



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112012017207-7 A2



(22) Data do Depósito: 10/01/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 24/09/2020

(54) **Título:** DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDO IMISCÍVEIS, PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDO IMISCÍVEIS, FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA, MÉTODO PARA CONTROLAR UMA ERVA-DANINHA INDESEJADA EM LOCAL

(51) **Int. Cl.:** A01N 25/30; A01N 25/04; A01N 41/04.

(30) **Prioridade Unionista:** 12/01/2010 IN 90/MUM/2010.

(71) **Depositante(es):** UNITED PHOSPHORUS LIMITED.

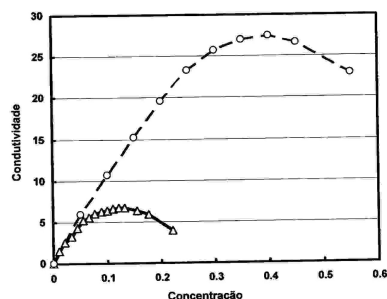
(72) **Inventor(es):** JAIDEV RAJNIKANT SHROFF; VIKRAM RAJNIKANT SHROFF; PRAKASH MAHADEV JADHAV.

(86) **Pedido PCT:** PCT IN2011000019 de 10/01/2011

(87) **Publicação PCT:** WO 2011/086576 de 21/07/2011

(85) **Data da Fase Nacional:** 12/07/2012

(57) **Resumo:** DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA, MÉTODO PARA CONTROLAR UMA ERVA-DANINHA INDESEJADA EM UM LOCAL É descrita uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis compreendendo pelo menos um sal de herbicida solúvel em água; um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo em combinação com pelo menos um alcóxilato de óleo vegetal; e água e um processo para seu preparo. É também descrita uma formulação de microemulsão agroquímica compreendendo a dispersão isotrópica e um método para controlar uma erva-daninha em um local desejado compreendendo a aplicação da formulação de microemulsão.



DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA, MÉTODO PARA
5 **CONTROLAR UMA ERVA-DANINHA INDESEJADA EM UM LOCAL**

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição agroquímica estável altamente carregada compreendendo um ingrediente ativo herbicida solúvel em água compreendido dentro de uma mistura líquida organizada. Mais
10 especificamente, a presente invenção refere-se a uma composição agroquímica estável de armazenamento compreendendo um ingrediente ativo herbicida solúvel em água e um sistema de surfactante compreendido dentro de uma dispersão isotrópica organizada de uma pluralidade de líquidos imiscíveis.

Histórico da Invenção

15 O desafio envolvido ao desenvolver os produtos comercialmente aceitáveis contendo compostos ativos agrícolas continua a aumentar devido à rápida emergência de exigências mais complexas do cliente e regulatórias. Essas composições agrícolas devem exibir a estabilidade química excelente e também devem manter um alto nível de estabilidade física sob uma variedade severa de
20 condições de armazenamento e uso. O manuseio de um produto líquido nas instalações de armazenamento a granel representa um desafio especial, pois o produto pode ser submetido às altas forças de cisalhamento em ambas as temperaturas altas e baixas. Essa área emergente de desempenho é crítica à satisfação do cliente e ao sucesso comercial com um produto, já que a
25 compatibilidade deficiente na mistura de uso final pode causar bloqueio das telas do pulverizador e bocais, impedindo a adequada aplicação do produto. Ao mesmo tempo que a demanda sobre o desempenho da composição agroquímica tem aumentado, o número de produtos químicos auxiliares aprovados para uso nas composições agroquímicas pelas diversas autoridades regulatórias tem diminuído
30 devido aos padrões mais rigorosos das propriedades toxicológicas e ecológicas desses materiais.

As composições agroquímicas são geralmente preparadas usando um ou mais adjuvantes por vezes em combinações específicas para fornecer a
atividade biológica ideal. Muito foi publicado sobre a seleção dos adjuvantes e
35 combinações específicas de adjuvantes que foram projetados para atingir efeitos

específicos com agroquímicos individuais e classes de agroquímicos. Por vezes, quanto maior a concentração do agroquímico ativo e seus adjuvantes associados, maior é a probabilidade da estabilidade da formulação ser perturbada e um ou mais componente se separarem, por exemplo, como uma fase discreta. De modo geral, a
5 separação de uma fase discreta de um agroquímico é altamente indesejável, particularmente quando a formulação é vendida em contêineres a granel. Nessas circunstâncias, é virtualmente impossível re-homogeneizar a formulação e atingir a distribuição uniforme dos componentes na diluição e pulverização. Além do mais, a
10 formulação especialmente quando na forma de uma dispersão de dois ou mais fluidos imiscíveis, deve ser estável com relação ao armazenamento por períodos prolongados em ambos os climas quentes e frios. Todos esses fatores apresentam problemas terríveis ao formulador.

A patente US6117820 ensina uma formulação de concentrado agroquímico aquoso contendo a) um eletrólito agroquímico, tal como, sais de
15 glifosato, fomesafena, glufosinato, paraquat ou bentazona, b) um adjuvante alcoilado, c) um alquilglicosídeo e d) um co-surfactante que interage com o alquilglicosídeo para formar um sistema aquoso estruturado. Da mesma forma, o documento US6207617B1 ensina o uso do sistema de surfactante de polioxietileno alquiléter ou alqueniléter para fazer uma formulação de concentrado aquoso
20 estável. Entretanto, essas patentes deixam de apreciar um sistema de surfactante fornecido de acordo com esta invenção. Além disso, existe uma necessidade apreciável na técnica para uma formulação que seja uma composição de herbicida solúvel em água altamente carregada e livre de solvente que também seja estável de forma física/química e termodinâmica. Além disso, é geralmente conhecido que
25 um surfactante "dessaliniza" na presença de um sal solúvel em água. O alquilglicosídeo presente nas composições da invenção descrita nas patentes acima impede uma "dessalinização" do surfactante ao formar um complexo com o co-surfactante. Dessa forma, é desejado fornecer uma formulação que não causa qualquer dessalinização de um surfactante na presença de um sal sem a
30 necessidade da presença de um alquilglicosídeo.

Também foi observado no passado que um alto carregamento dos ingredientes ativos em uma formulação sempre resulta em um produto instável no armazenamento. Em contraste, o sistema de surfactante da presente invenção é capaz de acomodar uma alta concentração dos ingredientes ativos herbicidas

solúveis em água e a formulação resultante é surpreendentemente também averiguada como estável no armazenamento.

Existe uma necessidade na técnica para sistemas surfactante para desenvolver uma formulação que apresente características exclusivas de desempenho e um bom perfil de segurança ambiental. O referido sistema de surfactante também deve possuir uma boa estabilidade físico-química mesmo em concentrações superiores.

É vantajoso de acordo com uma realização da presente invenção preparar uma formulação que é termodinamicamente estável e uma dispersão isotrópica de um líquido em pelo menos outro líquido imiscível. Essas formulações também são convencionalmente preparadas como formulações de microemulsão, que são formadas espontaneamente mediante mistura simples. Essas formulações de microemulsão são estabilizadas por um filme de surfactante adsorvido na interface de líquido/líquido. Entretanto, a presente invenção refere-se a qualquer dispersão isotrópica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, em que o ingrediente ativo é particionado entre os micro-domínios dos referidos líquidos, que podem ser espontânea ou coercivamente formulados. Em uma realização, as formulações de acordo com a presente invenção representam uma formulação de microemulsão.

Entretanto, é conhecido por ser difícil preparar uma microemulsão estável de um herbicida solúvel em água. A microemulsão resultante de um herbicida solúvel em água também é exigida para atender as exigências do usuário final para controle efetivo de erva-daninha, incluindo boa segurança da safra.

Outro desafio é que os surfactantes devem ser cuidadosamente selecionados por inúmeros motivos: (a) como agentes emulsificantes para estabilizar fisicamente a formulação, (b) como dispersantes para impedir a agregação de partículas de óleo quando a formulação é diluída na água para aplicação nas plantas, e (c) como adjuvantes para aprimorar a eficácia herbicida de um ou mais ingrediente ativos, por exemplo, ao melhorar a retenção ou adesão nas superfícies foliares da composição aplicada ou ao melhorar a penetração do(s) ingrediente(s) ativo(s) através das cutículas ao interior da folhagem da planta e (d) acomodar com êxito a alta carga de ingrediente ativo. É claro que a seleção de um surfactante de modo a atender todos esses objetivos é por si só uma tarefa desafiante.

Dessa forma, todos esses desafios foram surpreendentemente atendidos por uma invenção imediatamente abaixo definida.

Vantagens da Invenção

Uma vantagem da presente invenção é mistura líquida organizada de herbicida solúvel em água de armazenamento estável e altamente carregada de ingrediente ativo.

5 Outra vantagem da presente invenção é uma formulação estável compreendendo um herbicida solúvel em água que é isento de qualquer turvação ou separação de fase.

Ainda outra vantagem da invenção é uma formulação de herbicidas solúveis em água tendo bioeficácia melhorada.

10 Ainda outra vantagem do referido sistema de surfactante é que é livre de solvente e altamente ecologicamente correto.

Uma vantagem adicional da presente invenção é um processo para preparar uma formulação compreendendo um herbicida solúvel em água sozinho ou em combinação conforme aqui descrito nesta descrição.

15 Outra vantagem da invenção é um sistema de surfactante apresentando ponto de congelamento muito baixo, que quando utilizado nas formulações agroquímicas, concede boa estabilidade ao produto final, mesmo em baixas temperaturas e alto carregamento de droga.

Ainda outra vantagem da presente invenção é uma composição agrícola
20 que exhibe excelente estabilidade química e física sob uma variedade severa de condições de armazenamento e uso.

Essas e outras vantagens da presente invenção serão aparentes a partir da descrição da invenção doravante definida.

Sumário da Invenção

25 De forma correspondente, em um aspecto, a presente invenção fornece uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que a referida dispersão compreende:

(a) pelo menos um sal de herbicida solúvel em água; e

30 (b) um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo em combinação com pelo menos um alcoxilato de óleo vegetal;

(c) opcionalmente, uma quantidade pré-determinada de um óleo; e

(d) água;

em que o referido sal de herbicida solúvel em água é particionado entre os micro-
35 domínios de cada referido líquido.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que a referida dispersão compreende:

- (a) pelo menos um sal de herbicida solúvel em água;
- 5 (b) um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo em combinação com pelo menos um etoxilado de óleo vegetal; e
- (c) pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve;
- (d) opcionalmente, uma quantidade pré-determinada de um óleo; e
- 10 (e) água;

em que o referido sal de herbicida solúvel em água é particionado entre os micro-domínios de cada referido líquido.

Em ainda outro aspecto, a presente invenção fornece um processo para o preparo de uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que o referido processo compreende:

- (a) misturar um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo com pelo menos um etoxilado de óleo vegetal sob agitação para obter uma mistura uniforme;
- (b) misturar uma quantidade efetiva de forma herbicida de pelo menos um sal de herbicida solúvel em água e, opcionalmente, misturar uma quantidade pré-determinada de pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve à mistura da etapa (a); e
- 20 (c) adicionar uma quantidade pré-determinada de um primeiro líquido e uma quantidade pré-determinada de um segundo líquido imiscível com o referido primeiro líquido adicionado à solução da etapa (b).

Em um aspecto adicional, a presente invenção fornece um processo para o preparo de uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que o referido processo compreende:

- (a) misturar uma quantidade efetiva de um ingrediente ativo herbicida solúvel em água com uma quantidade pré-determinada de um alquil cellosolve em uma quantidade pré-determinada de um primeiro líquido; e
- 30 (b) adicionar um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo, pelo menos um etoxilado de óleo vegetal e uma quantidade pré-determinada de um segundo líquido imiscível com o primeiro líquido

adicionado sob agitação, sequencial ou simultaneamente, à mistura da etapa (a) para obter uma mistura líquida clara isotropicamente dispersa.

Em ainda outro aspecto, a presente invenção fornece um método para
5 controlar uma erva-daninha indesejada em um local compreendendo a aplicação de uma dispersão líquida isotrópica de acordo com a presente invenção no local desejado.

Em uma realização, a presente invenção fornece uma formulação de microemulsão agroquímica compreendendo:

- 10 (a) uma quantidade efetiva de forma herbicida de fomesafena sódica;
- (b) um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo em combinação com pelo menos um etoxilado de óleo vegetal; e
- (c) pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve;
- 15 (d) opcionalmente, uma quantidade pré-determinada de um óleo; e
- (e) água;

em que a referida quantidade efetiva de forma herbicida de fomesafena sódica é particionada entre os micro-domínios da referida água adicionada e óleo.

Descrição Detalhada da Invenção

20 Os presentes inventores surpreendentemente averiguaram que uma combinação de um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo com um etoxilado de óleo vegetal, fornece uma dispersão estável de uma mistura líquida compreendendo um sal de herbicida solúvel em água na presença de quantidades pré-determinadas de pelo menos dois líquidos imiscíveis. Em uma realização, as
25 formulações de acordo com a presente invenção compreendem a água como o primeiro líquido e um óleo pré-determinado, que é imiscível com a água, como o segundo líquido. Foi averiguado que uma formulação compreendendo esse sistema de surfactante e um herbicida solúvel em água é estável de forma físico-química mesmo em um alto carregamento do ingrediente ativo. Além disso, não houve
30 alteração na estabilidade química e física de tais formulações, mesmo após um armazenamento prolongado.

Em uma realização, nenhum componente adicional de óleo pode ser adicionado de forma alheia quando o hidrocarboneto do sistema de surfactante adicionado constitui os micro-domínios de óleo. Entretanto, é vantajoso se uma
35 quantidade pré-determinada de um óleo for adicionada. Conforme aqui usado, o

termo "fase de óleo" ou "micro-domínio de óleo" ou outros tais termos denotarão o componente de óleo constituído pelo componente de óleo adicionado de forma alheia ou pode ser constituído pela porção de hidrocarboneto do sistema de surfactante externamente adicionado.

5 Em uma realização, a dispersão líquida da invenção é uma microemulsão e, ainda de forma vantajosa, é uma microemulsão de óleo em água. Foi averiguado que uma combinação de um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo com um etoxilado de óleo vegetal fornece uma solubilização micelar estável de um sal agroquímico solúvel em água. Foi ainda considerado surpreendente que
10 o agroquímico solúvel em água residiu nos micro-domínios de cada referido líquido imiscível presente nas formulações da presente invenção. O particionamento termodinâmico de um sal herbicida solúvel em água na fase aquosa e, especificamente, sua solubilização micelar na fase hidrocarboneto foi considerado surpreendente. As formulações de acordo com a presente invenção podem ser
15 apresentadas como um concentrado herbicida, de modo que seja normalmente diluído com um volume adequado de água antes da aplicação, por exemplo, por pulverização na folhagem das plantas. As formulações de acordo com a presente invenção compreendem de forma vantajosa pelo menos cerca de 5% e até cerca de 50% por peso de um herbicida solúvel em água.

20 Em uma realização, as formulações de acordo com a presente invenção compreende pelo menos cerca de 45% de pureza por peso, de forma mais vantajosa pelo menos cerca de 40% de pureza por peso do ingrediente ativo herbicida solúvel em água.

Outra vantagem das presentes formulações é que essas formulações
25 são altamente carregadas por droga e ainda livres de um solvente convencional. De forma mais vantajosa, o herbicida solúvel em água é sal de fomesafena, de forma ainda mais vantajosa, sal de sódio de fomesafena.

A fomesafena sódica é quimicamente conhecida como (EZ)-5-(2-cloro- α,α,α -trifluoro-p-toliloxi)-N-mesil-2-nitrobenzenocarboximidato de sódio tendo a
30 fórmula molecular $C_{15}H_9ClF_3N_2NaO_6S$. A fomesafena e seus sais são herbicidas de amina amplamente usados.

A presente invenção assim fornece uma formulação de armazenamento estável e altamente carregada compreendendo pelo menos um sal de herbicida solúvel em água e um sistema de surfactante de um éster sorbitano ou um
35 alcóxilato do mesmo em combinação com um etoxilado de óleo vegetal. A

formulação de acordo com a presente invenção é, em uma realização mais vantajosa, embora não necessariamente, uma microemulsão. As microemulsões são misturas líquidas claras, estáveis e isotrópicas de óleo, água e surfactante, frequentemente em combinação com um co-surfactante.

5 Em uma realização, o éster sorbitano é alcoxlado. De forma vantajosa, ambos o éster sorbitano alcoxlado e alcoxlato de óleo vegetal são derivados a partir de uma origem vegetal e, conseqüentemente, são ecologicamente corretos e também são biodegradáveis na natureza. Foi considerado surpreendente que uma combinação de um éster sorbitano alcoxlato com um etoxilado de óleo vegetal
10 forneceu uma estabilização micelar estável de um sal de herbicida solúvel em água distribuído na fase aquosa, bem como, na fase de hidrocarboneto micelar. Em contraste, foi observado pelos presentes inventores que quando o éster sorbitano alcoxlado foi usado sozinho na composição, o sistema resultante foi uma solução clara e não uma dispersão e gerou quantidade considerável de espumação (Ver
15 TABELAS 1,2, 3 e 4 abaixo). Da mesma forma, o uso de somente óleo vegetal alcoxlado não resultou em um sistema de dispersão e o resultado de tal sistema foi uma solução turva. Foi, de fato, surpreendente que uma combinação de éster sorbitano alcoxlado junto com um alcoxlato de óleo vegetal forneceu uma
20 formulação dispersa isotrópica de líquido-líquido altamente carregada e de armazenamento estável. Foi ainda averiguado que o componente de monooleato sorbitano etoxilado do sistema de surfactante de acordo com a presente invenção reduziu o ângulo de contato entre o ingrediente ativo e superfície da folha. Isso levou a um aumento na superfície de contato entre as partículas do ingrediente ativo e a superfície da folha com um aumento conseqüente na penetração de
25 droga.

 Foi ainda considerado surpreendente que o sistema de surfactante da presente invenção junto com o óleo, seja adicionado de forma alheia ou inerentemente gerado a partir da porção de hidrocarboneto do sistema de surfactante, e a água resultou em um sistema de emulsão na ausência de um
30 herbicida solúvel em água, porém não resultou em um líquido-líquido isotrópico desejado pelos presentes inventores. Foi somente após a adição do herbicida solúvel em água à emulsão acima que uma dispersão líquida-líquida isotrópica estabilizada micelar foi obtida.

 Sem estar vinculado à teoria, acredita-se que, na ausência do
35 ingrediente ativo solúvel em água, a embalagem geométrica do sistema de

surfactante na presença de pelo menos dois líquidos é incapaz de auto-agregar em micro-domínios de líquido. Uma porção do ingrediente ativo herbicida penetra a camada paliçada do sistema de surfactante e favorece a auto-agregação do sistema de surfactante para formar um micro-domínio auto-agregado organizado, que foi inesperado e considerado surpreendente.

Em uma realização, o éster sorbitano é alcoxilado. Os ésteres sorbitanos alcoxilados são compostos hidrofílicos exibindo altos valores de HLB e possuem uma afinidade notável com a água. A presente invenção permite diferentes valores de HLB desejados pelo formulador para serem atingidos ao selecionar o tipo de metade de éster e o número de mole do óxido de etileno.

Em uma realização, o alcoxilato é um etoxilato. Em outra realização, o éster sorbitano é um éster de ácido graxo. Por exemplo, o éster sorbitano pode ser sorbitano monooleato ou sorbitano linolato. O éster pode alternativamente também ser selecionado a partir de laureato, miristato, estearato, oleato, linolato, laureato e palmitato.

Em uma realização, o éster sorbitano alcoxilado é sorbitano monooleato etoxilado.

Sabe-se na técnica que as soluções são mais estáveis do que as dispersões. Entretanto, um sistema de solução clara tem uma tendência a precipitar o ingrediente ativo para fora da formulação com a pequena variação na temperatura ou pH. A precipitação do ingrediente ativo aumenta a tendência da formulação de ficar turva. O ingrediente ativo precipitado para fora do sistema dessa forma muitas vezes assenta no contêiner e forma o sedimento. Uma formulação na forma de uma solução clara não somente se evapora completamente, como também é lavada facilmente nas chuvas. Foi averiguado que a dispersão isotrópica de pelo menos dois líquidos imiscíveis de acordo com a invenção é mais estável para lavagem por chuva e não permite que o ingrediente ativo precipite para fora da formulação.

O sistema de surfactante da presente invenção adicionalmente compreende um alcoxilato de óleo vegetal. Em uma realização, o alcoxilato é um etoxilato. O etoxilado de óleo vegetal é um surfactante lipofílico que, quando presente nas formulações de acordo com a presente invenção sem o éster sorbitano alcoxilato, resulta na formação de um sistema tendo maior tamanho de glóbulo, assim diminuindo a penetração dos ingredientes ativos através da parede celular, por sua vez, reduzindo a eficácia da formulação. Também auxilia a reduzir a espumação e solubilização de qualquer material de ingrediente ativo que possa

estar presente no sistema que pode causar desnatagem, separação ou sedimentação. O óleo vegetal pode ser qualquer óleo de origem vegetal que seja conhecido na técnica. A escolha do óleo vegetal não é considerada especificamente limitante e pode ser adequadamente selecionada por uma pessoa com habilidade na técnica sem desviar do escopo da invenção.

5

Em uma realização, o etoxilado de óleo vegetal pode ser selecionado a partir dos etoxilatos de um grupo de óleo vegetal compreendendo azeite de dendê, óleo de soja, óleo de colza, óleo de semente de girassol, óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de palmeira, óleo de coco, azeite de oliva e óleo de rícino. Em

10

ainda outra realização, o etoxilado de óleo vegetal é o etoxilato de óleo de rícino. Dessa forma, o sistema de surfactante da presente invenção permite uma solubilização micelar de um alto carregamento do agroquímico solúvel em água particionado na formulação, que foi até agora não possível. Além disso, foi observado em uma realização que o ingrediente ativo sal sódico de fomesafena sempre contém uma pequena quantidade de ácido de fomesafena. Essa pequena quantidade de ácido de fomesafena permanece suspensa na composição final como pequenas partículas e interfere na formação de uma dispersão clara, que é indesejável. Acredita-se que o etoxilado de óleo vegetal compreendido dentro do sistema de surfactante da invenção solubiliza qualquer ácido de fomesafena presente na formulação e auxilia na suspensão das partículas do ácido de fomesafena. Também atua como um transportador para o ingrediente ativo e garante que a aplicação exiba resistência à chuva superior para produzir melhores resultados.

15

20

Em uma realização, o alcoxilato de óleo vegetal e éster sorbitano etoxilado estão presentes em uma razão de peso a partir de cerca de 10:90 para cerca de 90:10.

25

Ainda de forma mais vantajosa, foi averiguado que os resultados surpreendentes são associados ao sistema de surfactante de acordo com a presente invenção, em que quantidades iguais do alcoxilado sorbitano monooleato e alcoxilato de óleo vegetal foram usadas. Foi averiguado que tal sistema de surfactante resultou em uma formulação vantajosa tendo propriedades desejadas.

30

Também foi averiguado que o sistema de surfactante de acordo com a presente invenção reduziu o ponto de congelamento da formulação resultante, assim conferindo estabilidade superior a baixa temperatura sobre a formulação resultante. Esse sistema de surfactante de combinação foi averiguado como

35

permanecendo em um estado líquido mesmo em temperatura inferior enquanto outros surfactantes convencionais tendem a congelar em tais temperaturas. As formulações de acordo com a presente invenção foram assim averiguadas como estáveis mesmo em 5°C, enquanto outros sistemas de surfactante conhecidos são conhecidos por congelar mesmo em 10°C. Por exemplo, o etoxilato de lauril álcool é conhecido por congelar em 30°C, o etoxilato de fenol estirenado é conhecido por congelar em 25°C, enquanto o etoxilato de óleo de rícino congela em 25°C. Entretanto, o baixo ponto de congelamento do sistema de surfactante da presente invenção poderia ser atribuído à presença de éster sorbitano etoxilado. É frequentemente visto que os surfactantes tendo valor de SAP em torno de 50 são sólidos em 25°C, porém o sorbitano monooleato etoxilado tendo o valor de SAP em torno de 50 é líquido em 25°C. Em contraste, o etoxilato de sorbitano palmitato ou etoxilato de sorbitano estearato são sólidos em 25°C.

O valor SAP mencionado nesta descrição é um valor de saponificação (ou "número de saponificação"), representando o número de miligramas de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio exigido para saponificar 1g de gordura sob as condições especificadas. É uma medida do peso molecular médio (ou comprimento de cadeia) de todos os ácidos graxos presentes.

Em uma das realizações, pelo menos um dos líquidos presentes dentro das formulações da presente invenção é a água, enquanto o segundo líquido é imiscível com a água. A fase aquosa nas formulações da presente invenção compreende a água tendo lá dissolvida uma porção do herbicida solúvel em água selecionado ou suas misturas. O termo "solúvel em água" conforme aqui usado com relação a um herbicida ou seu sal significa tendo uma solubilidade conhecida na água deionizada em 20°C. Em uma realização, os herbicidas solúveis em água têm um ácido ativo de forma herbicida ou metade aniônica e estão presentes na composição da invenção na forma de um ou mais sais solúveis em água. A fase aquosa pode opcionalmente conter, além do herbicida solúvel em água, outros sais contribuindo com a resistência iônica da fase aquosa.

Um grupo específico de herbicidas solúveis em água são aqueles que são normalmente aplicados pós-emergência à folhagem das plantas. O movimento sistêmico nas plantas pode ocorrer via caminhos apoplásticos (não vivos), incluindo dentro dos vasos de xilema e nos espaços intercelulares e paredes celulares, via caminhos simplásticos (vivos), incluindo dentro dos elementos de floema e outros tecidos compostos por células conectadas de forma simplástica por

plasmodesmata, ou via ambos os caminhos apoplásticos e simplásticos. Para herbicidas sistêmicos aplicados de forma foliar, o caminho mais importante é o floema, e a presente invenção acredita fornecer os maiores benefícios em que o herbicida solúvel em água é móvel por floema.

5 Ilustrativamente, os herbicidas solúveis em água que podem ser usados nas composições da invenção incluem os sais solúveis em água de acifluorfena, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bentazona, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloranbena, ácido cloroacético, clopiralide, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, 10 fluoroglicofeno, flupropanato, fomesafena, fosamina, glufosinato, glifosato, imazameth, imazametabenzó, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir e seus sais solúveis em água.

15 Em uma realização, o componente de herbicida solúvel em água de acordo com a presente invenção pode ser a combinação de pelo menos dois herbicidas, tais como, acima descrito. Em uma realização adicional, o componente de herbicida solúvel em água é acifluorfena sódica em combinação com um sal de glifosato aceitável de forma agrícola; acifluorfena sódica em combinação com um 20 sal de bentazona aceitável de forma agrícola ou um sal de glifosato aceitável de forma agrícola com um sal de paraquat aceitável de forma agrícola, tal como, por exemplo, dicloreto de paraquat ou dimetilsulfato de paraquat; um sal de asulam solúvel em água, tal como, asulam sódico em combinação com o sal solúvel em água de qualquer outro herbicida; um sal de ácido de endothall solúvel em água em 25 combinação com o sal solúvel em água de qualquer outro herbicida; e um sal de triclopir solúvel em água em combinação com um sal solúvel em água de qualquer outro herbicida.

Um herbicida solúvel em água específico usado na presente invenção é o sal sódico de fomesafena.

30 As formulações da presente invenção opcionalmente incluem um co-solvente do grupo de alquil cellosolve. Elas são geralmente usadas para conceder a viscosidade exigida à dispersão líquida isotrópica herbicida altamente carregada da presente invenção. Os co-solventes de cellosolve de acordo com a presente invenção incluem, porém sem limitação, metil cellosolve, etil cellosolve e Butil

cellosolve. A concentração de cellosolve pode variar com o ingrediente ativo usado na formulação (TABELA 4).

Dessa forma, em outro aspecto, a presente invenção fornece uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que a referida dispersão compreende:

- (a) pelo menos um sal de herbicida solúvel em água;
- (b) um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo em combinação com pelo menos um etoxilado de óleo vegetal;
- (c) pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve;
- (d) opcionalmente, uma quantidade pré-determinada de um óleo; e
- (e) água;

sendo que o referido sal de herbicida solúvel em água é particionado entre os micro-domínios de cada referido líquido.

Em outra realização, as formulações da presente invenção opcionalmente incluem um herbicida solúvel em água adicional.

Em quaisquer das realizações acima descritas, a escolha de um óleo, quando presente, não é especificamente limitante. Em uma realização, o óleo pode ser selecionado a partir do grupo compreendendo o ácido oleico, óleo de banole e óleo de parafina líquida, embora outros óleos não sejam excluídos.

Em uma realização, a quantidade de éster sorbitano alcóxilato, etoxilado de óleo vegetal, co-solvente de cellosolve e água não é especificamente limitante e pode ser selecionada por um formulador habilitado na técnica dependendo da quantidade do sal de herbicida solúvel em água presente dentro da formulação.

Em outra realização exemplar, as quantidades do éster sorbitano alcóxilato, etoxilado de óleo vegetal, co-solvente de cellosolve e água são exemplificadas nos Exemplos 1-3 abaixo constantes.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um processo para o preparo de uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis, sendo que o referido processo compreende:

- (a) misturar um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo com pelo menos um etoxilado de óleo vegetal sob agitação para obter uma mistura uniforme;
- (b) misturar a quantidade efetiva de forma herbicida de pelo menos um sal de herbicida solúvel em água e, opcionalmente, misturar uma

quantidade pré-determinada de pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve à mistura da etapa (a); e

- (c) adicionar uma quantidade pré-determinada de um primeiro líquido e uma quantidade pré-determinada de um segundo líquido imiscível com o referido primeiro líquido adicionado à solução da etapa (b).

5

Em outro aspecto, o processo de acordo com a presente invenção compreende a mistura de uma quantidade efetiva do ingrediente ativo herbicida solúvel em água com uma quantidade pré-determinada de um alquil cellosolve em um primeiro líquido. Subsequentemente, o éster sorbitano etoxilado e etoxilado de

10 óleo vegetal junto com o segundo líquido imiscível com o primeiro líquido adicionado são adicionados um de cada vez a essa solução sob agitação para obter uma formulação clara.

Dessa forma, nesse aspecto, a presente invenção fornece um processo para o preparo de uma formulação de microemulsão agroquímica compreendendo:

15

- (a) misturar uma quantidade efetiva do ingrediente ativo herbicida solúvel em água com uma quantidade pré-determinada de alquil cellosolve na água;

20

- (b) adicionar sorbitano monooleato etoxilado, um etoxilado de óleo vegetal e uma quantidade pré-determinada de um segundo líquido imiscível com o referido primeiro líquido adicionado sob agitação, sequencial ou simultaneamente, à mistura da etapa (a) para obter uma formulação clara.

Em uma realização, a mistura líquida isotrópica dispersa obtida na etapa (b) desse aspecto pode ser opcionalmente filtrada.

25

Em uma realização, a mistura líquida isotrópica dispersa de acordo com a presente invenção pode ser espontânea ou coercivamente formada em uma mistura simples dos componentes. Nessa realização, a formulação é uma formulação de microemulsão, em que o ingrediente ativo herbicida pode ser distribuído na fase aquosa e de óleo simultaneamente.

30

Em outro aspecto, a mistura líquida isotrópica dispersa de acordo com a presente invenção compreende uma mistura de dois líquidos mutuamente imiscíveis, que são água e óleo.

35

Entretanto, uma dispersão termodinamicamente estável de acordo com a presente invenção é possível usando mais de dois líquidos imiscíveis, que poderiam ser estabilizados pelo sistema de surfactante adsorvido da presente

invenção em cada interface de líquido/líquido. Nessa realização, o sistema seletivo de surfactante da presente invenção estabiliza os micro-domínios presentes em cada referido líquido imiscível, assim permitindo a cada referido micro-domínio presente dentro de três ou mais líquidos imiscíveis receber e acomodar uma porção do ingrediente ativo herbicida. Essa distribuição do ingrediente ativo herbicida solúvel em água dentro dos micro-domínios em cada porção de líquido imiscível foi considerada surpreendente.

A seleção das taxas de aplicação para uma composição da invenção contendo um herbicida solúvel em água específico para fornecer um nível desejado de atividade herbicida está dentro da habilidade de um técnico agrícola comum. Aquele com habilidade na técnica reconhecerá que as condições individuais da planta, condições climáticas e de cultivo, bem como, substância química exógena selecionada, podem afetar os resultados atingidos ao usar uma composição da presente invenção. Em uma realização, as taxas de aplicação para fomesafena sódica variam a partir de cerca de 100 para cerca de 2500 g a.e./ha, mais especificamente a partir de cerca de 250 para cerca de 1500 g a.e./ha.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método para controlar uma erva-daninha indesejada em um local. Esse método compreende a aplicação das formulações de acordo com a presente invenção no local desejado.

O método da presente invenção em que o herbicida solúvel em água é fomesafena sódica é aplicável em todas e quaisquer espécies de planta em que a fomesafena sódica é biologicamente eficaz como um herbicida. Isso abrange uma variedade muito ampla de espécies de planta no mundo.

As composições herbicidas dos herbicidas solúveis em água sozinhos ou em combinação são usadas para controlar uma variedade muito ampla de plantas no mundo. As composições herbicidas solúveis em água altamente carregadas da presente invenção podem ser diluídas no momento da aplicação e podem ser usadas efetivamente para controlar uma ou mais espécies de planta de um ou mais dos seguintes gêneros sem restrição: Abutilon, Amaranthus, Artemisia, Asclepias, Avena, Axonopus, Borreria, Brachiaria, Brassica, Bromus, Chenopodium, Cirsium, Commelina, Convolvulus, Cynodon, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Elymus, Equisetum, Erodium, Helianthus, Imperata, Ipomoea, Kochia, Lolium, Malva, Oryza, Ottochloa, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phragmites, Polygonum, Portulaca, Pteridium, Pueraria, Rubus, Salsola, Setaria, Sida, Sinapis, Sorghum, Triticum, Typha, Ulex, Xanthium e Zea.

As espécies anuais de folha larga especificamente importantes para as quais as formulações de herbicidas solúveis em água são exemplificadas sem limitação são as seguintes: *velvetleaf* (*Abutilon theophrasti*), *pigweed* (*Amaranthus* spp.), *buttonweed* (*Borreria* spp.), colza, canola, mostarda indiana, etc. (*Brassica* spp.), *commelina* (*Commelina* spp.), *filaree* (*Erodium* spp.), girassol (*Helianthus* spp.), glória-da-manhã (*Ipomoea* spp.), *kochia* (*Kochia scoparia*), malva (*Malva* spp.), trigo sarraceno selvagem, *smartweed*, etc. (*Polygonum* spp.), *beldroegas* (*Portulaca* spp.), cardo russo (*Salsola* spp.), sida (*Sida* spp.), mostarda selvagem (*Sinapis arvensis*) e carrapicho (*Xanthium* spp.).

10 As espécies anuais de folha estreita especificamente importantes para as quais as formulações das composições de herbicidas solúveis em água são exemplificadas sem limitação são as seguintes: aveia selvagem (*Avena fatua*), *carpetgrass* (*Axonopus* spp.), *downy brome* (*Bromus tectorum*), *crabgrass* (*Digitaria* spp.), *barnyardgrass* (*Echinochloa crus-galli*), *goosegrass* (*Eleusine indica*), azevém
15 anual (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), *ottochloa* (*Ottochloa nodosa*), *bahiagrass* (*Paspalum notatum*), *canarygrass* (*Phalaris* spp.), *foxtail* (*Setaria* spp.), trigo (*Triticum aestivum*) e milho (*Zea mays*).

As espécies perenes de folha larga especificamente importantes para as quais as composições de glifosato são exemplificadas sem limitação são as seguintes: *artemisia* (*Artemisia* spp.), *milkweed* (*Asclepias* spp.), cardo do Canadá
20 (*Cirsium arvense*), *corriola* (*Convolvulus arvensis*) e *kudzu* (*Pueraria* spp.).

As espécies perenes de folha estreita especificamente importantes para as quais as composições de fomesafena são exemplificadas sem limitação são as seguintes: *brachiaria* (*Brachiaria* spp.), *bermudagrass* (*Cynodon dactylon*), *yellow*
25 *nutsedge* (*Cyperus esculentus*), *purple nutsedge* (*C. rotundus*), *quackgrass* (*Elymus repens*), *alang* (*Imperata cylindrica*), azevém perene (*Lolium perenne*), *guineagrass* (*Panicum maximum*), *dallisgrass* (*Paspalum dilatatum*), cana (*Phragmites* spp.), *johnsongrass* (*Sorghum halepense*) e *cattail* (*Typha* spp.).

Outras espécies perenes especificamente importantes para as quais as composições de fomesafena são exemplificadas sem limitação são as seguintes:
30 *cavalinha* (*Equisetum* spp.), *bracken* (*Pteridium aquilinum*), *amora* (*Rubus* spp.) e *tojo* (*Ulex europaeus*).

Dessa forma, as composições herbicidas solúveis em água da presente invenção, e um método para tratar plantas com tais composições, podem ser úteis
35 em quaisquer das espécies acima. Em um método contemplado específico, uma

composição de tratamento de planta da invenção compreendendo fomesafena sódica é aplicada à folhagem das plantas de safra geneticamente transformadas para tolerar fomesafena sódica, e simultaneamente à folhagem de ervas-daninhas ou plantas indesejadas crescendo próximas a tais plantas de safra.

- 5 A aplicação das composições de tratamento de planta à folhagem das plantas é realizada por pulverização, usando qualquer meio convencional para pulverização de líquidos, tais como, bocais de pulverização ou atomizadores de disco giratório. As composições da presente invenção podem ser usadas em técnicas de agricultura de precisão, em que o mecanismo é empregado para variar a quantidade da substância química exógena aplicada em diferentes partes de um campo, dependendo das variáveis, tais como, as espécies de planta presentes, estágio de crescimento da planta, situação da umidade do solo, etc. Em uma realização de tais técnicas, um sistema de posicionamento global operado com o mecanismo de pulverização pode ser usado para aplicar a quantidade desejada da composição em diferentes partes de um campo.

- 15 Uma formulação de tratamento de planta de acordo com a presente invenção é diluída o suficiente para ser prontamente pulverizada usando o equipamento de pulverização agrícola padrão. As taxas adequadas de aplicação para a presente invenção variam dependendo de fatores como o tipo e concentração do ingrediente ativo e espécies de planta envolvida. As taxas úteis para aplicar uma composição aquosa a um campo de folhagem podem variar a partir de cerca de 25 para cerca de 1.000 litros por hectare (1/ha), especificamente cerca de 50 para cerca de 300 1/ha, por aplicação de pulverização.

Exemplos

- 25 Os seguintes exemplos são somente para os fins de ilustração e não pretendem limitar o escopo da presente invenção.

- O melhor modo de realizar e de usar a presente invenção é descrito nos seguintes exemplos. Esses exemplos são somente fornecidos para fornecer indicação e orientação em como realizar e usar a invenção, e não pretendem limitar o escopo da invenção de qualquer modo.

Exemplo: 1

No. de Série	Material bruto	Quantidade (% w/w)
1	Sal de fomesafena	42,3
2	Água	14,7
3	Co-solvente de metil cellosolve	10,00
4	Sorbitano monooleato etoxilado	23,43

5	Etoxilado de óleo vegetal (Grau I)	9,57
	Total	100

Exemplo: 2 Microemulsão de Fomesafena sódica (44,2 ME)

Ingrediente	Quantidade (% w/w)
Sal sódico de fomesafena	44,2
Água	13,8
Metil Cellosolve	12,00
Sorbitano monooleato etoxilado	30,00
Éster etoxilato de ácido oleico	
Total	100
Propriedades físico-químicas	
Aparência	Líquido viscoso claro marrom claro
Estudo a frio -5°C	Líquido viscoso dispersível
Estudo a frio 5°C	Líquido viscoso levemente dispersível
Estudo AHS 54°C	Líquido dispersível, estável

Exemplo: 3 para Microemulsão de Fomesafena sódica 22,1 ME

Ingrediente	Porcentagem (w/w)
Fomesafena sódica (pureza 57%)	39,50
Etoxilado de óleo vegetal	18,15
Sorbitano monooleato	14,85
Ácido oleico	2,00
Metil cellosolve	12,00
Água	13,50

Processo para preparar a microemulsão de herbicida solúvel em água exemplificado acima no Exemplo 1, 2 e 3:

- 5 (a) O sorbitano monooleato etoxilado e um etoxilado de óleo vegetal foram misturados juntos, que foi agitado para obter a mistura uniforme em um líquido fornecido, que era imiscível em água.
- (b) Quantidades efetivas de forma herbicida de fomesafena sódica e uma quantidade pré-determinada de cellosolve foram adicionados à mistura de surfactantes da etapa (a).
- 10 (c) Uma quantidade necessária de água foi adicionada à solução da etapa (b) para obter uma formulação clara.

Dados de estabilidade de calor de 14 dias de Fomesafena 22,1 ME em comparação a uma formulação de microemulsão comercialmente conhecida de mesma resistência.

Grau I : Etoxilato de óleo de rícino (20 mole)

Grau II: Etoxilato de óleo de rícino (30 mole)

Grau III: Taloil etoxilato

Grau IV: Ácido oleico éster etoxilato

Propriedades	Etoxilado de óleo vegetal de Grau I	Etoxilado de óleo vegetal de Grau II	Etoxilado de óleo vegetal de Grau III	Etoxilado de óleo vegetal de Grau IV	Formulação conhecida
Aparência	Liq. Marrom Claro	Liq. Marrom Claro	Liq. Marrom Claro	Liq. Marrom Claro	Liq. Marrom Claro
Fomesafena sódica	22,45	22,83	22,45	22,21	23,29
P^H de 1% aq. Su Dia 0	7,04	7,09	7,09	7,09	7,22
Densidade	1,1073	1,1013	1,0912	1,0852	1,0910
Espuma de persistência	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
RPM	100	100	100	100	100
Torque (N m)	24	21,8	29	26,4	68,6
Viscosidade (equilíbrio)	72,3	65,4	86,7	79,2	208,5

TABELA 1

Exemplo 4

Usando o processo acima descrito, uma formulação de microemulsão 22.1 compreendendo fomesafena sódica foi preparada com as seguintes composições.

Ingrediente	Porcentagem (w/w)
Fomesafena sódica (pureza 57%)	39,50
Etoxilado de óleo vegetal	18,15
Sorbitano monooleato	14,85
Ácido oleico	2,00
Água	25,50

- 5 Essa formulação era marrom clara, líquido viscoso claro com viscosidade de 675,5 cP com torque de 56,3%. A formulação permaneceu como líquido claro, viscoso e dispersível, quando avaliado para sua estabilidade a frio em 5°C por 5 dias. Também permaneceu como líquido viscoso marrom claro quando avaliado para sua estabilidade a quente em 54°C por 14 dias. A microemulsão
- 10 permaneceu azulada para transparente turvo em 0 hora, 30 minutos e 24 horas, quando avaliada em tamanho de partícula de 20 ppm, 342 ppm e 500 ppm.

Exemplo 5

Ingrediente	Porcentagem (w/w)
Fomesafena sódica (pureza 57%)	39,50
Etoxilado de óleo vegetal	13,0
Sorbitano monooleato	20,0
Ácido oleico	2,00
Butil cellosolve	12
Água	13,50

Essa formulação era um líquido claro marrom claro com viscosidade de 201-208 cP com torque de 47,5-50%. A formulação permaneceu como líquido claro e dispersível, quando avaliada para sua estabilidade a frio em 5°C por 5 dias.

- 5 Também permaneceu como líquido dispersível claro quando avaliado para sua estabilidade a frio em -5°C em 24 horas, enquanto era um líquido claro marrom claro quando avaliado para sua estabilidade a quente em 54°C por 14 dias. A microemulsão permaneceu azulada a transparente turva em 0 hora, 30 minutos e 24 horas, quando avaliada em tamanho de partícula de 20 ppm, 342 ppm e 500 ppm.

Captura Micelar

- Uma série de experimentos foi conduzida para estabelecer que uma combinação de um éster sorbitano alcoxilato com um etoxilado de óleo vegetal fornecia uma solubilização micelar estável do herbicida solúvel em água fomesafena sódica. Os estudos também foram desenhados para confirmar que a 15 fomesafena sódica presente dentro da formulação foi particionada entre os microdomínios da fase aquosa e a fase de óleo micelar.

- A condutividade de uma solução aquosa de fomesafena sódica foi medida em diferentes concentrações de fomesafena sódica. Os resultados foram 20 organizados em um gráfico com a condutividade medida organizada em um eixo Y e a concentração correspondente no eixo X. Foi observado que a condutividade aumenta com a concentração de sal e caiu repentinamente acima de 0,45 g/L. Acreditou-se que, nessa concentração de inflexão, a fomesafena sódica se autoagregou para formar uma estrutura agregada.

- 25 Em outra série de experimentos, as formulações de acordo com a presente invenção exemplificadas pelos Exemplos 1 e 2 foram testadas em diversas concentrações dos ingredientes ativos de fomesafena sódica e a condutividade resultante foi medida. Os resultados foram organizados em um gráfico com a condutividade medida organizada no eixo Y e a concentração

correspondente no eixo X. Foi observado que, para determinada concentração de fomesafena sódica, a condutividade da formulação de acordo com a presente invenção (gráfico traçado por pequenos triângulos) foi surpreendentemente inferior do que a condutividade de uma solução aquosa de fomesafena sódica (gráfico traçado por pequenos círculos) na mesma determinada concentração. Acreditou-se que essa redução surpreendente da condutividade da fomesafena sódica poderia ser atribuída à captura da fomesafena sódica dentro dos agregados micelares contribuída pelo sistema de surfactante da presente invenção. Dessa forma, foi averiguado que uma combinação de um éster sorbitano alcoxilato com um etoxilado de óleo vegetal forneceu uma solubilização micelar estável do herbicida solúvel em água fomesafena sódica. A comparação dos gráficos para a solução aquosa *versus* para a formulação da presente invenção em uma concentração de cerca de 20% revelou que cerca de 75% da fomesafena sódica formulada residiam dentro da fase de óleo agregada micelar enquanto cerca de 25% residiam na fase aquosa contínua. Essa distribuição espontânea de fomesafena sódica entre a fase de óleo agregada micelar e a fase aquosa contínua foi considerada surpreendente.

Os gráficos acima descrito são apresentados na FIGURA 1 anexa, que é autoexplicativa.

Ainda mais surpreendentemente, foi averiguado que o diâmetro médio dos micro-domínios formados por auto-agregação do segundo fluido (que é imiscível com a água) foi ainda menor do cerca de 0,1 micron. O tamanho reduzido de micro-domínio substancialmente aumentou a penetração do ingrediente ativo capturado dentro do micro-domínio e aprimorou a penetração do ingrediente ativo capturado dentro das ervas-daninhas alvo. Além disso, o tamanho das fases do micro-domínio de óleo da presente invenção proporcionou uma grande área de contato com a superfície tratada, assim melhorando substancialmente a distribuição e eficácia das formulações de acordo com a presente invenção.

Ainda surpreendentemente, foi averiguado que as formulações de acordo com o presente exibiram estabilidade superior a baixa temperatura e permaneceram dispersíveis, mesmo em temperaturas de sub-congelamento. Sem estar vinculado à teoria, acreditou-se que o sistema de surfactante seletivo da presente invenção fornece uma tensão de superfície interfacial ultrabaixa entre os dois líquidos imiscíveis, de modo que dois micro-domínios são efetivamente separados de forma física entre si, que garante sua capacidade de fluxo em condições de outro modo congelantes, que foi considerado surpreendente.

Em outro experimento, a adição de um óleo, por exemplo, óleo de banole – 100 até ainda uma medida de até 2% não tornou a formulação turva, i.e., a formulação permaneceu clara confirmando a existência dos micro-domínios de óleo agregados micelares nos quais o óleo adicionado foi acomodado. A medição de condutância de tais formulações não exibiu diferenças substanciais conforme é evidente a partir da FIGURA 2 anexa a partir da medição de condutância de uma formulação de acordo com a presente invenção no gráfico 1 e outros gráficos de formulações 1-3, em que as porções sucessivas de água é substituída por ciclohexanol. O gráfico inferior e o outro gráfico denota a razão de água:ciclohexanol de 20:80 e 80:20, respectivamente, enquanto o gráfico triangular denota a condutividade medida para as formulações preparadas de acordo com a presente invenção. Esses gráficos não exibiram uma diferença surpreendente, ainda confirmando a existência de uma fase de óleo agregada micelar na qual o óleo adicionalmente adicionado poderia ser acomodado separado da captura de uma porção do ingrediente ativo. Também foi de fato surpreendente que a fomesafena sódica, sendo um sal solúvel em água, poderia ser acomodada/capturada dentro de tal fase de óleo agregada micelar levando a uma formulação de microemulsão estabilizada.

Eficácia

Um ensaio comparativo foi conduzido usando as formulações de acordo com a presente invenção em comparação com uma formulação comercialmente disponível compreendendo a mesma formulação de microemulsão resistente (22,1%) de fomesafena sódica. A formulação comparativa de acordo com a presente invenção foi preparada de acordo com a formulação do Exemplo 3 acima. Os resultados comparativos são apresentados na FIGURA 3 anexa. Foi surpreendentemente averiguado que a amostra comparativa comercialmente disponível exibiu 53% de controle no girassol, enquanto a formulação preparada de acordo com o Exemplo 3 exibiu 93% de controle.

Considerando que a referência acima foi feita aos componentes tendo equivalentes conhecidos, então tais equivalentes são aqui incorporados como se individualmente estabelecidos. De forma correspondente, será apreciado que alterações podem ser feitas aos aspectos e realizações da invenção acima descritos sem desviar dos princípios aqui ensinados. As vantagens adicionais da presente invenção tornar-se-ão aparentes para aqueles com habilidade na técnica após considerar os princípios na forma específica conforme discutida e ilustrada.

Dessa forma, será entendido que a invenção não é limitada às realizações específicas descritas ou ilustradas, porém pretende-se cobrir todas as alterações ou modificações que estão dentro do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, caracterizada pelo fato de a referida dispersão compreender:
 - 5 (a) pelo menos um sal de herbicida solúvel em água;
 - (b) um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo em combinação com pelo menos um alcóxilato de óleo vegetal; e
 - (c) água;
- 10 em que o referido sal de herbicida solúvel em água é particionado entre os micro-domínios de cada referido líquido.
2. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 1, caracterizada por compreender adicionalmente pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve.
- 15 3. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado por compreender adicionalmente uma quantidade pré-determinada de um óleo.
4. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 3, caracterizada pelo fato do referido óleo ser adicionado de forma alheia.
- 20 5. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 3, caracterizada pelo fato dos referidos micro-domínios de óleo serem constituídos pela porção de hidrocarboneto do sistema de surfactante adicionado.
6. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de pelo menos um dos referidos líquidos imiscíveis ser a água.
- 25 7. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 6, caracterizada pelo fato do segundo líquido ser um óleo pré-determinado que é imiscível em água.
8. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato do referido éster sorbitano ser alcóxilado.
- 30 9. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 8, caracterizada pelo fato do referido éster sorbitano ser selecionado a partir de sorbitano monooleato, sorbitano linolato, sorbitano laureato, sorbitano miristato, sorbitano estearato e sorbitano palmitato.
- 35

10. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 9, caracterizada pelo fato do referido éster sorbitano ser etoxilado.
11. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato do referido alcoxilato de
5 óleo vegetal ser o etoxilado de óleo vegetal.
12. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 11, caracterizada pelo fato do referido etoxilado de óleo vegetal ser selecionado a partir dos etoxilatos de azeite de dendê, óleo de soja, óleo de colza, óleo de semente de girassol, óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de palmeira,
10 óleo de coco, azeite de oliva e óleo de rícino.
13. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato do referido sistema de surfactante compreender o sorbitano monooleato etoxilato em combinação com o etoxilato de óleo de rícino.
- 15 14. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme quaisquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato do referido éster sorbitano alcoxilato e alcoxilato de óleo vegetal estarem presentes em uma razão de peso a partir de cerca de 10:90 para cerca de 90:10.
- 20 15. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por compreender quantidades iguais de alcoxilado sorbitano monooleato e alcoxilato de óleo vegetal.
16. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato do referido sal de herbicida solúvel em água ser selecionado a partir dos sais solúveis em água de
25 acifluorfena, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bentazona, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloranbena, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofeno, flupropanato, fomesafena, fosamina, glufosinato, glifosato, imazameth, imazametabenzó, imazamox, imazapic,
30 imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir e suas combinações.
17. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 16, caracterizada pelo fato do referido sal de herbicida solúvel em água ser
35 selecionado a partir de acifluorfena sódica em combinação com um sal de

- glifosato aceitável de forma agrícola; acifluorfena sódica em combinação com um sal de bentazona aceitável de forma agrícola; um sal de glifosato aceitável de forma agrícola com um sal de paraquat aceitável de forma agrícola; um sal de asulam solúvel em água, tal como, asulam sódico em combinação com o sal solúvel em água de pelo menos outro herbicida; um sal do ácido de endothall solúvel em água em combinação com o sal solúvel em água de pelo menos outro herbicida; e um sal de triclopir solúvel em água em combinação com um sal solúvel em água de pelo menos outro herbicida.
- 5
18. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme qualquer uma das reivindicações 1-16, caracterizada pelo fato do referido sal de herbicida solúvel em água ser fomesafena sódica.
- 10
19. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 2, caracterizada pelo fato do referido alquil cellosolve ser selecionado a partir de metil cellosolve, etil cellosolve e butil cellosolve.
- 15
20. DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA conforme reivindicação 1, caracterizada por compreender uma dispersão isotrópica de uma pluralidade de líquidos imiscíveis, em que os micro-domínios presentes dentro de cada referido líquido imiscível recebem e acomodam pelo menos uma porção de pelo menos um ingrediente ativo herbicida solúvel em água.
- 20
21. PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, caracterizado pelo fato do referido processo compreender:
- (a) misturar um éster sorbitano ou um alcoxilato do mesmo com pelo menos um alcoxilato de óleo vegetal sob agitação para obter uma mistura
- 25
- uniforme;
- (b) misturar uma quantidade efetiva de forma herbicida de pelo menos um sal de herbicida solúvel em água e opcionalmente misturar uma quantidade pré-determinada de pelo menos um co-solvente de alquil cellosolve à mistura da etapa (a); e
- 30
- (c) adicionar uma quantidade pré-determinada de um primeiro líquido e uma quantidade pré-determinada de um segundo líquido imiscível com o referido primeiro líquido adicionado à solução da etapa (b).
22. PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS,
- 35
- caracterizado pelo fato do referido processo compreender:

- (a) misturar uma quantidade efetiva de forma herbicida de pelo menos um ingrediente ativo herbicida solúvel em água com uma quantidade pré-determinada de um alquil cellosolve em um primeiro líquido;
- (b) adicionar um éster sorbitano alcoxlado e alcoxlato de óleo vegetal junto com um segundo líquido que é imiscível com o primeiro líquido adicionado à solução obtida na etapa (a) sob agitação para obter uma formulação clara.
23. FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA caracterizado por compreender a dispersão isotrópica conforme qualquer uma das reivindicações precedentes 1-20.
24. FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA conforme reivindicação 23, caracterizada pelo fato da referida microemulsão ser uma microemulsão de óleo em água.
25. FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA conforme reivindicação 23 ou reivindicação 24, caracterizado por compreender pelo menos cerca de 5% e até cerca de 50% por peso de pelo menos um sal herbicida solúvel em água.
26. FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA conforme reivindicações 23, 24 ou 25, caracterizada pelo fato do diâmetro médio dos micro-domínios formados por auto-agregação do segundo fluido ser inferior a cerca de 0,1 micron.
27. MÉTODO PARA CONTROLAR UMA ERVA-DANINHA INDESEJADA EM UM LOCAL caracterizado por compreender a aplicação da formulação conforme qualquer uma das reivindicações 23, 24 ou 25 no local desejado.
28. MÉTODO conforme reivindicação 26, caracterizado pelo fato da taxa de aplicação da formulação pré-determinada administra a partir de cerca de 100 g/Ha para cerca de 2500 g/Ha de fomesafena sódica.
29. MÉTODO conforme reivindicação 26 ou reivindicação 27, caracterizado por compreender a aplicação da formulação conforme qualquer uma das reivindicações 23, 24 ou 25 à folhagem das plantas de safra geneticamente transformadas para tolerar a fomesafena sódica, e simultaneamente aplicar a referida formulação à folhagem das ervas-daninhas ou plantas indesejadas crescendo próximas às plantas de safra.

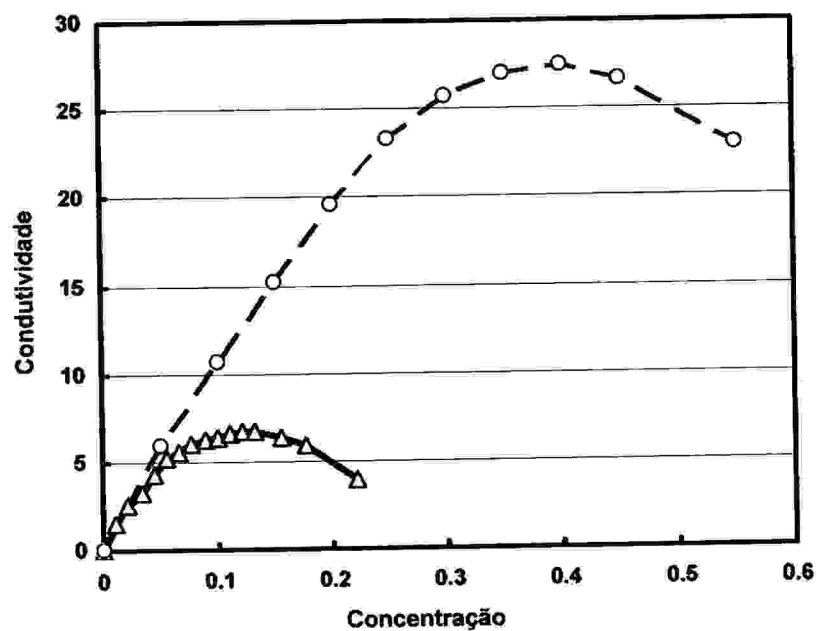


FIGURA 1

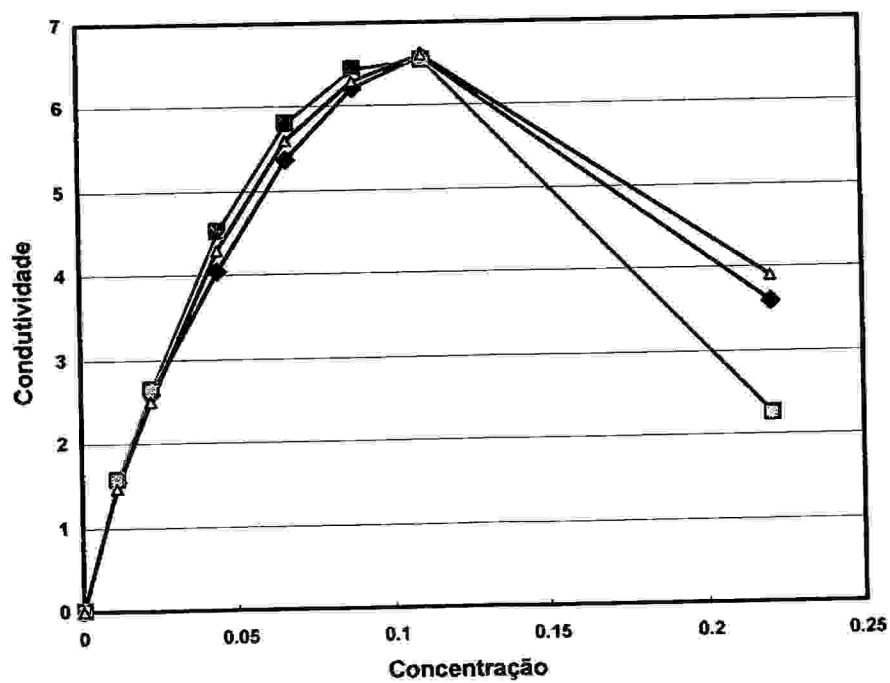
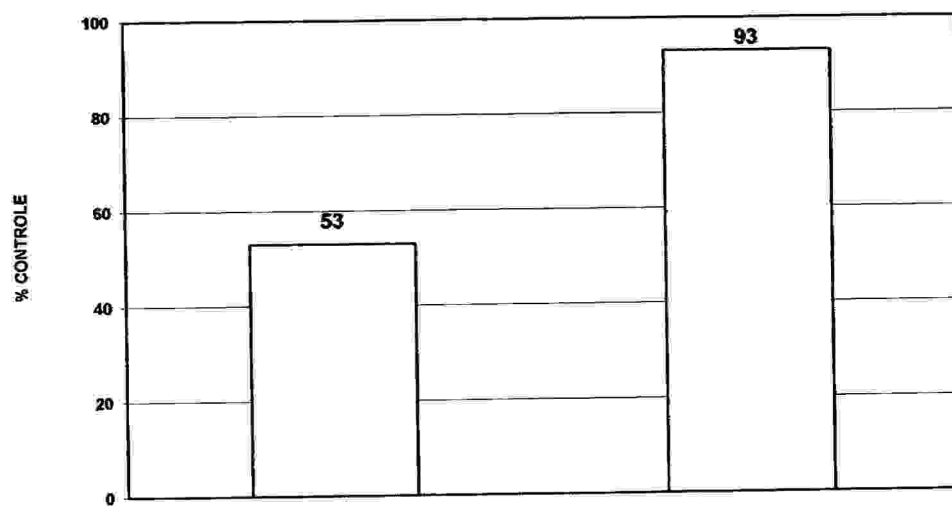


FIGURA 2

FIGURA 3

RESUMO

DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, PROCESSO PARA O PREPARO DE UMA DISPERSÃO ISOTRÓPICA AGROQUÍMICA DE PELO MENOS DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS, FORMULAÇÃO DE MICROEMULSÃO AGROQUÍMICA, MÉTODO PARA CONTROLAR UMA ERVA-DANINHA INDESEJADA EM UM LOCAL

É descrita uma dispersão isotrópica agroquímica de pelo menos dois líquidos imiscíveis compreendendo pelo menos um sal de herbicida solúvel em água; um sistema de surfactante compreendendo um éster sorbitano ou um alcóxilato do mesmo em combinação com pelo menos um alcóxilato de óleo vegetal; e água e um processo para seu preparo. É também descrita uma formulação de microemulsão agroquímica compreendendo a dispersão isotrópica e um método para controlar uma erva-daninha em um local desejado compreendendo a aplicação da formulação de microemulsão.