M e óleo diesel mistura 1:1
15	Agente Tensioactivo D 50 g/litro	Isopar M e Solvesso 100 mistura 95:5



EXEMPLO 3

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção. Seguiu-se o processo descrito no Exemplo 1, excepto que a primeira emulsão não foi diluída por meio da adição de óleo. As proporções dos ingredientes utilizados foram escolhidas para dar uma concentração de paraquat de 100 gramas por litro na composição de emulsão múltipla final. Efectuou-se emulsificação secundária por meio de agitação de pá em cada caso. As proporções com as quais as fases de óleo e aquosa são misturadas são dadas pelas fracções de volume F_1 e F_2 . Assim, um valor de F_1 de 0,65 significa que a solução de paraquat foi misturada com óleo para formar a primeira emulsão com a proporção de 0,65 partes em volume de solução aquosa para 0,35 partes de óleo, ao passo que um valor de 0,43 para F_2 significa que se misturaram 0,43 partes em volume da primeira emulsão com 0,57 partes da fase aquosa contínua para formar a composição de emulsão múltipla final. As composições preparadas estão indicadas no Quadro 3 que se segue.

QUADRO 3

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e frações de volume utilizadas
16	Span 80 50 g/l	Isopar M	NaCl 1,4 M Tween 20 5g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,43$
17	Arlacel 83: lecitina 7:3 mistura 50 g/l	Isopar M	NaCl 1,4M 10g/l Tween 20 10g/l Agente tensio- activo C	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,43$
18	Arlacel 83: lecitina 7:3 mistura 75 g/l	Isopar M	NaCl 1,4M 10g/l Tween 20 10g/l Agente tensio- activo C	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,43$

QUADRO 3 (cont)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
19	Arlacel 83: lecitina 7:3 mistura 100g/l	Isopar M	NaCl 1,4M 10g/l Tween 20 10g/l Agente tensio- activo C	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,43$
20	Arlacel 83: lecitina mistura 7:3 50g/l	Isopar M	NaCl 2M Agente tensio- activo C 10g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
21	Arlacel 83: lecitina mistura 7:3 50g/l	Isopar M	NaCl 1,4M Tween 10g/l G1086 5g/l	220 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,7$

QUADRO 3 (cont)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
22	Arlacel 83: lecitina mistura 7:3 50g/l	Isopar M: diesel 1:1 mistura	NaCl 1,4M Agente tensioactivo C 10g/l	220 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,7
23	Arlacel 83: lecitina mistura 7:3 50g/l	Isopar M	NaCl 2M Agente tensioactivo C 10g/l	376 F ₁ = 0,53 F ₂ = 0,5
24	Span 20: Tween 20 mistura em proporção 9:1 50g/l	Isopar M	NaCl 1M Span 20 1g/l Tween 20 9g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,43

QUADRO 3 (cont)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
25	Span 80: Tween 20 mistura em proporção 9:1 50g/l	Isopar M	NaCl 1,4M Tween 20 10g/l Gl086 2g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,43
26	Span 80: Tween 20 mistura em proporção 9:1 50g/l	Isopar M	Sacarose 0,5M Tween 20 10g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,43
27	Arlacel 83: lecitina 7:3 mistura 50g/l	Isopar M	KNO ₃ 1M Tween 20 10g/l	220 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,7

QUADRO 3 (cont)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração na primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
28	Arlacel 83 32 g/l Lecitina 15g/l Agente tensioactivo D 3g/l	Isopar M	NaCl 1M Agente tensioactivo C 10g/l	220 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,7



EXEMPLO 4

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção. O processo foi igual ao descrito no Exemplo 3. As composições preparadas estão indicadas no Quadro 4 que se segue.

QUADRO 4

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e frações de volume utilizadas
29	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 10g/l Tween 20 10g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$
30	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 10g/l Tween 20 50g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$
31	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo E 10g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$
32	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo F 10g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$

QUADRO 4 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
33	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo G 10g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,5
34	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo E 10g/l Tween 20 50g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,5
35	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo F 10g/l Tween 20 50g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,5
36	Agente tensioactivo D 50g/l	Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 20g/l Tween 20 50g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,5

QUADRO 4 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
37	Agente tensioactivo A 50g/l	Isopar M	NaCl 1M Al09 100g/l	220 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,7$
38	Agente tensioactivo A 50g/l	Isopar M	NaCl 1M Al09 10g/l	220 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,7$
39	Agente tensioactivo A 50g/l	Óleo branco	NaCl 1M Agente tensioactivo H 10g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$
40	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel: Isopar M 1:1 mistura	NaCl 2M Agente tensioactivo F 10g/l	376 $F_1 = 0,65$ $F_2 = 0,5$

QUADRO 4 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
41	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Pluronic F108 10g/l	376 F ₁ = 0,65 F ₂ = 0,5
42	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 5g/l Agente tensioactivo I 5g/l	376 F ₁ = 0,53 F ₂ = 0,5
43	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 5g/l Agente tensioactivo K 5g/l	376 F ₁ = 0,53 F ₂ = 0,5
44	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo J 20g/l	376 F ₁ = 0,53 F ₂ = 0,5

QUADRO 4 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
45	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo J 20g/l Agente tensioactivo C 10g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
46	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo K 30g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
47	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo J 40g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
48	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo I 20g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$

QUADRO 4 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante e concentração em primeira emulsão em gramas por litro	Óleo	Electrólito e concentração. Segundo emulsionante e concentração (gramas por litro) em fase aquosa	Concentração em paraquat g/litro e fracções de volume utilizadas
49	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo I 20g/l Agente tensioactivo C 5g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
50	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo I 5g/l Agente tensioactivo C 5g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$
51	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	NaCl 2M Agente tensioactivo C 10g/l	376 $F_1 = 0,53$ $F_2 = 0,5$



EXEMPLO 5

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção que contêm outros ingredientes para melhorar a retenção do sal biquaternário de bupiridílio herbicida no interior das gotas da primeira emulsão. As composições foram preparadas de acordo com o processo descrito no Exemplo 3. O(s) ingrediente(s) adicional(is) pode(m) ser acrescentado(s) à solução aquosa do sal de bupiridílio ou ao óleo antes de começar o processo de emulsificação. Nos exemplos de composições indicadas no Quadro 5 abaixo, o sal biquaternário de bupiridílio utilizado é bicloreto de paraquat do início até ao fim, e a concentração utilizada foi de 376 gramas por litro na solução utilizada para fazer a primeira emulsão. As fracções de volume F_1 e F_2 foram 0,65 e 0,50 respectivamente do início até ao fim, e a concentração de cloreto de sódio na fase aquosa contínua foi de 2M, excepto quando indicado no Quadro. A abreviatura CMC significa carboximetil celulose. Adicionou-se ião alumínio na forma de sulfato de alumínio hexaidrato. Nalguns casos, juntou-se ácido cítrico e a proporção molar de ácido para ião alumínio está indicada no Quadro.

QUADRO 5

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
52	Agente tensioactivo A 50g/l	Isopar M	CMC F20P 10g/l CMC: Al ³⁺ proporção molar 70:1 e ácido cítrico:Al proporção molar 6:1	Agente tensioactivo C 10g/l
53	Agente tensioactivo A 50g/l	Isopar M	CMC F20P 50g/l CMC:Al ³⁺ proporção molar 350:1 e ácido cítrico: Al ³⁺ proporção molar 6:1	Agente tensioactivo C 10g/l
54	Agente tensioactivo D 50g/l	Isopar M	CMC F20P 10g/l	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
55	Agente tensioactivo D 50g/l	Isopar M	CMC F20P 10g/l Al ³⁺ 1,68g/l	Agente tensioactivo C 10g/l
56	Agente tensioactivo D 50g/l	Isopar M	CMC F20P 10g/l CMC: Al ³⁺ proporção 70:1 citrato:Al ³⁺ proporção 0,25:1	Agente tensioactivo C 10g/l
57	Agente tensioactivo D 50g/l	Isopar M que contém 10g/l de Hyvis 200	-	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
58	Agente tensioativo D 50g/l	Isopar M que contém 10g/l de Hyvis 200	CMC 10g/l	Agente tensioativo C 10g/l
59	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo de soja	CMC 10g/l	Agente tensioativo C 10g/l
60	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC 10g/l pH 7	Agente tensioativo C 10g/l
61	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC 20g/l pH 7	Agente tensioativo C 10g/l
62	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC 30g/l pH 7	Agente tensioativo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
63	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC 40g/l pH 7	Agente tensioativo C 10g/l
64	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC F75P pH 7	Agente tensioativo C 10g/l
65	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC F75P 5,10,30, ou 50g/l	Agente tensioativo C 10g/l
66	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	CMC F350P 5,10,30, ou 50g/l	Agente tensioativo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
67	Agente tensioactivo D 50g/l	Isopar M	CMC F75P 5g/l com Al ³⁺ em proporção molar de CMC para Al de 36:1, 53:1, 91:1 e 189:1	Agente tensioactivo C 10g/l
68*	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	-	Agente tensioactivo C 10g/l
69	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 10g/l	Agente tensioactivo C 10g/l
70*	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 10g/l	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
71*	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 10g/l 1,68g/l Al ³⁺	Agente tensioativo C 10g/l
72*	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 10g/l	Agente tensioativo C 10g/l
73	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 10g/l CMC:Al ³⁺ 70:1 Al ³⁺ :ácido cítrico 1:0,25	Agente tensioativo C 10g/l
74*	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 5g/l Arquad (C ₁₂₋₁₄) 0,05M	Agente tensioativo C 10g/l

QUADRO 5 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
75*	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	CMC F75P 5g/l Arquat (C ₁₂₋₁₄) 0,05M	Agente tensioactivo C 10g/l

* Nota. Em composições assinaladas com um asterisco, a concentração de cloreto de sódio utilizado como electrólito na fase aquosa contínua era 1M.



EXEMPLO 6

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção. As composições foram preparadas de acordo com o processo descrito no Exemplo 3. Nos exemplos de composições indicadas no Quadro 6 que se segue, o sal biquaternário de biperidílio utilizado é bicloreto de paraquat de princípio a fim, e a sua concentração foi de 376 gramas por litro na solução utilizada para fazer a primeira emulsão. As fracções de volume F1 e F2 foram 0,65 e 0,50 respectivamente de princípio a fim e as concentrações de cloreto de sódio na fase aquosa contínua foram 2M.

QUADRO 6

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
76	Agente tensioativo A 25g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
77	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
78	Agente tensioativo A 75g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
79	Agente tensioativo A 100g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
80(a)	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
81	Agente tensioativo A 50g/l	Isopar M	Morwet D425 10g/l	Agente tensioativo C 10g/l

QUADRO 6 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
82	Agente tensioativo B 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
83	Agente tensioativo B 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
84	Agente tensioativo B 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioativo C 10g/l
85	Agente tensioativo D 50g/l	Óleo de soja	-	Agente tensioativo C 10g/l
86	Agente tensioativo D 75g/l	Óleo de soja	-	Agente tensioativo C 10g/l

QUADRO 6 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
87	Agente tensioactivo D 100g/l	Óleo de soja	-	Agente tensioactivo C 10g/l
88	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 9:1 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
89	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 8:2 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
90	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 7:3 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 6 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
91	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 1:1 50g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
92	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 9:1 75g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
93(b)	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 8:2 75g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 6 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo (gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
94(b)	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo C mistura em proporção de 7:3 75g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
95(b)	Agente tensioactivo B: Agente tensioactivo D mistura em proporção de 1:1 75g/l	Isopar M	-	Agente tensioactivo C 10g/l
96	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Morwet D426 24g/l	Agente tensioactivo C 10g/l
97(c)	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Ácido cromotrópico (sal de sódio) 10g/l	Agente tensioactivo C 10g/l

QUADRO 6 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Aditivo(gramas/litro)	Segundo emulsionante (gramas/litro)
98(c)	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Rhodopol M050 2g/l	Agente tensioactivo C 10g/l
99(d)	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	-	Agente tensioactivo C 10g/l

Observações ao Quadro 6

- (a) Prepararam-se composições análogas nas quais a concentração de cloreto de sódio na fase aquosa contínua era 0, 0,5M, 1,0M, e 1,5M.
- (b) Prepararam-se composições análogas que continham 100 gramas da mistura de Agente Tensioactivo B e Agente Tensioactivo D por litro da primeira emulsão.
- (c) Esta composição foi também preparada com cloreto de sódio 1-molar.
- (d) Neste Exemplo, a concentração de paraquat na solução utilizada para preparar a primeira emulsão foi de 270 g/litro, as fracções de volume foram $F1 = 0,65$ e $F2 = 0,70$, e a concentração de cloreto de sódio na fase aquosa contínua foi de 1M.

EXEMPLO 7

Este Exemplo descreve mais composições preparadas de acordo com a invenção. O processo utilizado foi o descrito no Exemplo 3. O sal biquaternário de bipyridílio utilizado foi bicloreto de paraquat do princípio até ao fim, com uma concentração de 376 gramas por litro na solução utilizada para preparar a primeira emulsão. As fracções de volume $F1$ e $F2$ foram 0,65 e 0,50 respectivamente do princípio até ao fim, e o electrólito foi cloreto de sódio.

QUADRO 7

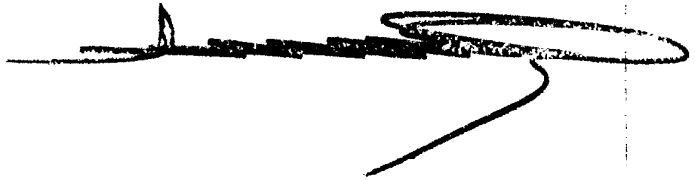
Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Segundo emulsionante (gramas/litro)	Concentrações de cloreto de sódio
100	Agente tensioactivo D 25g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo F 10g/l	2M
101	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 10g/l	3M
102	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo F 20g/l	2M
103	Agente tensioactivo D 30g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 10g/l	2M
104	Agente tensioactivo D 40g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 10g/l	2M
105	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 20g/l	2M

QUADRO 7 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Segundo emulsionante (gramas/litro)	Concentrações de cloreto de sódio
106	Agente tensioactivo D 10g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 10g/l	2M
107	Agente tensioactivo D 20g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 10g/l	2M
108	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 30g/l	2M
109	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo 40g/l	2M
110	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 50g/l	2M
111	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 75g/l	2M

QUADRO 7 (cont.)

Composição No.	Primeiro emulsionante (gramas/litro)	Óleo	Segundo emulsionante (gramas/litro)	Concentrações de cloreto de sódio
112	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo C 100g/l	2M
113	Agente tensioactivo D 50g/l	Óleo Diesel	Agente tensioactivo E 50g/l	2M



EXEMPLO 8

Este Exemplo descreve a actividade herbicida de uma emulsão de acordo com a invenção, na qual o sal biquaternário de bupiridílio herbicida é bicloreto de paraquat. Diluíram-se com água quantidades apropriadas da emulsão para se obterem as proporções de aplicação especificadas no quadro que se segue, até um volume de aspersão equivalente a 200 litros por hectare, e aspergiram-se sobre plantas de experiência com quatro dias de vida cultivadas numa estufa em vasos com 7,6 cm (3 polegadas) de diâmetro. Para comparação, uma preparação utilizada comercialmente de bicloreto de paraquat vendida com a Marca Registrada "Gramoxone" 100, que compreende uma solução aquosa de bicloreto de paraquat juntamente com uma mistura de agentes tensioactivos, foi diluída de maneira análoga e aplicada às plantas de experiência. Utilizaram-se três exemplares de cada espécie de planta de experiência. Sete dias depois da aplicação, avaliou-se o dano causado às plantas de experiência numa escala de 0 a 10, na qual 0 indica nenhum dano e 10 morte completa, e calculou-se a média para os três exemplares. Os resultados estão indicados no Quadro 8.

QUADRO 8

Tratamento	Proporção de aplicação de paraquat (gramas por hectare)	Plantas em Experiência			
		GA	TO	AG	LL
"Gramoxone" 100	200	3.3	6.7	6.7	8.0
	300	-	8.3	8.3	8.7
	400	7.7	8.0	8.3	9.0
	800	8.0	-	-	-
Composição 37	200	3.3	7.7	6.7	9.0
	300	-	8.3	8.3	9.0
	400	8.0	9.0	8.3	8.7
	800	8.3	-	-	-

Os nomes das plantas de experiência são os seguintes:

GA Galium aparina

TO Tomate (variedade Ailsa Craig)

LL Lolium perenne

AG Agropyron repens



REIVINDICAÇÕES

- 1a -

Processo para a preparação de uma emulsão herbicida que contém 75 gramas por litro ou mais de um sal de um catião biquaternário biperidílio herbicida como ingrediente activo, caracterizado por preencher como primeiro passo a agitação de uma solução aquosa de um sal biquaternário de biperidílio herbicida com um óleo e um primeiro emulsionante que tem baixo valor HLB para se obter uma primeira emulsão que contém gotículas de solução de sal biquaternário de biperidílio herbicida dispersas numa fase de óleo contínua, e, como segundo passo, a agitação da primeira emulsão com água e um segundo emulsionante que tem um alto valor HLB para se obter uma segunda emulsão que compreende gotas da primeira emulsão dispersas numa fase aquosa contínua.

- 2a -

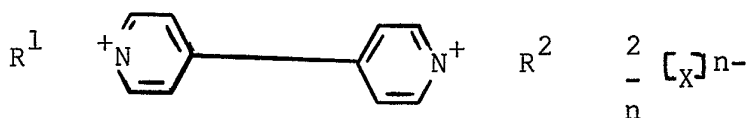
Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a água utilizada para a preparação da segunda emulsão conter um soluto pelo qual a fase aquosa contínua é colocada em equilíbrio osmótico aproximado com a solução aquosa do sal biquaternário de biperidílio herbicida.

- 3a -

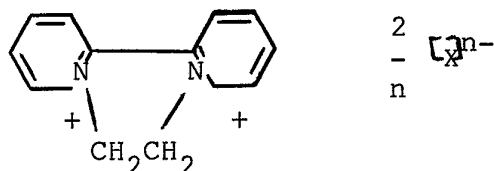
Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o soluto ser cloreto de sódio.

- 4a -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por o sal biquaternário de biperidílio herbicida ser um composto que tem a fórmula:



ou



na qual R^1 e R^2 , que podem ser iguais ou diferentes, representam cada um deles um radical alquilo ou alcenilo com 1 a 4 átomos de carbono, que pode ser substituído por um radical hidróxi, carboxi, alcoxi, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, carbamoilo, ou N-alquil-substituído carbamoilo, ou um átomo de halogéneo, $[X]^{n-}$ representa um anião e n é 1, 2, 3 ou 4.

- 5a -

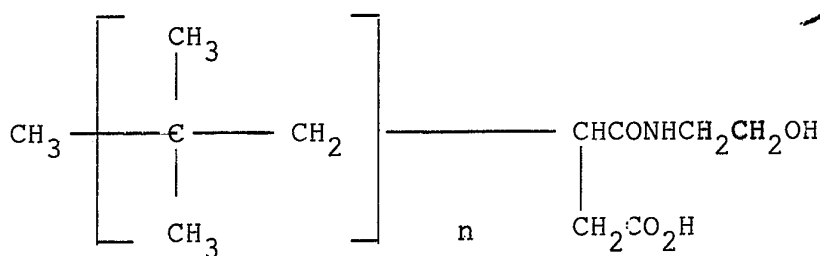
Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o sal biquaternário de bipiridílio herbicida conter dicloreto de paraquat ou uma mistura de dicloreto de paraquat e dibrometo de diquat.

- 6a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o óleo conter óleo diesel ou Isopar M ou misturas destes.

- 7a -

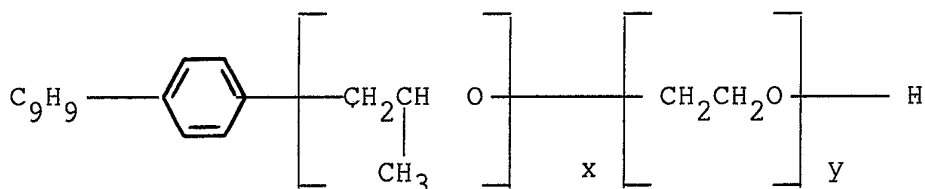
Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o primeiro emulsionante conter um copolímero de bloco de ácido poli-12-hidróxi-esteárico e óxido de polietileno, um produto da reacção de anidrido poliisobutileno-succínico e etanolamina que tem a fórmula:



que tem um peso molecular compreendido na gama de 400 a 5000; ou um composto que tem a última fórmula acima feito reagir com uma proporção molar de ácido fosfórico para se obter o derivado monofosfato.

- 8a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o segundo emulsionante compreender um condensado de p-nonifenol com óxido de propileno e óxido de etileno e ter a fórmula seguinte:



na qual x pode ser de 2 a 50 e y pode ser de 10 a 100, ou mono-laurato de sorbitano condensado com 20 proporções molares de óxido de etileno.

- 9a -

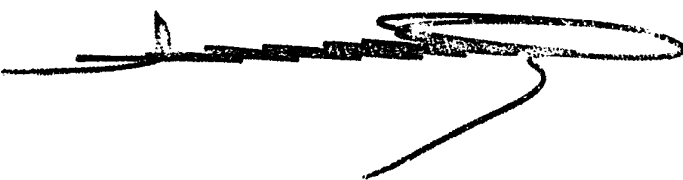
Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por a emulsão compreender um ou mais ingredientes para melhorar a retenção do sal biquaternário de bupiridílio herbicida no interior das gotículas da primeira emulsão, ingredientes esses que compreendem poliisobuteno, carboximetil-celulose de sódio conjuntamente com um sal de alquil-trimetilamónio ou um catião polivalente, goma de xantano conjuntamente com um catião polivalente ou um sal borato, goma arábi-

ca, goma de guar, gelatina ou polimetilmetacrilato de sódio condensado com óxido de etileno.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado no Reino Unido em 13 de Janeiro de 1987, sob o nº. 8700658.

Lisboa, 12 de Janeiro de 1988

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke.



RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS CONTENDO COMO INGREDIENTE ACTIVO UM SAL BIQUATERNÁRIO DE BIPIRIDÍLIO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma emulsão herbicida que contém 75 gramas por litro ou mais de um sal de um catião biquaternário bipiridílio herbicida como ingrediente activo, que compreende como primeiro passo a agitação de uma solução aquosa de um sal biquaternário de bipiridílio herbicida com um óleo e um primeiro emulsionante que tem baixo valor HLB para se obter uma primeira emulsão que contém gotículas de solução de sal biquaternário de bipiridílio herbicida dispersas numa fase óleo contínua, e, como segundo passo, a agitação da primeira emulsão com água e um segundo emulsionante que tem um alto valor HLB para se obter uma segunda emulsão que compreende gotas da primeira emulsão dispersas numa fase aquosa contínua.