



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0919032-5 B1

(22) Data do Depósito: 25/09/2009

(45) Data de Concessão: 25/07/2017



(54) Título: CONCENTRADO DE INGREDIENTES ATIVOS LÍQUIDO EMULSIFICÁVEL EM ÁGUA, E, USO DO MESMO

(51) Int.Cl.: A01N 33/18; A01N 43/50; A01N 25/04; A01P 13/00

(30) Prioridade Unionista: 26/09/2008 EP 081652828

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): MICHEAL KRAPP; KLAUSS KOLB; GRAHAM SEAMAN

“CONCENTRADO DE INGREDIENTES ATIVOS LÍQUIDO
EMULSIFICÁVEL EM ÁGUA, E, USO DO MESMO”

Descrição

A presente invenção refere-se aos concentrados aquosos de
5 ingredientes ativos emulsificáveis em água que compreendem menos um
herbicida de dinitro-anilina, em particular pendimetalina, e pelo menos um
herbicida de imidazolinona, em particular imazamox.

Como é sabido, o uso combinado de dinitro-anilinas com
herbicidas de imidazolinona acarreta o bom controle de plantas nocivas
10 monocotiledôneas e dicotiledôneas de controle difícil (veja e.g. US 4.749.404,
US 4.822.405 e EP 1042954). Portanto em princípio é desejável a obtenção de
formulações que compreendam ambos ingredientes ativos.

Contudo, o problema decorre aqui do fato de que herbicidas de
imidazolinona são frequentemente formulados na forma de concentrados
15 aquosos por causa de sua propriedade de formação de sais solúveis em água.
Em contraste, dinitro-anilinas herbicidas são tipicamente compostos não-
polares com solubilidade baixa em água. São portanto habitualmente
formuladas na forma de concentrados emulsificáveis, i.e. na forma de
soluções da dinitro-anilina em solventes orgânicos não-polares, imiscíveis em
20 água, que adicionalmente compreendem substâncias tensoativas para
emulsificar o solvente. Devido às diferenças consideráveis em polaridade, é
difícil obter coformulações líquidas estáveis de ambos os ingredientes ativos.

US 4.822.405 descreve uma coformulação de herbicidas de
imidazolinona e dinitro-anilinas herbicidas na forma de uma emulsão de óleo-
25 em-água. Nestas emulsões, a dinitro-anilina está presente na forma de
gotículas emulsificadas de uma solução da dinitro-anilina em um solvente
orgânico imiscível em água, enquanto que o herbicida de imidazolinona está
presente na forma de um sal de amônio ou de sais de amônio substituído
dissolvido(s) na fase aquosa. Formulações deste tipo são problemáticas com

relação à sua estabilidade na armazenagem, em particular à sua estabilidade na armazenagem em temperaturas baixas e altas. A diluição da formulação com água exigida para a aplicação também podem acarretar problemas tais como formação de creme e/ou sedimentação da fase orgânica de ingredientes ativos.

US 4.749.404 por sua vez descreve uma coformulação de imazaquin com um herbicida de dinitro-anilina tal como pendimetalina na forma de um concentrado emulsificável que é obtenível por misturação de uma solução de imazaquin em um álcool tal como tetra-hidro-furfuril-álcool com uma solução do dinitro-anilina em um solvente orgânico imiscível em água que compreende substâncias tensoativas. Os alcoóis exigidos para dissolver a imazaquin acarretam custos aumentados da formulação e são problemáticos por causa de restrições de aprovação.

US 5.679.619 descreve coformulações pendimetalina com herbicidas de imidazolinona na forma de concentrados em suspensão, nos quais pendimetalina está presente na fase aquosa na forma de partículas suspensas e o herbicida de imidazolinona está presente na forma do sal de amônio dissolvido na fase aquosa. Estas formulações também são insatisfatórias em relação à sua estabilidade na armazenagem. Ademais, no caso das suspensões aquosas de dinitro-anilinas, em particular no caso de pendimetalina, há o perigo de uma ciclização do ingrediente ativo, que leva ao aumento de partícula e portanto à sedimentação do ingrediente ativo.

EP 496989 por sua vez descreve coformulações de herbicidas de imidazolinona com compostos de 2,6-dinitro-anilina na forma de concentrados emulsificáveis. Estas formulações compreendem quantidades relativamente grandes de solventes orgânicos polares tais como N-metil-pirrolidona, ciclo-hexanona ou dipropileno-glicol que são exigidos para a dissolução do herbicida de imidazolinona na fase imiscível em água do concentrado emulsificável. Estes solventes orgânicos são algumas vezes

problemáticos com relação à sua aprovação e além disso representam um fator de custo adicional na produção das formulações.

No caso da aplicação combinada de dinitro-anilinas e herbicidas de imidazolinona, tem sido adicionalmente se mostrado favorável a aplicação de quantidades relativamente grandes de adjuvantes, em particular aqueles dos grupo de ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos poli-hidroxi-
5 hidroxi-
hidroxilados, com o propósito de aumentar a eficácia dos ingredientes ativos previamente citados. Em princípio é desejável a obtenção de coformulações que já compreendem este adjuvante. Contudo, ocorre aqui o problema pelo
10 fato de que a incorporação de quantidades relativamente grandes de adjuvantes em uma formulação reduz sua estabilidade na armazenagem e pode levar a problemas com capacidade de diluição em água.

Portanto um objetivo da presente invenção é obter uma coformulação estável na armazenagem de pelo menos um herbicida de dinitro-anilina, em particular pendimetalina, com pelo menos um herbicida de imidazolinona, em particular imazamox, que compreende uma quantidade relativamente grande de pelo menos uma substância tensoativa não-iônica que atua como adjuvante, em particular uma substância do grupo de ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos poli-hidroxi-
15 hidroxi-
hidroxilados. Além disso, a formulação deve ser caracterizada por uma alta estabilidade de diluição, i.e. ela deve ser capaz de ser diluída com água sem problemas e sem ocorrência de uma separação dos ingredientes ativos e/ou de outros componentes. Em particular, é desejável se solventes orgânicos polares puderem ser eliminados.
20

Surpreendentemente, tem sido verificado que este objetivo é alcançado por concentrados líquidos de ingredientes ativos emulsificáveis em água que compreendem os seguintes constituintes:

a) 100 a 400 g/L de pelo menos um herbicida de dinitro-anilina (constituente a);

b) 5 a 100 g/L de pelo menos um herbicida de imidazolinona

na forma de seu sal de amônio ou seu sais de amônio substituídos (constituente b);

c) 20 a 100 g/L de água (constituente c);

5 d) 15 a 150 g/L de pelo menos uma substância tensoativa aniônica que tem pelo menos um grupo ácido sulfônico, na forma de seu sal de sódio, de potássio, de amônio ou de amônio substituído (constituente d);

e) 5 a 100 g/L de pelo menos uma substância tensoativa não-iônica, polimérica que tem pelo menos um grupo poli(óxido de etileno) e pelo menos um radical selecionado de grupos poli(óxido de C₃-C₄-alquilenos)
10 (constituente e);

f) 50 a 250 g/L de pelo menos uma substância tensoativa não-iônica selecionada de ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos polihidroxilados, alquil-poliglicosídeos, C₄-C₁₆-alquil-fenóis etoxilados e C₈-C₂₂-alcanóis etoxilados (constituente f);

15 g) pelo menos um solvente hidrocarboneto até 1 L (constituente g);

sendo que os dados quantitativos de componentes a) a f) em g/L são baseados no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

Consequentemente, a presente invenção em primeiro lugar
20 obtém um concentrado líquido de ingredientes ativos emulsificável em água compreendendo os constituintes a) a g) nas quantidades indicadas acima. Aqui, os dados quantitativos de componentes a) a f) em g/L são baseados no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

A invenção está associada com numerosas vantagens: apesar
25 da presença simultânea de água e de solventes hidrocarboneto imiscíveis em água na presença simultânea de quantidades relativamente grandes de diferentes substâncias tensoativas, não resulta na separação da formulação. Além disso, a formulação é termicamente estável durante um período relativamente longo, i.e. fenômenos de separação não são observados durante

armazenagem em temperaturas baixas de, por exemplo, abaixo de -10°C , nem em temperaturas altas de acima de 40°C ou mesmo 50°C . Além disso, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são quimicamente estáveis, i.e. mesmo sob armazenagem prolongada, habitualmente durante vários meses, em temperatura elevada, por exemplo em temperaturas acima de 40°C ou mesmo acima de 50°C , não ocorre ou pelo menos não ocorre degradação notável de ingredientes ativos. Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção podem ser diluídos com água sem problemas mesmo em dureza de água elevada sem resultar em sedimentação ou formação de creme do ingrediente ativo.

Sob diluição os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção com água, são obtidas emulsões estáveis que geralmente se mantêm estáveis por pelo menos 24 h e frequentemente por pelo menos 48 h sem levar à separação de fases ou mesmo à separação do ingrediente ativo. Consequentemente, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção e as diluições aquosas obteníveis dos mesmos permitem uma aplicação livre de problemas dos ingredientes ativos.

A viscosidade dos concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção é baixa e a 20°C está tipicamente dentro da faixa de 5 a 100, frequentemente 10 a 60 e em particular 15 a 35 mPas (determinada de acordo com CIPAC MT 22.1).

Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreendem como constituinte a) pelo menos um herbicida de dinitro-anilina em uma quantidade de 100 a 400 g/L, em particular em uma quantidade de 150 a 300 g/L e particularmente preferivelmente em uma quantidade de 200 a 280 g/L, baseada no volume total da formulação.

Dinitro-anilinas herbicidas são conhecidas pela pessoa experiente na arte, por exemplo de US 3.257.190, US 3.321.292, US 3.367.949 e de C.D.S. Tomlina, "The Pesticide Manual", 13^a edição, BCPC

(2003) e também de "The Compendium of Pesticide Common Names": [HTTP://www.alanwood.net/pesticides/](http://www.alanwood.net/pesticides/). Exemplos de dinitro-anilinas são benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina e trifluralina. Dinitro-anilinas preferidas são pendimetalina e trifluralina. De acordo com uma modalidade particularmente preferida da invenção, a herbicida de dinitro-anilina é pendimetalina.

Como outro constituinte ativo b), os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreendem pelo menos um herbicida de imidazolinona na forma de seu sal de amônio ou seu sais de amônio substituídos em uma quantidade de preferivelmente 7 a 80 g/L, frequentemente 8 a 60 g/L e em particular 10 a 50 g/L, baseada no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

Herbicidas de imidazolinona tipicamente têm um grupo carboxila e são portanto capazes de formarem um sal com bases aminadas. Sais de amônio de herbicidas de imidazolinona são entendidos com o significado do sal formado pela reação do ácido livre do herbicida de imidazolinona com amônia. Sais de amônio substituídos é entendido com o significado do produto de reação do ácido livre do herbicida de imidazolinona com uma amina primária, secundária ou terciária, em particular uma amina de fórmula geral:



na qual R^1 é C_1 - C_4 -alquila, que opcionalmente traz um substituinte do grupo hidroxila ou C_1 - C_4 -alcóxi, e na qual R^2 e R^3 , independentemente um do outro, são hidrogênio ou têm um dos significados dados para R^1 . Exemplos de sais de amônio substituído são os sais de amônio do respectivo herbicida de imidazolinona com metil-amina, isopropil-amina, dimetil-amina, diisopropil-amina, trimetil-amina, etil-amina, dietil-amina, 2-hidróxi-etil-amina, 2-(2-hidróxi-etóxi)etil-amina, di(2-hidróxi-1-etil)-

amina, benzil-amina e semelhantes. Sais preferidos são os sais de amônio.

Herbicidas de imidazolinona e seu sais são conhecidos pela pessoa experiente na arte, por exemplo de D.L. Schaner, S.L. O'Connor "The Herbicides of imidazolinone", CRC Press Inc., Boca Raton FL, 1991 e
5 também de "The Compendium of Pesticide Common Names", [HTTP://www.alanwood.net/pesticides/](http://www.alanwood.net/pesticides/). Os herbicidas de imidazolinona incluem em particular imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin e imazetapyr. Herbicidas de imidazolinona preferidos são imazamox, imazapic e imazapyr. Em uma modalidade particularmente
10 preferida da invenção, o herbicida de imidazolinona é imazamox. Em particular, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreendem os supramencionados herbicidas de imidazolinona na forma de seus sais de amônio. Em uma modalidade particularmente preferida, imazamox está na forma de seu sal de amônio.

15 Herbicidas de imidazolinona possuem um centro de assimetria no anel imidazolinona e podem por conseguinte estar presentes em forma racêmica ou na forma de seu enantiômero R ou S ou na forma de uma mistura dos enantiômeros, que estão enriquecidas com relação a um dos enantiômeros. Em uma modalidade preferida, o concentrado de ingredientes
20 ativos compreende o herbicida de imidazolinona na forma de o isômero R ou na forma de uma mistura de os enantiômeros que está enriquecida com relação ao enantiômero R. Os enantiômeros dos herbicidas de imidazolinona são conhecidos de US 5.973.154 e também de US 6.339.158. Em uma modalidade particularmente preferida, o concentrado de ingredientes ativos
25 compreende R-imazamox na forma de um sal de amônio ou sais de amônio substituídos ou uma mistura de R-imazamox e S-imazamox na forma de seus sais de amônio ou sais de amônio substituídos que está enriquecida com relação a R-imazamox.

Nos concentrados de ingredientes ativos de acordo com a

invenção, a proporção em peso de constituinte a) para constituinte b) está dentro da faixa de 1:1 a 80:1, frequentemente dentro da faixa de 2:1 a 50:1, preferivelmente dentro da faixa de 4:1 a 35:1, em particular dentro da faixa de 5:1 a 25:1, ou dentro da faixa de 5:1 a 30:1, sendo que o herbicida de imidazolinona é calculado como ácido livre.

Como outro constituinte c), os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreendem 20 a 100 g/L, preferivelmente 40 a 90 g/L e em particular 50 a 80 g/L de água. Preferivelmente, é usada água deionizada que compreende menos do que 200 ppm, em particular menos do que 100 ppm e especificamente menos do que 50 ppm, de cátions de metal polivalente tais como íons cálcio, íons magnésio ou íons ferro.

Como constituinte d), os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreendem pelo menos uma substância tensoativa aniônica que tem pelo menos um grupo ácido sulfônico. Nas composições de acordo com a invenção, a substância tensoativa está presente na forma de seu sal de sódio, de potássio, de amônio ou de amônio substituído. Em relação a isto, as expressões "sal de amônio" e "sal de amônio substituído" têm os significados especificados previamente para os sais de amônio e sais de amônio substituídos de herbicidas de imidazolinona. Preferivelmente, o concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreende a pelo menos uma substância tensoativa aniônica na forma de seu sal de amônio.

Constituinte d) serve tanto para estabilizar o concentrado de ingredientes ativos quanto também para estabilizar a emulsão de ingredientes ativos que resulta da diluição com água.

Exemplos de substância tensoativas aniônicas adequadas de acordo com a invenção são os sais de sódio, de amônio e de amônio substituído de:

- semi-ésteres de ácido C₈-C₂₂-alquil-sulfúrico (também

chamados abaixo de C₈-C₂₂-alquil-sulfatos), tais como, por exemplo, lauril-sulfato (dodecil-sulfato), isotridecil-sulfato, cetil-sulfato e estearil-sulfato;

5 - ácidos C₈-C₂₂-alquil-sulfônicos (também chamados abaixo de C₈-C₂₂-alquil-sulfonatos), tais como, por exemplo, lauril-sulfonato, isotridecil-sulfonato, cetil-sulfonato e estearil-sulfonato;

10 - ácidos aril-sulfônicos, em particular ácidos C₁-C₁₆-alquil-benzeno-sulfônicos, tais como, por exemplo, ácido cumil-sulfônico, ácido octil-benzeno-sulfônico, ácido isooctil-benzeno-sulfônico, ácido nonil-benzeno-sulfônico, ácido decil-benzeno-sulfônico, ácido dodecil-benzeno-sulfônico, ácido isotridecil-benzeno-sulfônico, ácido tetrapropileno-benzeno-sulfônico, ácido C₁₀-C₁₃-alquil-benzeno-sulfônico, ácido naftil-sulfônico, ácidos mono- e di-(C₁-C₁₆)-alquil-naftil-sulfônico, tal como, por exemplo, ácido dibutil-naftil-sulfônico;

15 - ácidos (di)sulfônicos de mono- e di-(C₁-C₁₆)-alquil-difenil-éter, tal como, por exemplo, dissulfonato de dodecil-difenil-éter;

 - sulfatos e sulfonatos de ácidos graxos e ésteres de ácido graxo;

20 - oligoóxi-(C₂-C₃)-alquilenos-(C₈-C₂₂)-alquil-éter-sulfatos, em particular de os semi-ésteres de ácido sulfúrico dos (C₈-C₂₂)-alcanóis etoxilados, tais como, por exemplo, semi-ésteres de ácido sulfúrico de lauril-álcool etoxilado, cetil-álcool etoxilado ou estearil-álcool etoxilado;

 - oligoóxi-(C₂-C₃)-alquilenos-(C₁-C₁₆)-alquil-benzeno-éter-sulfatos, em particular sulfatos dos etoxilatos de (C₁-C₁₆)-alquil-fenóis;

25 - mono- e di-(C₄-C₁₈)-alquil-ésteres de ácido sulfo-succínico (=sulfo-succinatos de (C₄-C₁₈)-dialquila), tal como, por exemplo, sulfo-succinato de dioctila;

 - condensados de ácido naftaleno-sulfônico, de ácido (C₁-C₁₆)-alquil-naftaleno-sulfônico ou de ácido fenol-sulfônico com formaldeído (= condensados de (C₁-C₁₆)-naftaleno-sulfonato-formaldeído, condensados de

(C₁-C₁₆)-alquil-naftaleno-sulfonato-formaldeído e condensados de fenol-sulfonato-formaldeído);

- oligoóxi-(C₂-C₃)-alquilenos-mono-, -di- e -triestiril-fenil-éter-sulfatos, em particular oligoetoxilatos de mono-, di- e triestiril-fenol;

5 Dentre estes, preferência é dada a:

- os sais de sódio e de amônio de ácidos C₄-C₂₀-alquil-benzeno-sulfônicos, por exemplo os sais de sódio e de amônio de ácido octil-benzeno-sulfônico, ácido isooctil-benzeno-sulfônico, ácido nonil-benzeno-sulfônico, ácido decil-benzeno-sulfônico, ácido dodecil-benzeno-sulfônico, 10 ácido isotridecil-benzeno-sulfônico, ácido tetrapropileno-benzeno-sulfônico, ácido C₁₀-C₁₃-alquil-benzeno-sulfônico e misturas, em particular misturas de isômeros dos ácidos alquil-benzeno-sulfônicos supracitados, sendo que os sais de amônio dos ácidos alquil-benzeno-sulfônico previamente mencionados são particularmente preferidos;

15 os sais de sódio e de amônio de semi-ésteres de ácido C₈-C₂₂-alquil-sulfúrico (também chamados abaixo de sais de sódio ou de amônio de C₈-C₂₂-alquil-sulfatos), em particular os sais de sódio e de amônio de lauril-sulfato, dodecil-sulfato, isotridecil-sulfato, cetil-sulfato e estearil-sulfato;

20 sais de sódio ou de amônio de mono- e di-C₄-C₁₈-alquil-ésteres de ácido sulfo-succínico, em particular os sais de sódio e de amônio do di-hexil-éster de ácido sulfo-succínico, do di-n-octil-éster de ácido sulfo-succínico, dos diiso-octil-ésteres de ácido sulfo-succínico e do di-2-etil-hexil-éster de ácido sulfo-succínico;

25 e misturas das substâncias tensoativas aniônicas supramencionadas.

Dentre estes, preferência particular é dada aos sais de sódio e de amônio de ácidos C₄-C₂₀-alquil-benzeno-sulfônico, por exemplo os sais de sódio e de amônio de ácido octil-benzeno-sulfônico, ácido isooctil-benzeno-sulfônico, ácido nonil-benzeno-sulfônico, ácido decil-benzeno-sulfônico,

ácido dodecil-benzeno-sulfônico, ácido isotridecil-benzeno-sulfônico, ácido tetrapropileno-benzeno-sulfônico, ácido C₁₀-C₁₃-alquil-benzeno-sulfônico, e misturas, em particular misturas de isômeros dos acima citados ácidos alquil-benzeno-sulfônicos, sendo que os sais de amônio dos acima mencionados ácidos alquil-benzeno-sulfônico são muito particularmente preferidos.

Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o concentrado de ingredientes ativos compreende, como componente d), pelo menos um sal de amônio de um ácido C₄-C₂₀-alquil-benzeno-sulfônico e em particular o sal de amônio de um ácido C₈-C₁₆-alquil-benzeno-sulfônico, e.g. o sal de amônio de ácido octil-benzeno-sulfônico, de ácido isooctil-benzeno-sulfônico, de ácido nonil-benzeno-sulfônico, de ácido decil-benzeno-sulfônico, de ácido dodecil-benzeno-sulfônico, de ácido isotridecil-benzeno-sulfônico ou uma mistura destes sais de amônio.

O concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção frequentemente compreende constituinte d) em uma quantidade de 20 a 100 g/L, preferivelmente 20 a 80 g/L, em particular em uma quantidade de 20 a 50 g/L, baseada no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

Ademais, como constituinte e), o concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreende uma substância ativa não-iônica que tem pelo menos um, e.g. um ou dois grupos poli(óxido de etileno) e pelo menos um, e.g. um ou dois grupos poli(óxido de C₃-C₄-alquilenos), em particular pelo menos um, e.g. um ou dois grupos poli(óxido de propileno). Em adição, a substância ativa não-iônica também pode ter um ou mais, e.g. um, radical C₁-C₁₀-alquila. Preferivelmente, a substância tensoativa não-iônica, polimérica tem um peso molecular numérico médio de pelo menos 1.500 Daltons, e.g. 1.500 a 100.000 Daltons, em particular pelo menos 2.000 Daltons, e.g. 2.000 a 40.000 Daltons. Preferivelmente, a substância ativa não-iônica um valor de HLB de acordo com Griffin dentro da faixa de 5

a 20 e em particular dentro da faixa de 8 a 18.

Preferivelmente, a substância tensoativa não-iônica polimérica é selecionada de copolímeros em bloco de óxido de etileno - óxido de propileno, em particular de copolímeros em dibloco de óxido de etileno - óxido de propileno e copolímeros em tribloco de óxido de etileno - óxido de propileno, sendo que os copolímeros em di- e tribloco também podem ter um radical C₁-C₁₀-alquila. O peso molecular numérico médio dos copolímeros em dibloco e dos copolímeros em tribloco de óxido de etileno - óxido de propileno está preferivelmente dentro da faixa de 1.500 a 100.000 Daltons, em particular 2.000 a 40.000 Daltons.

O concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção frequentemente compreende constituinte e) em uma quantidade de 7 a 80 g/L, preferivelmente 10 a 70 g/L, em particular em uma quantidade de 15 a 50 g/L, baseada no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

Preferivelmente, a proporção em peso de constituinte d) para constituinte e) nos concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção está dentro da faixa de 20:1 a 1:5, frequentemente 10:1 a 1:3, e em particular dentro da faixa de 5:1 a 1:2.

Como outro constituinte f), o concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreende pelo menos uma substância tensoativa, não-iônica, que também é chamada de adjuvante. De acordo com a invenção, esta é selecionada de ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos poli-hidroxilados, alquil-poliglicosídeos, C₄-C₁₆-alquil-fenóis etoxilados e C₈-C₂₂-alcanóis etoxilados e misturas destas substâncias. A quantidade de constituinte f) é frequentemente 100 a 250 g/L e preferivelmente 150 a 200 g/L, baseada no volume total do concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção.

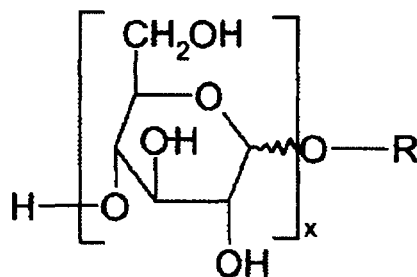
Os ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos poli-hidroxilados são geralmente etoxilatos de mono-, di- ou triésteres de ácidos

graxos com compostos poli-hidroxilados alifáticos ou ciclo-alifáticos que geralmente têm 3, 4, 5 ou 6 grupos hidroxila e 3, 4, 5 ou 6 átomos de carbono, sendo que os ésteres não-etoxilados dos ácidos graxos com os compostos poli-hidroxilados geralmente também têm pelo menos um, preferivelmente 2, 3 ou 4 grupos hidroxila livres. Os constituintes de ácido graxo nestas substâncias são habitualmente derivados de ácidos graxos saturados, mono- ou poliinsaturados, sendo que os ácidos graxos geralmente têm 6 a 22 e em particular 8 a 18 átomos de carbono. Exemplos de constituintes ácidos graxos adequados nestas substâncias são ácidos graxos saturados tais como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behênico, ácido lignocérico e ácido cerótico, ácidos graxos insaturados tais como ácido undecilênico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vacênico, ácido isosênico, ácido citoleico, ácido erúcico e radicais derivados de ácido nervônico, e também ácidos poliinsaturados tais como ácido linoleico, ácido α -linolênico, ácido γ -linolênico, ácido araquidônico, ácido timnodônico, ácido clupanodônico e ácido cervônico, e também misturas dos ácidos graxos supracitados.

Dentre estes, preferência é dada aos ésteres de ácido monograxo etoxilado de glicerol e ésteres de ácidos mono- e digraxos etoxilados - sorbitana e - anidrido de sorbitana, sendo que os radicais ácido graxo nestes compostos têm preferivelmente 8 a 20 e em particular 10 a 18, átomos de carbono. Os radicais ácido graxo podem estar saturados ou mono ou poliinsaturados e são tipicamente derivados dos ácidos graxos supracitados e suas misturas, em particular de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico e suas misturas.

O grau de etoxilação, i.e. o número médio de unidades repetidas derivadas de óxido de etileno, é tipicamente 5 a 50 e em particular 10 a 40 (média numérica).

Alquil-poliglicosídeos são entendidos com o significado de tensoativos não-iônicos que são obteníveis pela reação catalisada por ácido de glicose ou amido com alcoóis graxos que geralmente têm 8 a 22 átomos de carbono (veja também Römpp-Lexikon Chemie, Vol. 1. A-CI, página 118, 10^a edição completamente revisada, 1996, Thieme Verlag, Stuttgart, New York). Alquil-poliglicosídeos tipicamente têm a seguinte estrutura:



na qual x é em média 1,1 a 2,0 e em particular 1,2 a 1,6, e R é um radical alquila linear ou ramificado tendo preferivelmente 8 a 22 átomos de carbono ligados via o átomo de oxigênio anomérico da glicose.

10 Dentre os C₄-C₁₆-alquil-fenóis etoxilados, preferência é dada àqueles com um grau de etoxilação dentro da faixa de 2 a 40 e em particular dentro da faixa de 4 a 30, por exemplo octil-fenol etoxilado, nonil-fenol etoxilado, dodecil-fenol etoxilado, e isotridecil-fenol etoxilado.

15 Dentre os C₈-C₂₂-alcanóis etoxilados, preferência é dada àqueles com um grau de etoxilação de 2 a 40 e em particular 4 a 30, em particular C₁₀-C₁₈-alcanóis etoxilados, tais como decanol etoxilado, dodecanol etoxilado, tridecanol etoxilado, isotridecanol etoxilado, lauril-álcool etoxilado e estearil-álcool etoxilado.

20 Como componente f), em particular éster de ácido graxo etoxilado - sorbitana, em particular ésteres de ácido monograxo etoxilado - sorbitana (polissorbatos) são preferidos, sendo que o radical ácido graxo tipicamente tem 8 a 22 átomos de carbono e em particular 10 a 18 átomos de carbono e é em particular derivado de um dos seguintes ácidos graxos ou de uma sua mistura: ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido

margárico, ácido esteárico, ácido palmitoleico, ácido oleico e ácido linoleico. O grau de etoxilação aqui está tipicamente dentro da faixa de 5 a 40 e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 10 a 30. Em uma modalidade muito particularmente preferida da invenção, componente f) é monolaurato de sorbitana etoxilado.

Como outro componente, as composições de acordo com a invenção compreendem pelo menos um solvente hidrocarboneto. A quantidade de solventes hidrocarboneto tipicamente está dentro da faixa de 100 a 750 g/L e em particular dentro da faixa de 200 a 600 g/L, baseada no volume total da formulação. Preferivelmente, solvente hidrocarboneto tem um ponto de ebulição na pressão atmosférica dentro da faixa de 120 a 300°C, em particular dentro da faixa de 150 a 250°C. Dentro do contexto desta invenção, hidrocarbonetos aromáticos são entendidos com o significado de aromáticos mono- e polinucleares que opcionalmente trazem um ou mais substituintes alifáticos, em particular grupos alquila. Estes incluem além de tolueno, xilenos, em particular misturas de hidrocarbonetos aromáticos que são obtidas como frações durante a destilação, em particular de produtos de petróleo, na faixa de ponto de ebulição indicada. Estes incluem, em particular, produtos comerciais que são conhecidos sob os nomes comerciais Solvesso®, em particular Solvesso® 100, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, Aromatic®, em particular Aromatic® 150 e Aromatic® 200, Hydrosol®, em particular Hydrosol® A 200 e Hydrosol® A 230/270, Caromax®, em particular Caromax® 20 e Caromax® 28, Aromat K 150, Aromat K 200, Shellsol®, em particular Shellsol® A 100 e Shellsol® A 150, e Fin FAS-TX, em particular Fin FAS-TS 150 e Fin FAS-TX 200. Preferência particular é dada às misturas de Solvesso® 150 ND e Solvesso® 200 ND (ExxonMobil Chemical), nas quais o agente carcinogênico potencial naftalina tem sido removido. Assim, Solvesso® 150 ND compreende predominantemente hidrocarbonetos aromáticos tendo 10 ou 11 carbonos que

ebulem dentro da faixa de 175 a 209°C e que são predominantemente alquilbenzenos, enquanto que Solvesso[®] 200 ND compreende predominantemente hidrocarbonetos aromáticos tendo a 10 a 14 átomos de carbono que ebulem dentro da faixa de 235 a 305°C e que são predominantemente alquilnaftalinas. Um outro exemplo dos hidrocarbonetos aromáticos aqui nomeado é um produto comercializado sob o nome comercial Hisol SAS-296, que é uma mistura de 1-fenil-1-xilil-etano e 1-fenil-1-etil-fenil-etano.

Os supracitados constituintes a) a g) geralmente constituem pelo menos 95% em peso, em particular pelo menos 99% em peso e especificamente pelo menos 99,5% em peso, do concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção.

Tem se mostrado vantajoso se o concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção compreende, baseado em seu peso total, não mais do que 5% em peso, em particular não mais do que 1% em peso e especificamente não mais do que 0.5% em peso ou essencialmente nenhuns solventes orgânicos miscíveis com água. Estes são para serem entendidos com o significado de substâncias orgânicas que são líquidas na temperatura ambiente e que, a 25°C, têm uma solubilidade em água de pelo menos 50 g/L, frequentemente pelo menos 100 g/L. Estes incluem C₁-C₄-alcanóis tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol e n-butanol, C₂-C₆-alquilenoglicóis tais como etileno-glicol, propileno-glicol, butileno-glicol, hexileno-glicol, di- e triálquilenoglicóis, N-alquil-lactamas tais como N-metil-pirrolidona, N-etil-pirrolidona, dialquil-sulfonas tal como dimetil-sulfóxido, éteres cíclicos tais como tetra-hidro-furano, dioxano e tetra-hidro-furfuril-álcool.

Ademais, para a estabilidade da formulação, tem se mostrado vantajoso se ela compreender menos do que 200 ppm, em particular menos do que 100 ppm e particularmente preferivelmente menos do que 50 ppm de cátions de metal polivalente, por exemplo cátions de metal alcalino-terroso, íons ferro, e outros cátions de metal de transição.

Além dos constituintes supramencionados, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção podem compreender outros constituintes, como são habitualmente usados em formulações. Estes incluem agentes para ajuste do pH, em particular ácidos, por exemplo ácidos alcano-carboxílicos tendo 1 a 10 átomos de carbono, tais como ácido acético e ácido propiônico e os seus sais, em particular os seus sais de amônio, de sódio e de potássio, tais como acetato de amônio, acetato de sódio, acetato de potássio e propionato de sódio, amônia, bases aminadas, e.g. as supracitadas aminas de fórmula $NR^1R^2R^3$, sais tampão (in)orgânicos tais como hidrogeno-carbonatos, carbonatos, hidrogeno-fosfatos, di-hidrogeno-fosfatos tais como hidrogeno-carboneto de sódio, hidrogeno-carbonato de potássio, hidrogeno-orto-fosfato de dissódio, di-hidrogeno-orto-fosfato de sódio, orto-fosfato de sódio e de amônio, hidrogeno-fosfato de potássio, hidrogeno-orto-fosfato de dipotássio, di-hidrogeno-orto-fosfato de potássio e semelhantes. A quantidade de tais agentes em geral não ultrapassará 0,5 g/L e está frequentemente dentro da faixa de 0,1 a 5 g/L, baseada no volume total da formulação. Preferivelmente, a quantidade destes agentes é escolhida de tal modo que o pH resultante da fase aquosa esteja dentro da faixa de 5 a 9 e em particular dentro da faixa de 6 a 8.

Ademais, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção podem compreender anti-espumantes. Anti-espumantes adequados compreendem polissiloxanos, tais como, por exemplo, poli(dimetil-siloxano), alcoóis de cadeia longa, compostos orgânicos de flúor, ácidos graxos e seus sais, e também suas misturas. Anti-espumantes são habitualmente usados em quantidades de 0,01 a 1 grama por litro do concentrado de ingredientes ativos.

Ademais, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção pode compreender conservantes. Conservantes adequados para evitação de infestação bacteriana das composições de acordo com a

invenção compreendem formaldeído, alquil-ésteres de ácido para-hidróxi-benzóico, benzoato de sódio, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, orto-fenil-fenol, diclorofeno, benzil-álcool-hemiformal, tiazolinona e derivados de isotiazolinona, tais como, por exemplo, alquil-isotiazolinonas e benzisotiazolinonas, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentacloro-fenol, 2,4-dicloro-benzil-álcool e suas misturas. Exemplos de produtos bactericidas comercialmente disponíveis adequados são Proxel[®] (ICI), Acticide[®] RS (Thor Chemie), Kathon[®] (Rohm & Haas) e Acticide MBS (Thor Chemie). Normalmente, a fração de conservantes não ultrapassará 1 g/L e habitualmente estará dentro da faixa de 0,01 a 1 grama por litro.

Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção podem ser geralmente preparados facilmente por misturação dos ingredientes até que seja formado um líquido que se pareça homogêneo. Em qual ordem a adição dos ingredientes ocorre é habitualmente de importância secundária. Por exemplo, os constituintes podem ser adicionados em um recipiente e a mistura obtida é desta maneira homogeneizada, por exemplo por agitação, até que tenha sido formado um líquido homogêneo. Preferivelmente, a dinitro-anilina será primeiramente dissolvida em um pouco do ou todo o solvente hidrocarboneto g), e a solução obtida é nesta maneira misturada com uma solução aquosa de herbicida de imidazolinona na forma de seu sal e com os outros ingredientes do concentrado de ingredientes ativos, por exemplo por misturação de uma solução de dinitro-anilina em constituinte g), que compreende pelo menos um pouco dos constituintes d), e) e/ou f), com uma solução aquosa do sal do herbicida de imidazolinona, que opcionalmente compreende alguns dos ou todos os constituintes d), e) e/ou f). Em particular, o procedimento envolve primeiro a dissolução da dinitro-anilina, e também a maior parte dos ou em particular todos os constituintes d), e) e f) em solvente hidrocarboneto, e misturação da solução obtida nesta maneira com uma solução aquosa do sal do herbicida de imidazolinona, que opcionalmente

compreende o restante dos constituintes d), e) e/ou f). A solução de sal do herbicida de imidazolinona é geralmente preparada por suspensão de ácido livre do herbicida de imidazolinona em água, seguida por uma base adequada para a formação do sal, e.g. um carbonato ou hidróxido de metal alcalino, amônia ou uma amina substituída $NR^1R^2R^3$, sendo que opcionalmente excesso de base é neutralizado pela adição de um ácido, e.g. ácido acético. A mistura tipicamente ocorre em temperaturas a de 10°C a 90°C, em particular de 10°C a 60°C. Temperaturas mais altas, por exemplo 35°C ou 40°C ou acima, são possivelmente convenientes com o propósito de aumentar a velocidade da formação da microemulsão. Por outro lado, a mistura normalmente também pode ser realizada em temperaturas mais baixas, por exemplo a de 10°C a 35°C.

A invenção adicionalmente fornece o uso dos concentrados de ingredientes ativos aqui descrito para controlar o crescimento de plantas indesejadas, em particular para controlar plantas nocivas em plantas cultivadas, em particularmente plantas nocivas em culturas de leguminosas, em particular em culturas de vegetais leguminosos tais como ervilhas e feijões. Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são adequados para controlar um número grande de plantas nocivas monocotiledôneas e dicotiledôneas, em particular para controlar espécies de polygonum, espécies de fumaria, espécies de cerastium, espécies de raphanus, plantas de papoula, plantas de ranúnculo, espécies de anthemis, Aethusa spp. e espécies de capsella.

Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são tipicamente aplicados em uma quantidade tal que resulte a quantidade total dos ingredientes ativos aplicados (quantidade de aplicação total) dentro da faixa de 100 a 4.500 g/ha, em particular dentro da faixa de 200 a 2.200 g/ha. A quantidade de aplicação de herbicida de imidazolinona, calculada como ácido livre, está tipicamente dentro da faixa de 5 a 500 g/h,

em particular dentro da faixa de 10 a 250 g/ha. A quantidade de aplicação de herbicida de dinitro-anilina está tipicamente dentro da faixa de 95 a 4.000 g/ha, em particular dentro da faixa de 190 a 2.000 g/ha.

5 A aplicação dos concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção pode ocorrer no estágio de pré-emergência, i.e. antes da emergência das plantas nocivas, e também na fase de pós-emergência. Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são adequados em particular para controlar plantas nocivas no estágio de pré-emergência.

10 Os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são habitualmente aplicados diluídos com água. Para isto, os concentrados de ingredientes ativos de acordo com a invenção são diluídos com água para a concentração de aplicação desejada, preferivelmente com pelo menos 50 partes de água, e.g. 50 a 5.000 partes de água, em particular com pelo menos 100 partes de água, e.g. 50 a 5.000 partes de água, por parte
15 em peso de concentrado de ingredientes ativos. A diluição é habitualmente realizada pela adição do concentrado de ingredientes ativos de acordo com a invenção na água. Para rapidamente misturar o concentrado com água, agitação, tal como, por exemplo, misturação, é habitualmente usada. Contudo, agitação não é geralmente necessária. Embora a temperatura não seja um fator
20 crítico para a operação de diluição, diluições são habitualmente realizadas em temperaturas dentro da faixa de 0°C a 50°C, em particular a de 10°C a 30°C ou na temperatura ambiente. A água usada para a diluição é geralmente água de torneira. Contudo, a água já pode compreender compostos solúveis em água que são utilizados em proteção de plantação, tais como, por exemplo,
25 nutrientes, fertilizantes ou pesticidas.

Os seguintes exemplos servem para ilustrar a invenção.

Os seguintes materiais de alimentação foram utilizados:

Imazamox: pureza > 95%;

Pendimetalina: pureza > 95%;

Emulsificador aniônico d1): solução de 50-70% em peso de dodecil-benzeno-sulfonato de cálcio em isobutanol;

Emulsificador aniônico d2): solução de 50-70% em peso de dodecil-benzeno-sulfonato de amônio em um solvente hidrocarboneto aromático;

Emulsificador aniônico d3): solução de 60-70% em peso de dioctil-sulfo-succinato de sódio em um solvente hidrocarboneto aromático;

Emulsificador não-iônico e1): copolímero em bloco de óxido de etileno - óxido de propileno, não-iônico, M_N 9000, valor de HLB 14 (Antarox B500, Rhodia);

Emulsificador não-iônico e2): copolímero em bloco de óxido de etileno - óxido de propileno, não-iônico, M_N 6000, valor de HLB 14 (Witconol NS 500K, Akzo Nobel);

Adjuvante não-iônico f1): monooleato de polioxietileno-(20)-sorbitana (Polissorbato 20);

Solvente hidrocarboneto g): mistura de alquil-aromáticos com uma faixa de ebulição de 244-299°C e um teor de naftalina abaixo de 0,9% em peso (Solvesso® 200 ND, Exxon);

Amônia concentrada (34% em peso);

Antiespumante 1: poli(dimetil-siloxano) (Rhodorsil 481, Rhodia);

Anti-espumante 2: emulsão aquosa de poli(dimetil-siloxano) (SAG 220, Kurt Obermeier GmbH&Co.KG).

Procedimento de preparação geral:

Pendimetalina fundida foi dissolvida na quantidade desejada em solvente hidrocarboneto. Nesta foram adicionados sucessivamente o adjuvante não-iônico f1, o emulsificador aniônico d1, d2 ou d3 e o emulsificador não-iônico e1 ou e2, e a mistura foi agitada até que fosse obtida uma solução homogênea.

Imazamox foi suspenso na forma do ácido livre na quantidade desejada de água e neutralizado com solução de amônia concentrada, dando uma solução límpida. O pH da solução foi ajustado para pH 6,4-6,7 usando ácido acético de concentração 10%. As quantidades desejadas de hidrogeno-orto-fosfato de dissódio e de di-hidrogeno-orto-fosfato de potássio foram adicionadas e a mistura foi agitada até que fosse obtida uma solução homogênea de imazamox-amônio.

A solução da pendimetalina foi inicialmente introduzida em um misturador de laboratório de velocidade alta com um sistema de rotor-estator (Silverson L4RT com tela emulsificadora). O antiespumante e a solução aquosa de imazamox-amônio foram adicionados e a mistura foi agitada por 10 min na velocidade de agitação máxima.

As composições de Exemplos 1 a 14 e de Exemplos Comparativos V1 a V4 são apresentadas em Tabela 1 abaixo:

15 Tabela 1:

Constituinte	V1	V2	V3	V4
Pendimetalina [g/L]	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7
Amônia (34%) [g/L]	3,9	3,9	3,9	3,9
Água [g/L]	65	65	65	65
AE d1) [g/L] ¹⁾	32	0	0	0
AE d2) [g/L] ¹⁾	0	12,8	19,2	0
AE d3) [g/L] ¹⁾	0	0	0	15,7
NE e1) [g/L]	0	51,2	44,8	51,4
NE e2) [g/L]	32	0	0	0
Adjuvante fl) [g/L]	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/L]	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/L]	0,05	0,05	0,05	0,05
HS	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

Continuação de Tabela 1:

Constituinte	1	2	2	4
Pendimetalina [g/L]	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7
Amônia (34%) [g/L]	3,9	3,9	3,9	3,9
Água [g/L]	65	65	65	65
AE d1) [g/L] ¹⁾	0	0	0	0
AE d2) [g/L] ¹⁾	44,8	38,4	32	25,6
AE d3) [g/L] ¹⁾	0	0	0	0
NE e1) [g/L]	19,2	25,6	32	38,4

NE e2) [g/L]	0	0	0	0
Adjuvante fl) [g/L]	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/L]	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/L]	0,05	0,05	0,05	0,05
HS	ad 1 l	Ad 1 l	ad 1 l	ad 1 l

Continuação de Tabela 1:

Constituinte	5	6	7	8	9
Pendimetalina [g/L]	250	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Amônia (34%) [g/L]	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Água [g/L]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/L] ¹⁾	0	0	0	0	0
AE d2) [g/L] ¹⁾	0	0	0	0	0
AE d3) [g/L] ¹⁾	62,8	54,9	47,1	39,2	31,3
NE e1) [g/L]	12,9	17,2	25,7	32,1	38,5
NE e2) [g/L]	0	0	0	0	0
Adjuvante fl) [g/L]	167	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/L]	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/L]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
HS	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L

Continuação de Tabela 1:

Constituinte	10	11	12	13	14
Pendimetalina [g/L]	250	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Amônia (34%) [g/L]	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Água [g/L]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/L] ¹⁾	0	0	0	0	0
AE d2) [g/L] ¹⁾	28,8	25,6	0	0	0
AE d3) [g/L] ¹⁾	0	0	53,8	50	46
NE e1) [g/L]	35,2	38,4	19,3	22,5	25,5
NE e2) [g/L]	0	0	0	0	0
Adjuvante fl) [g/L]	167	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/L]	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/L]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
HS	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L	ad 1 L

AE = Emulsificador aniônico, NE = Emulsificador não-
iônico, HS = Solvente hidrocarboneto

- 5 1) A quantidade de solução de emulsificador realmente usada
está indicada.

Teste das formulações:

Para determinar a estabilidade química da formulação, o teor
de pendimetalina foi determinado por métodos conhecidos na literatura como
10 o foi o teor de imazamox por meio de HPLC em fase reversa (coluna de

cromatografia e.g. Zorbax Eclipse modelo 250 mm x 4,6 mm; eluente e.g. mistura de acetonitrila / água / tetra-hidro-furano) antes e após a armazenagem.

5 Para determinar a estabilidade física, as formulações em cada caso foram armazenadas em cubetas na temperatura desejada durante um certo período e então a turvação e/ou formação de uma separação de fases foi avaliada.

10 Para determinar a estabilidade da diluição, as formulações foram armazenadas a 30°C com agitação em água CIPAC-A ou água CIPAC D de tal modo que resultasse uma cerca concentração da formulação. As diluições foram armazenadas em uma proveta por até 24 h e a formação de espuma, óleo ou creme foi avaliada.

Exemplo Comparativo 1:

15 O concentrado de ingredientes ativos do Exemplo Comparativo 1 não exibiu separação de fases após 4 semanas a -5°C. Após 12 semanas a 40°C e após 2 semanas a 54°C, havia formado um precipitado parcamente solúvel.

20 Com a diluição do concentrado de ingredientes ativos do Exemplo Comparativo 1 com água CIPAC-A ou água CIPAC-D para concentrações de 4,5% v/v e a 1,1% v/v, foram obtidas espontaneamente emulsões que, mesmo após 24 h a 20°C, não exibiram separação de fases.

Exemplos 1 a 4, Exemplos Comparativos V2 e V3:

25 Os concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 1 a 4 e de Exemplo Comparativos V2 e V3 foram armazenados por 10 dias a 20°C e avaliados com relação à aparência óptica. Os concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 1 a 4 diretamente após a preparação ficaram suavemente turvos, enquanto que no caso dos concentrados de ingredientes ativos dos Exemplos Comparativos V2 e V3, foi observada uma significativa separação em 2 ou mais fases. Após 10 dias a 20°C, os concentrados de ingredientes

ativos de Exemplos 1 e 4 ficaram suavemente turvos e os concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 2 e 3 ficaram límpidos. Os concentrados de ingredientes ativos de Exemplos Comparativos V2 e V3 foram turvos opacos após agitação e, no caso de Exemplo Comparativo V3, exibiu 2 fases.

- 5 Para determinar a estabilidade térmica, amostras dos concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 1 a 4 e de Exemplo Comparativo V3 foram armazenadas em cubetas em cada caso por uma hora a 25, 30, 40, 45, 50 e 54°C, e então a aparência óptica foi avaliada visualmente. Os resultados são resumidos em Tabela 2:

10 Tabela 2

Temperatura de armazenagem [°C]	1	2	3	4	V3
54	turvo	turvo	turvo	límpido	separação de fases
50	turvo	turvo	turvo	límpido	separação de fases
45	turvo	turvo	límpido	límpido	separação de fases
40	turvo	turvo	límpido	límpido	separação de fases
30	turvo	límpido	límpido	límpido	separação de fases
25	límpido	límpido	límpido	límpido	separação de fases

- 15 Para determinar a estabilidade de diluição, os concentrados de ingredientes ativos foram diluídos com água CIPAC-A ou água CIPAC-D em cada caso para concentrações de 4,5% v/v e também para 0,33% v/v. Exceto o Exemplo Comparativo V2, emulsões foram espontaneamente obtidas em todos os casos. Em cada caso 100 mL das emulsões resultantes foram armazenados por 2 h a 30°C em uma proveta e então a formação de óleo ou de creme foi determinada. Os resultados são resumidos em Tabela 3 abaixo:

Tabela 3:

	1	2	3	4	V2
	Diluição com água CIPAC-A para 4,5% v/v				
Óleo [ml]	0	0	0	0	2
Creme [ml]	0	0	0	0	
	Diluição com água CIPAC-D para 4,5% v/v				
Óleo [ml]	0	0	0	0	2
Creme [ml]	0	0	0	0	
	Diluição com água CIPAC-A para 0,33% v/v				
Óleo [ml]	0	0	0	0	0
Creme [ml]	0	0	0	0	0,5
	Diluição com água CIPAC-D para 0,33% v/v				
Óleo [ml]	0	0	0	0	0
Creme [ml]	0	0	0	0	0,5

Exemplos 5 a 9, Exemplo Comparativo V4:

Para determinar a estabilidade térmica, amostras dos concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 5 a 9 e de Exemplo Comparativo V4 foram armazenadas em cubetas em cada caso por uma hora a -5, 0, 54, 60, 65, 70, 75 e 80°C e também -10 a +10°C (ciclo de temperatura, em cada caso 12 h oscilante, 5 ciclos) e então a aparência óptica foi avaliada visualmente. Os resultados são resumidos em Tabela 4:

Tabela 4

Temperatura de armazenagem [°C]	5	6	7	8	9	V4
80	++	++	++	-	-	-
75	++	++	++	++	-	-
70	++	++	++	++	-	-
65	++	++	++	++	o	-
60	++	++	++	++	+	-
54	++	++	++	++	++	-
0	++	++	++	+	+	-
-5	++	++	++	+	+	-
-10/+10	++	++	++	+	+	-

10 "++" = límpido, "+" = suavemente turvo, "o" = turvo, "-" separação de fases

Exemplos 10 a 14:

Para determinar a estabilidade térmica, amostras dos concentrados de ingredientes ativos de Exemplos 10 a 14 foram armazenadas em cubetas em cada caso por 8 semanas a -10, -5, 0, 10, 23, 30, 40 e 50°C e também a de -10 a +10°C (ciclo de temperatura, em cada caso 12 h oscilante,

15

5 ciclos) e então a aparência óptica foi avaliada visualmente. Os resultados são resumidos em Tabela 5:

Tabela 5

Temperatura de armazenagem [°C]	10	11	12	13	14
50	+	+	+	+	+
40	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+
23	+	+	+	+	+
10	+	+	+	+	+
0	o	-	+	+	+
-5	+	-	+	+	+
-10	-	-	+	+	+
-10/+10	++	++	+	+	+

"++" = límpido, "+" = suavemente turvo, "o" = turvo, "-" separação de fases

- 5 Para determinar a estabilidade de diluição, o concentrado de ingredientes ativos de Exemplo 13 foi diluído com água CIPAC-A ou água CIPAC-D diretamente após sua preparação e também após armazenagem por 2 semanas a 54°C em cada caso para concentrações de 4,5% v/v e para 0,5% v/v. A formação de emulsão ocorreu em todos os casos sem problemas. As
- 10 emulsões resultantes foram avaliadas com relação à formação de óleo ou creme em cada caso 30 min, 2 h e 24 h após diluição e armazenagem da emulsão a 30°C. Exceto os concentrados de ingredientes ativos diluídos para 4,5% v/v, em nenhum momento houve formação de óleo, creme ou sedimento observada nas emulsões resultantes. As emulsões que haviam sido preparadas por diluição
- 15 do concentrado de ingredientes ativos recém-preparado com água CIPAC-A ou com água CIPAC-D para 4,5% v/v não exibiram formação de óleo, creme ou sedimento a 30 min e 2 h. Após 24 h, foram observados traços de sedimento que puderam ser reemulsificados sem problemas por agitação da emulsão. As emulsões que haviam sido preparadas por diluição do concentrado de
- 20 ingredientes ativos armazenado por 2 semanas a 54°C com água CIPAC-A ou com água CIPAC-D para 4,5% v/v não exibiu formação de óleo, creme ou sedimento a 30 min e 2 h. Após 24 h, foram observados traços de sedimento que puderam ser reemulsificados sem problemas por agitação da emulsão.

REIVINDICAÇÕES

1. Concentrado de ingredientes ativos líquido emulsificável em água, caracterizado pelo fato de compreender os seguintes constituintes:

- a) 100 a 400 g/L de um herbicida de dinitro-anilina, selecionado a partir de benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, fluclorealina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina e trifluralina;
 - b) 5 a 100 g/L de um herbicida de imidazolinona na forma de seu sal de amônio ou de seu sal de amônio substituído, em que o herbicida de imidazolinona é selecionado a partir de imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin e imazetapyr;
 - c) 20 a 100 g/L de água;
 - d) 15 a 150 g/L de uma substância tensoativa aniônica que é selecionada de sais de sódio ou de amônio de ácidos C₄-C₂₀-alquil-benzeno-sulfônicos, de semi-ésteres de ácidos C₈-C₂₂-alquil-sulfúricos e de mono- e di-C₄-C₁₈-alquil-ésteres de ácido sulfo-succínico e suas misturas;
 - e) 5 a 100 g/L de uma substância tensoativa não-iônica, polimérica que é selecionada de copolímero em bloco de óxido de etileno - óxido de propileno;
 - f) 50 a 250 g/L de uma substância tensoativa não-iônica selecionada de ésteres de ácido graxo etoxilado - compostos polihidroxilados, alquil-poliglicosídeos, C₄-C₁₆-alquil-fenóis etoxilados e C₈-C₂₂-alcanóis etoxilados; e
 - g) pelo menos um solvente hidrocarboneto até 1 L, em que o solvente hidrocarboneto tem um ponto de ebulição na pressão atmosférica dentro da faixa de 120 a 300°C;
- sendo que os dados quantitativos de componentes a) a f) em g/L são baseados no volume total do concentrado de ingredientes ativos.

2. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um herbicida de dinitro-anilina é pendimetalina.

3. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o herbicida de imidazolinona é imazamox.

4. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a proporção em peso de constituinte a) para constituinte b) está dentro da faixa de 2:1 a 50:1.

5. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que componente d) é selecionado dos sais de amônio de ácidos C₄-C₂₀-alquil-benzeno-sulfônicos.

6. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o constituinte e) tem um peso molecular numérico médio dentro da faixa de 1.500 a 100.000 Daltons.

7. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a proporção em peso de constituinte d) para constituinte e) está dentro da faixa de 20:1 a 1:5.

8. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o constituinte f) é selecionado de ésteres de ácido graxo - sorbitana etoxilados.

9. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o constituinte g) é selecionado de alquil-aromáticos.

10. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de

compreender menos do que 200 ppm de cátions de metal polivalente.

11. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender pelo menos um tampão inorgânico.

5

12. Concentrado de ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os constituintes a) a g) constituem pelo menos 99% em peso de concentrado de ingredientes ativos.

10

13. Uso de concentrado de ingredientes ativos como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser para controlar o crescimento de plantas indesejadas.