

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

(11) **PI 0012978-0 B1**

(22) Data de Depósito: 08/08/2000
(45) Data da Concessão: 27/11/2012
(RPI 2186)



(51) Int.Cl.:
A01N 25/00

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO HERBICIDA CONCENTRADA LÍQUIDA E PROCESSO PARA ANIQUILAR OU CONTROLAR PLANTAS INDESEJADAS.**

(30) Prioridade Unionista: 04/08/2000 US 09/633,193, 11/08/1999 US 60/148,423

(73) Titular(es): Monsanto Technology LLC

(72) Inventor(es): Ganiyu A. Jimoh

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO HERBICIDA CONCENTRADA LÍQUIDA E PROCESSO PARA ANIQUILAR OU CONTROLAR PLANTAS INDESEJADAS".

A presente invenção refere-se a composições úteis na agricultura compreendendo pelo menos dois ingredientes ativos herbicidas, um dos quais se trata de um graminicida seletivo da classe ciclohexenona ou da classe ariloxifenoxypropionato e o outro se trata de um herbicida hidrossolúvel. Em particular a presente invenção refere-se a composições concentradas líquidas estáveis de tais ingredientes ativos.

10 Antecedentes da Invenção

Como meio de aniquilar ou, de outro modo, controlar plantas indesejadas, especialmente ervas daninhas, na agricultura e campos relacionados, é conveniente tratar tais plantas ou seu local com herbicidas químicos. Normalmente tal tratamento tem de ser feito na presença de plantas, especialmente plantas de cultivo, que não se deseja prejudicar até um grau considerado inaceitável. Por este motivo, herbicidas seletivos, ou seja, compostos com atividade herbicida útil contra algumas espécies de ervas daninhas, mas concebido como não prejudicial à colheita em particular com ocorrência de tais ervas daninhas, foram desenvolvidos para uma faixa ampla de aplicações na agricultura. Além disso, algumas plantas de cultivo foram desenvolvidas por métodos de reprodução convencional e por métodos envolvendo transformação genética a fim de tolerar alguns herbicidas que seriam, de outro modo, prejudiciais ou as aniquilariam.

Um problema comum com um herbicida seletivo é que o espectro de controle de ervas daninhas, ou seja, a faixa de espécies daninhas eficazmente controlada pelo herbicida, não abrange a diversidade plena de ervas daninhas presentes numa colheita. Tem sido, portanto comum, aplicar dois ou mais herbicidas ao mesmo tempo, de modo a conseguir o espectro desejado de controle. Dois ou mais herbicidas diferentes, separadamente acondicionados como formulações concentradas, podem ser misturados com água num tanque de pulverização pelo usuário, um método conhecido

como misturação em tanque. Mais convenientemente, contudo, os diferentes herbicidas podem ser co-formulados numa única formulação concentrada, necessitando apenas diluição em água, pelo usuário final, antes da aplicação por pulverização. Uma tal formulação é freqüentemente conhecida como

5 uma embalagem mista.

Formulações de embalagem mista apresentam muitos desafios ao formulador dos produtos químicos agrícolas, como os herbicidas. Por exemplo, a formulação deve conter os ingredientes ativos herbicidas numa concentração total tão alta quanto possível, para conveniência máxima para

10 o usuário final e para economizar custos de embalagem e transporte, enquanto se mantém os ingredientes ativos na relação ponderal desejada entre si. Mais importante que tudo, a formulação de embalagem mista deve apresentar estabilidade física e química suficiente para ter uma vida útil eficaz de pelo menos uns meses, de preferência pelo menos um ano, de modo ideal,

15 pelo pelos dois anos.

Embora as formulações de embalagem mista contenham um primeiro herbicida que é solúvel em óleo e que sofre degradação química, mesmo a uma baixa velocidade, em água, e um segundo herbicida que é hidrossolúvel, o desafio de providenciar uma formulação concentrada líquida

20 estável ao armazenamento é particularmente difícil. A água usada como o solvente para o segundo herbicida atua como um meio de degradação para o primeiro herbicida. A hidrólise é o mecanismo mais comum de degradação mediado por água.

Graminicidas são herbicidas seletivos com uma forte atividade

25 herbicida contra muitas espécies de grama, mas geralmente, relativamente não fitotóxicos para espécies dicotiledôneas, incluindo colheitas dicotiledôneas como algodão, óleo de semente de colza, (incluindo canola), soja e beterraba. Existem duas classes principais de graminicidas seletivos em uso difundido na agricultura: ciclohexenonas, algumas vezes denominadas

30 "dims" e ariloxifenoxipropionatos, algumas vezes denominados "fops". Entre os "dims" solúveis em óleo comercialmente significativos estão butroxidim, cletodim, cicloxdim, setoxidim, tepraloxidim e tralcoxidim. Dentre "fops" co-

mercialmente significativos estão clodinafop-propargila, cihalofop-butila, diclofop-metila, fluazifop-butila, fluazifo;-P-butila, haloxifop, propaquizafop, quizalofop e quizalofop-P.

Devido ao espectro da atividade herbicida de "dims" e "fops" serem grande parte restrito às gramíneas há freqüentemente grande complementariedade na embalagem mista de um "dim" ou "fop" com um segundo herbicida que tem forte atividade herbicida em folhas largas. Muitos de tais herbicidas são mais convenientemente formulados como sais hidrossolúveis em solução aquosa. Exemplos são sais de clopiralid, 2,4-D, dicamba, imazetapir, MCPA e triclopir.

Uma outra situação, onde um "dim" ou "fop" é um componente útil de uma embalagem mista se dá onde o segundo herbicida tem amplo espectro ou essencialmente nenhuma atividade herbicida seletiva e onde colheitas de gramíneas, como trigo, milho ou arroz foram crescidas para tolerar altas doses de tal herbicida. Plantas "voluntárias" de tais colheitas gramíneas tolerantes a herbicida podem tornar-se ervas daninhas problemáticas num cultivo de folhas largas seguinte que é tolerante ao mesmo herbicida. Por exemplo, num cultivo rotativo onde soja tolerante ao glifosato segue-se a milho tolerante ao glifosato, o milho "voluntário" não pode ser controlado apenas pelo glifosato no cultivo da soja. Existe, portanto vantagem em adicionar um "dim" ou "fop" ao glifosato para assegurar controle do milho "voluntário" juntamente com todas as outras espécies de ervadaninha. O glifosato é mais convenientemente formulado como um sal hidrossolúvel numa solução aquosa; o mesmo se aplica para vários outros herbicidas de amplo espectro incluindo glufosinato.

Assim, dentre os herbicidas auxiliares na embalagem mista mais desejáveis para um "dim" ou "fop" está uma série de herbicidas hidrossolúveis. É freqüentemente possível formular a embalagem mista como um particulado seco, por exemplo, produto granular; contudo para muitas finalidades na agricultura prefere-se uma formulação concentrada líquida. Onde o herbicida auxiliar é hidrossolúvel, como na camada orgânica dos sais mencionados supra, um tal concentrado líquido tem preferivelmente, água como

base.

Um problema principal é que a maior parte dos "dims" e "fops" apresentam algum grau de instabilidade química, principalmente na forma de hidrólise, num meio aquoso, na maioria dos casos esta instabilidade é dependente do pH. Por exemplo, tralcoxidim é especialmente instável num meio ácido, enquanto diclofop-metila passa por hidrólise mais rapidamente num meio alcalino.

Seria, portanto um avanço primordial na técnica providenciar uma composição concentrada líquida à base de água compreendendo um primeiro herbicida que seja um graminicida que se degrada num meio aquoso, e um segundo herbicida que seja hidrossolúvel, mesmo onde o graminicida tem estabilidade química aceitável a longo prazo.

Como exemplos de um graminicida e um herbicida hidrossolúvel considera-se quizalofop-P e um sal de glifosato, respectivamente.

Quizalofop é uma mistura racêmica de isômeros *R* e *S* de ácido 2-[4-[(6-cloro-2-quinoxalinil)óxi]fenóxi]propanóico e é mais comumente usado na forma do éster (quizalofop-etil)-etílico. Quizalofop-P é o isômero *R* e está disponível nas várias formas de éster, das quais a mais amplamente usada é o éster (quizalofop-P-etil)-etílico. Na água o quizalofop-P-etil apresenta instabilidade hidrolítica, ocorrendo a hidrólise mais rapidamente quando o pH está na faixa alcalina.

Glifosato (*N*-fosfonometilglicina) em seu sentido exato, é um composto ácido mas a palavra "glifosato" é usada aqui num sentido menos limitativo, exceto onde o contexto significar diferentemente abranger não apenas ácido glifosato, mas também sais, adutos e ésteres do mesmo, e compostos que são convertidos em glifosato em tecidos vegetais ou que, de outro modo, propiciam íons de glifosato. Na maioria da formulações comerciais de glifosato, o glifosato está presente como um sal hidrossolúvel. A este respeito, glifosato é típico das substâncias químicas mais exógenas que são ácidos ou que formam ânions.

Sais herbicidas de glifosato são apresentados por exemplo, na Patente U.S. nº 3.799.758 a Franz, Patente U.S. nº 3.853.530 a Franz, Pa-

tente U.S. nº 4.140.513 a Prill, Patente U.S. nº 4.315.765 a Large Patente U.S. nº 4.405.531 a Franz, Patente U.S. nº 4.481.026 a Prisbylla e Patente U.S. nº 4.507.250 a Bakel. Na maior parte dos sais apresentados, o contrá-

- 5 íon para ânion de glifosato é um cátion não amfifílico de peso molecular relativamente baixo. Desses sais são típicos sais de metal alcalino, por exemplo, sais de sódio e potássio, sal de amônio e sais com um cátion de amônio sulfônio ou sulfoxônio substituído com 1-3 grupos orgânicos contendo no total 1-6 átomos de carbono, por exemplo, sais de dimetilamônio, isopropilamônio, etanolamônio e trimetilsulfônio.

- 10 Formulações comerciais de sais de glifosato incluem por exemplo, herbicidas marca Roundup®, marca Accord®, marca Roundup® Ultra e marca Roundup® Xtra da Monsanto Company, que contém o sal de isopropilamônio, herbicida marca Roundup® Dry e marca Rival® da Monsatnto Company, que contém o sal de amônio, herbicida marca Roundup® Geoforce da Monsanto Company, que contém o sal de sódio, e herbicida marca Touchdown® de Zeneca, que contém o sal de trimetilsulfônio.
- 15

Squires & Glatt, *Research Report, Expert Committe for Weeds of Western Canada* 34(2), página 527(1987) relata avaliação de vários tratamentos com herbicida para controle de ervas daninhas em terras devolutas.

- 20 Dentre os produtos destinados a testes encontrava-se uma "mistura comercial" de setoxidim e o herbicida hidrossolúvel sal de amina 2,4-D, a uma relação em peso de 1:5. Acredita-se que isto refere-se a uma "co-embalagem" comercial, ou seja, duas formulações separadas embaladas em recipientes separados mas vendidos juntos. *Farm Chemicals Handbook '99* (Meister Publishing Co., 1999) relaciona na página C 351 uma série de embalagens conjugadas de setoxidim com outros herbicidas. O uso de embalagens conjugadas, embora menos conveniente para o usuário do que uma formulação de embalagem mista única é comum onde fica difícil providenciar uma embalagem mista estável.
- 25

- 30 O Pedido de Patente Internacional WO 98/09525 descreve que plantas indesejadas podem ser controladas em culturas resistentes a fosfo-herbicidas, por exemplo, glufosinato ou glifosato, por tratamento com uma

composição compreendendo um fosfo-herbicida e um segundo herbicida, exemplificado *inter alia* por graminicidas de ariloxifenoxypropionato propaquizaop e clodinafop. Numerosos tipos de composição concentrada compreendendo o fosfo-herbicida e o segundo herbicida são propostos aí. O único tipo 5 à base de água é um concentrado de suspensão, que é preparado por misturação íntima com 3-50% em peso de uma mistura de ingrediente ativo finamente triturado com etilenoglicol, tensoativos, pequenas quantidades de outros ingredientes excipientes e água. O problema da instabilidade química do propaquizaop ou clodinafop em tal sistema de formulação aquosa não é 10 discutido.

O pedido de patente internacional WO 97/31535 apresenta combinações de um alquil éster de glifosato com um segundo herbicida que pode ser, por exemplo, cletodim, clodinafop-propargil, cicloxicidim, cihalofop-butila, diclofop-metila, fluazifop-butila, haloxifop-etoxietila, propaquizaop, 15 quizalofop-etila, quizalofop-P-tetrahidrofurfurila, setoxidim ou tralcoxidim. Nenhuma sugestão é feita a respeito de uma composição concentrada à base de água compreendendo esses ingredientes.

O pedido de patente europeu N° 0 146 238 apresenta uma composição herbicida compreendendo glifosato ou um sal do mesmo e um herbicida de ariloxifenoxypentanoato. 20

Formulações conjugadas concentradas líquidas de dois ingredientes ativos, um hidrossolúvel e o outro lipossolúvel, são do conhecimento da técnica na forma de emulsões, mais comumente do tipo lipossolúvel com uma fase oleosa descontínua dispersa numa fase aquosa contínua com o auxílio de um ou mais agentes emulsificantes. O ingrediente ativo hidrossolúvel é contido predominantemente na fase aquosa e o ingrediente ativo lipossolúvel predominantemente na fase oleosa. As partículas de óleo individuais podem ser grandes o bastante para interferir com a transmissão de luz, dando origem a uma emulsão turva ou leitosa conhecida como uma macroemulsão. Contudo, onde as partículas de óleo individuais são tão pequenas que permitem que a luz seja transmitida sem difusão visível, a emulsão 25 é límpida, ou seja, transparente e é conhecida como microemulsão. 30

Microemulsões oferecem uma série de vantagens práticas, sendo a mais importante o fato de permanecerem, tipicamente homogêneas, sem agitação por longos períodos de tempo. Neste aspecto, para o técnico agrícola ou outro usuário, uma formulação de microemulsão pode ser manu-
5 seada com a mesma facilidade e conveniência de uma simples solução aquosa. Contudo, a seleção dos ingredientes excipientes para preparação de uma microemulsão não é direta, nem fácil.

A dificuldade de preparar uma microemulsão estável é composta quando os ingredientes ativos para co-formulação são um herbicida hidros-
10 solúvel e um graminicida lipossolúvel, e o produto resultante tem de atender os requisitos do usuário final para controle eficaz das ervas daninhas, e, onde o produto deve ser aplicado a um cultivo, boa segurança da colheita. Uma tal combinação dos ingredientes ativos apresenta uma série de desafios.
15

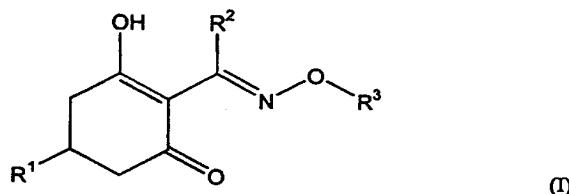
Um desafio é que a degradação química mediada por água, por exemplo, hidrólise do graminicida deve ser minimizada. Isto é um desafio especialmente difícil numa microemulsão, onde as partículas de óleo contendo o graminicida são extremamente pequenas, e portanto, apresentam uma área interfacial muito grande com a fase aquosa.

20 Um outro desafio é que os tensoativos devem se apresentar por muitos motivos: (a) como agentes emulsificantes para estabilizar fisicamente as microemulsões, (b) como dispersantes para evitar agregação das partículas de óleo quando a microemulsão é diluída em água para aplicação às plantas e (c) como adjuvantes para intensificar a eficácia herbicida de um ou
25 ambos os ingredientes ativos, por exemplo, para melhorar a retenção ou adesão às superfícies foliares da composição aplicada ou por melhorar a penetração dos ingredientes ativos através da cutícula para o interior da folha da planta. Tensoativos tendem a facilitar a transferência do graminicida através da grande interface entre as fases oleosa e aquosa, aumentando o potencial para degradação química.
30

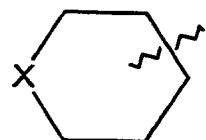
Estes e outros desafios foram agora surpreendentemente alcançados pela invenção descrita a seguir.

Sumário da Invenção

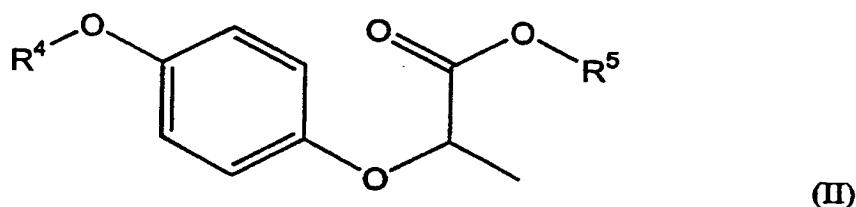
A presente invenção propicia uma composição herbicida concentrada líquida que se trata de uma microemulsão compreendendo uma fase aquosa contínua com uma fase oleosa descontínua aí dispersa. A fase aquosa compreende água onde é dissolvido um herbicida hidrossolúvel. A fase oleosa compreende um solvente orgânico substancialmente imiscível em água onde é dissolvido um graminicida lipossolúvel com a fórmula química (I)



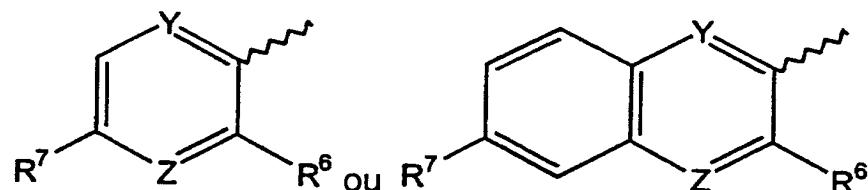
em que R¹ é butirila, (2-etiltio)propila ou grupo 2,4,6-trimetilfenila ou um gru-
10 po



em que X é O ou S; R² é um grupo C₁₋₄ alquila; e R³ é um grupo etila, alila ou 3-haloalila ou a fórmula química (II)



em que R⁴ é um grupo



em que R⁶ e R⁷ são independentemente selecionados dentre grupos hidro-

gênio, halogênio, metila, triflurometila e ciano, e Y e Z são independentemente selecionados dentre CH e N, pelo menos um de Y e Z são N; e R⁵ é um hidrogênio, C₁₋₄ alquila, alila, propargila, tetrahidrofurfura, 2-etoxietila ou 2-isopropilidenoaminoxietila. O herbicida hidrossolúvel está presente numa proporção que é biologicamente eficaz quando a composição é diluída num volume adequado de água e aplicado a folhagem de uma planta suscetível, e o graminicida lipossolúvel está presente numa relação ponderal para o herbicida hidrossolúvel de cerca de 1:50 a cerca de 1:1.

O solvente orgânico é (a) selecionado de modo que o graminicida tem um coeficiente de divisão solvente orgânico/água, expresso como um logaritmo de cerca de 4 ou maior e (b) incluído numa proporção tal que a relação ponderal do solvente orgânico para o graminicida é cerca de 3:1 a cerca de 30:1.

A composição ainda compreende (a) um sistema de emulsificação compreendendo um ou mais tensoativos cada qual com um grupo funcional amina terciária, numa quantidade que não excede cerca de 10% em peso, mas suficiente para providenciar estabilidade física aceitável da microemulsão, (b) zero a uma quantidade estabilizante de um ou mais cloretos hidrossolúveis selecionados dentre ácido clorídrico, cloretos de metal alcalino, cloreto de amônio, cloretos de amônio orgânicos de baixo peso molecular e tensoativos de cloreto quaternário de amônio, e (c) um sistema de dispersão compreendendo um ou mais tensoativos não-iônicos numa quantidade total que não excede cerca de 5% em peso, mas suficiente para providenciar uma dispersão aceitável da microemulsão com diluição da mesma num volume adequado de água para aplicação às plantas até um limite que não desestabilize a microemulsão.

Uma quantidade do sistema emulsificante selecionada "suficiente para dar estabilidade física aceitável da microemulsão" pode ser很容易mente determinada pelo versado na técnica por avaliação de rotina de uma faixa de composições com diferentes quantidades do sistema emulsificante. Estabilidade física da microemulsão é aceitável, caso nenhuma separação de fase significativa fique evidente seguinte ao armazenamento por pelo

menos 7 dias em qualquer temperatura na faixa de cerca de 0°C a cerca de 40°C. Onde a microemulsão é tal que requeira adicionalmente a presença de um cloreto hidrossolúvel para estabilidade física aceitável, a avaliação de rotina de diferentes quantidades do sistema emulsificante é conduzida na presença de tal cloreto hidrossolúvel.

Uma quantidade "estabilizante" de um ou mais cloretos hidrossolúveis selecionados é uma quantidade que providencie estabilidade física aceitável da microemulsão conforme indicado imediatamente acima, quando presente juntamente com um sistema emulsificante numa quantidade por si mesma insuficiente para providenciar tal estabilidade. O versado na técnica pode prontamente determinar uma tal quantidade estabilizante por avaliação rotineira de uma faixa de composições com diferentes quantidades do(s) cloreto(s) selecionado(s).

Uma quantidade do sistema de dispersão selecionado "suficiente para prover dispersão aceitável da microemulsão com a diluição da mesma num volume adequado de água para aplicação às plantas" pode ser prontamente determinada pelo versado na técnica por avaliação de rotina de uma faixa de composições com diferentes quantidades do sistema de dispersão selecionado. Um volume adequado de água é aquele que, com diluição da microemulsão providencia uma composição para aplicação com uma concentração dos ingredientes ativos adequada para matar ou controlar plantas suscetíveis, caso aplicado à folhagem de tais plantas. A dispersão da microemulsão num volume como este de água é aceitável caso nenhuma agregação ou floculação visível dos ingredientes insolúveis em água seja observada.

Uma quantidade do sistema de dispersão selecionado "não suficiente para desestabilizar a microemulsão" é uma quantidade menor que aquela que resulta em que a microemulsão perca a estabilidade física aceitável que ela tem na ausência do sistema de dispersão. Uma tal quantidade pode ser prontamente determinada pelo versado na técnica por avaliação rotineira de uma faixa de composições com diferentes quantidades do sistema de dispersão selecionado.

Descrição Detalhada da Invenção

Uma composição líquida da invenção é uma microemulsão óleo-em-água. Um herbicida hidrossolúvel está presente em solução na fase aquosa contínua da microemulsão e um herbicida lipossolúvel, mais especificamente 5 uma ciclohexenona ou graminicida de ariloxifenoxipropionato lipossolúvel está presente em solução na fase oleosa descontínua da microemulsão. A composição é um concentrado herbicida, ou seja, ela é normalmente diluída num volume adequado de água antes da aplicação, por exemplo por pulverização à folhagem das plantas. Tipicamente, uma composição 10 concentrada contém pelo menos cerca de 5% em peso, e pode conter até cerca de 50% em peso dos ingredientes ativos, no caso presente, pelo menos cerca de 5% e até cerca de 50% em peso no total do herbicida hidrossolúvel e o graminicida lipossolúvel. De preferência uma composição da invenção contém pelo menos cerca de 10% em peso, mais preferivelmente 15 pelo menos cerca de 20% em peso no total do herbicida hidrossolúvel e do graminicida lipossolúvel.

Como indicado acima, o graminicida lipossolúvel está presente numa relação ponderal para herbicida hidrossolúvel de cerca de 1:50 a cerca de 1:1. assim, a concentração do graminicida na composição como um total 20 é de cerca de 0,1% a cerca de 25% em peso. Nas composições preferidas, a concentração do graminicida é cerca de 0,5% a cerca de 10%, por exemplo, cerca de 1% a cerca de 5% em peso.

Nas composições preferidas, o graminicida é selecionado dentre butroxidim, cletodim, cicloxdim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, haloxyfop, propaquizafop e os ésteres C₁₋₄ alquila e propargila de clodinafop, cihalofop, diclofop, fluazifop, fluazifop-P, quizalofop e quizalofop-P. Onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato, um graminicida especialmente preferido é quizalofop-etila ou quizalofop-P-etila.

Uma saída para a presente invenção é selecionar como o solvente para o graminicida ou seja, como a base para a fase oleosa, um líquido orgânico com as seguintes propriedades. Primeiro, o solvente deve ser imiscível em água. Segundo, a afinidade do solvente para a graminicida em

questão deve ser tal que substancialmente todo o graminicida é dividido na fase oleosa e substancialmente nenhum na fase aquosa. O versado na técnica será capaz de prontamente determinar se um solvente orgânico particular atenda este segundo critério para o graminicida em questão pelo seguir 5 qualquer teste padrão para determinar a divisão de um composto (neste caso, o graminicida) entre água e o solvente orgânico.

Um tal procedimento de teste comprehende as seguintes etapas.

1. Uma solução do graminicida é preparada no solvente orgânico em uma concentração tão alta quanto possível de até 15% em peso.

10 2. Uma alíquota de 10 g desta solução é adicionada a 90 g de água em uma garrafa de vidro, que é agitada num agitador mecânico por 4 horas à temperatura ambiente.

3. O conteúdo da garrafa de vidro é deixado para separar as fases durante 4 dias.

15 4. Amostras menores das fases oleosa e aquosa são tiradas e analisadas por HPLC para determinar concentrações C_o e C_w nas fases oleosa e aquosa respectivamente. A amostra menor da fase aquosa é de preferência centrifugada antes da análise para remover traços do solvente orgânico.

20 5. Um coeficiente de divisão análogo ao coeficiente de divisão octanol-água P , é calculado como C_o/C_w . O coeficiente de divisão é convenientemente expresso como um logaritmo.

Em muitos casos a concentração do graminicida na fase aquosa ficará abaixo do limite de visualização do método HPLC. Em outros casos, 25 traços do solvente orgânico são encontrados na fase aquosa mesmo após centrifugação, de modo que a concentração aparente do graminicida observada na fase aquosa é ilusoriamente alta. Em tais casos, um valor publicado para solubilidade em água do graminicida em questão pode ser usado no lugar de C_w para cálculo do coeficiente de divisão.

30 O solvente orgânico é selecionado de modo que o graminicida apresente um coeficiente de divisão tal que $\log(C_o/C_w)$ é cerca de 4 ou maior, de preferência cerca de 5 ou maior. De preferência, o graminicida é solú-

vel no solvente orgânico pelo menos em cerca de 5% em peso, mais preferivelmente pelo menos cerca de 10% em peso, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 15% em peso. Quanto maior for a solubilidade do graminicida aí, em geral, mais adequado é o solvente orgânico, contanto que tal solvente não seja miscível em água.

Solventes orgânicos úteis nas composições da presente invenção de preferência têm um ponto de inflamação acima de cerca de 35°C, mais preferivelmente cima de 90°C e são de preferência não antagônicos à eficácia herbicida de quaisquer herbicidas. Exemplos de solventes adequados incluem Solvesso® Aromatic 100, Aromatic 1560 e Aromatic 200, que são solvents aromáticos naftalênicos de alquila disponíveis de Exxon, e Exxate® 1000, um acetato de alquila com alta solvência, também disponíveis da Exxon. Especialmente onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato, prefere-se particularmente, um solvente aromático.

De modo ilustrativo, 10 g de uma solução 15% em peso de quizalofop-P-etila em Solvesso® Aromatic 150 é adicionada a 90 g de água. O procedimento descrito acima para determinação do coeficiente de divisão é seguido. A concentração C_o de quizalofop-P-etila na fase oleosa é vista como 14,81% em peso. A concentração C_w de quizalofop-P-etila na fase aquosa é vista como 0,00017% em peso. $\log(C_o/C_w)$ é calculado como 4,94. Contudo, C_w neste caso é significativamente maior do que a solubilidade publicada de quizalofop-P-etila em água (0,4 mg/l, ou cerca de 0,00004%; ver *The Pesticide Manual*, 11ª edição, publicado por British Crop Protection Council 1997 pág. 1089). Caso um valor real de C_w seja dado a 0,00004% e a concentração real C_o na fase oleosa seja eficazmente de 15%, um $\log(C_o/C_w)$ teórico pode ser calculado como 5,57.

A quantidade do solvente orgânico selecionado para uso é importante. Obviamente, a proporção deve ser suficiente para dissolver completamente o graminicida. Mesmo para um solvente orgânico em que o graminicida é altamente solúvel, a relação ponderal do solvente orgânico para graminicida deve ser menos que cerca de 3:1. Caso seja usada uma quantidade muito pequena de solvente orgânico, a proteção do graminicida da

água pode ficar comprometida, levando a velocidades aumentadas de degradação química. A relação ponderal do solvente orgânico para graminicida pode ser muito maior do que 3:1, mas considerações econômica e ambientais tipicamente lutam contra quantidades excessivamente grandes de solvente orgânico. Assim um limite superior da relação ponderal para propósitos práticos é de cerca de 30:1. De preferência a relação ponderal do solvente orgânico para graminicida é de cerca de 3:1 a cerca de 15:1, mais preferivelmente cerca de 4:1 a cerca de 10:1.

A fase aquosa de uma composição da invenção compreende água tendo aí dissolvido o herbicida hidrossolúvel selecionado. O termo "hidrossolúvel" como aqui empregado em relação a um herbicida ou um sal do mesmo, significa com uma solubilidade em água deionizada a 20°C de não menos que cerca de 50 g/l. Herbicidas hidrossolúveis preferidos têm uma solubilidade em água deionizada a 20°C não inferior a cerca de 200 g/l. Herbicidas hidrossolúveis particularmente preferidos têm uma fração de ácido herbicidamente ativa ou aniónica, e são mais utilmente presentes numa composição da invenção na forma de um ou mais sais hidrossolúveis. A fase aquosa pode conter, opcionalmente, em adição ao herbicida hidrossolúvel, outros sais contribuindo para a resistência iônica da fase aquosa.

Um grupo particularmente preferido de herbicidas hidrossolúveis são aqueles que são normalmente aplicados pós-emergência, à folhagem das plantas. Embora a invenção não esteja limitada a qualquer classe particular de herbicida hidrossolúvel aplicado às folhas, descobriu-se providenciar benefícios úteis para os que confiam pelo menos em parte, na sua eficácia herbicida, no movimento sistêmico em plantas. Movimento sistêmico em plantas, pode ocorrer via trajetos apoplásticos (não-vivos) incluindo entre eles, vasos de xilema e espaços intercelulares e paredes celulares, via trajetos simplásticos (vivos), incluindo elementos do floema (entrecasca) e outros tecidos compostos de células ligadas simplasticamente por plasmodesmas, ou via trajetos, tanto apoplásticos como simplásticos. Para herbicidas sistêmicos aplicados às folhas o trajeto mais importante é o floema, e, acredita-se que a presente invenção providencie os maiores benefícios onde o

herbicida hidrossolúvel se movimente através do floema. Contudo, as composições da invenção também podem ser úteis onde o herbicida hidrossolúvel não é sistêmico como no caso de paraquato.

Herbicidas hidrossolúveis ilustrativos que podem ser usados nas 5 composições da invenção incluem acifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolin, bentazon, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicama, diclorprop, difenzoquat, diquat, endotal, fencac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluorglicofen, fluopropanato, fomesafen, fosamina, flufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquato, picloram, quinclorac, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir e sais hidrossolúveis dos mesmos.

Herbicidas que se deslocam pelo floema, que são preferidos para uso na composições da invenção incluem, sem limitação a, aminotriazol, asulam, bialafos, clopiralid, dicamba, flufosinato, glifosato, imidazolinonas, como imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin e imazetapir, fenóxis como 2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, MCPA, MCPB e mecoprop, picloram e triclopir. Um grupo particularmente preferido de herbicidas hidrossolúveis são sais de bialafos, glufosinato e glifosato. Um outro grupo particularmente preferido de herbicidas hidrossolúveis são sais de herbicidas imidazolinona.

Composições da invenção podem conter, opcionalmente mais que um herbicida hidrossolúvel em solução na fase aquosa.

Um herbicida especialmente preferido útil numa composição da presente invenção é glifosato, a forma de ácido do qual é alternativamente conhecida como N-fosfonometilglicina. Sais de glifosato ilustrativos, úteis aqui são apresentados nas Patentes U.S. nºs. 3.799.758 e Nº 4.405.531. Sais de glifosato que podem ser usados de acordo com a presente invenção 30 incluem, sem restrição a sais de metal alcalino, por exemplo, sódio e potássio; sal de amônio; C₁₋₆ alquilamônio, por exemplo, sais de dimetilamônio e isopropilamônio; C₁₋₆ alcanolamônio, por exemplo sal de monoetanolamônio;

C₁₋₆ alquilsulfônio, por exemplo trimetilsulfônio e misturas dos mesmos. A molécula de N-fosfonometilglicina tem três sítios de ácido com valores pKa diferentes; portanto podem ser usados sais mono-, di-, e tribásicos ou qualquer mistura dos mesmos, ou sais de qualquer nível intermediário de neutralização.

Composições contempladas da invenção compreendendo um sal de glifosato e um graminicida lipossolúvel contêm tipicamente cerca de 50 a cerca de 500 gramas por litro de glifosato, expressos como equivalentes ácido (ga.e./l). Concentrações maiores de glifosato nesta faixa, por exemplo, cerca de 300 a cerca de 500 ga.e./l, são preferidas.

Uma composição da invenção compreende ainda um ou mais tensoativos. Como acima, esses tensoativos podem funcionar como agentes emulsificantes, agentes de dispersão e/ou adjuvantes para melhora da eficácia herbicida. Contudo, a presença dos tensoativos pode ser prejudicial, porque eles podem facilitar o contato do graminicida com água, promovendo por esse meio, a degradação química do graminicida.

Uma característica importante da invenção é a descoberta de que, quando um sistema emulsificante e sistema de dispersão são selecionados de acordo com a invenção, a degradação química pode ser mantida até um mínimo aceitável incluindo-se menos que cerca de 10% em peso do sistema emulsificante e menos que cerca de 5% do sistema de dispersão na composição. De preferência, a proporção de todos os tensoativos na composição é menos que cerca de 12% em peso. de modo ideal, a quantidade dos tensoativos incluída não é substancialmente mais que o mínimo necessário para a estabilidade física da microemulsão aceitável e dispersibilidade aceitável na água. Níveis mínimos de sistemas emulsificantes e de dispersão podem ser prontamente determinados pelo versado na técnica como acima indicado.

O sistema emulsificante numa composição desta invenção compreende um ou mais tensoativos cada qual, com uma função amina terciária. Tais tensoativos têm uma fração hidrofóbica compreendendo um grupo hidrocílico alifático saturado ou insaturado linear ou ramificado com de cerca

de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, esta fração sendo referida aqui como grupo "alquila" coerente com o uso convencional do termo "alquila" na literatura tensoativo-relacionada.

A seleção de tais tensoativos de amina terciária como a base para o sistema de emulsificação possui a vantagem de que esses tensoativos tipicamente também intensificam a eficácia herbicida da composição por vários meios, incluindo auxiliando na aderência, à folhagem da planta e por isso, retenção sobre a mesma da composição de pulverização obtida por diluição na água da presente composição, e facilitando a penetração dos ingredientes ativos através da cutícula que cobre a superfície da folhagem da planta. Isto é especialmente real onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato. Tensoativos de amônio quaternário também podem ser emulsificantes eficazes e podem conferir uma boa melhora da eficácia herbicida; contudo, estes não são preferidos em composições da invenção porque, pelo menos quando presentes em grandes quantidades, promovem velocidades aumentadas da degradação química do graminicida. Sem querer estar ligado pela teoria, acredita-se que a degradação química aumentada associada com a presença de tensoativos amônio quaternários resulta da eficácia desses tensoativos em facilitar a transferência do graminicida da fase oleosa para a fase aquosa. Tensoativos de amônio quaternário altamente hidrossolúveis como cloreto de benzalcônio (uma mistura de cloretos de alquil dimetil benzil amônio) ao menos problemáticos nesta relação do que os tensoativos de amônio quaternários que são diferentes dos hidrossolúveis, como cloretos de N-metil alquilamônio de polioxietileno (2), cloretos de (N,N-bis(hidroxietil)-N-metil alquilamônio. Composições da invenção de preferência não contém nenhuma quantidade substancial de tensoativos de amônio quaternário que são diferentes dos hidrossolúveis.

Tensoativos de amina terciária para o sistema de emulsificação são de preferência selecionados de polioxietileno (2-20) alquilaminas terciárias e polioxietileno (2-20) de alquileteraminas terciárias. Nos exemplos particularmente preferidos as cadeias alquila desses tensoativos têm cerca de 12 a cerca de 18 átomos de carbono. Freqüentemente as cadeias alquila

são derivadas de óleos naturais ou gorduras como óleo de coco, óleo de soja ou sebo de carne, e os tensoativos resultantes portanto, contém tipicamente, uma série de comprimento de cadeia alquila e graus de insaturação. Alquilaminas terciárias ilustrativas incluem polioxietileno (2-10) cocoamina e

5 polioxietileno (2-10) seboamina cada qual disponível de muitos fornecedores de tensoativo. Polioxietileno alquileteraminas ilustrativos são apresentados na Patente U.S. nº 5.750.468 a Wright et al. Será visto freqüentemente, a necessidade de incluir pelo menos dois tensoativos de amina terciária, um sendo mais hidrofílico do que o outro, por exemplo, polioxietileno (5) sebo-

10 mina e polioxietileno (2) cocoamina, respectivamente.

A quantidade mínima de tensoativos de amina terciária necessária para prover estabilidade aceitável à microemulsão depende, entre outras coisas, da quantidade do solvente orgânico presente que depende, por sua vez da quantidade do graminicida presente. Nas composições da invenção a

15 quantidade de tensoativo de amina terciária varia, tipicamente, desde cerca de 3% a cerca de 10% em peso. Composições preferidas contém cerca de 3% a cerca de 8%, especialmente preferidas composição de cerca de 3% a cerca de 6% em peso no total de um ou mais tensoativos de amina terciária.

Para algumas graminicidas em particular para ésteres de quiza-

20 lofop e quizalofop-P, descobriu-se que tensoativos de cloreto de alquilamônio quaternário são mais eficazes agentes de emulsificação do que as correspondentes alquilaminas terciárias. Por exemplo, polioxietileno (2-5) cloretos de N-metil alquilamônio são emulsificantes muito eficazes. Contudo, como acima indicado, esses tensoativos de amônio quaternário são inacei-

25 táveis porque eles promovem degradação química do graminicida. Mesmo assim, quando são usadas aminas terciárias sozinhas nem sempre se consegue a estabilidade física aceitável.

Uma solução para este problema confia na descoberta surpreendente de que a inclusão de cloretos hidrossolúveis na fase aquosa pode

30 conferir estabilidade física intensificada à microemulsão, quando são usados tensoativos de amina terciária como emulsificantes. Tensoativos de cloreto de amônio quaternário altamente hidrossolúveis como cloreto de benzalcô-

nio são exemplos de tais cloretos. Estes têm uma tendência menor a promover degradação química do graminicida do que cloretos de amônio quaternário menos hidrossolúveis como polioxietileno (2-5) de cloretos de N-metil alquilamônio e eles, são portanto ingredientes aceitáveis de composições da 5 invenção. Contudo, prefere-se não obstante, que a quantidade desses tensoativos de cloreto de amônio quaternário hidrossolúveis não exceda cerca de 6% em peso da composição. Uma quantidade estabilizante eficaz mínima de um tensoativo de cloreto de amônio quaternário hidrossolúvel pode ser determinada por avaliação rotineira da estabilidade física em qualquer situa- 10 ção particular. Onde utilizadas, quantidades típicas de um tal tensoativo, por exemplo, cloreto de benzalcônio, são de cerca de 1% a cerca de 6%, mais preferivelmente, de cerca de 1% a cerca de 4% em peso da composição.

Ainda mais surpreendentemente, a melhora desejada da estabilidade física pode ser obtida por inclusão, na fase aquosa de um cloreto que 15 não é um tensoativo. Cloretos de amônio orgânicos (C_{1-6}) de baixo peso molecular, por exemplo, cloreto de isopropilamônio, podem ser usados, como podem cloreto de amônio ou cloretos de metal alcalino como cloreto de sódio ou cloreto de potássio. Ácido clorídrico também é eficaz. Onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato, cloretos hidrossolúveis preferi- 20 dos são cloreto de amônio e ácido clorídrico. Ácido clorídrico pode ser especialmente útil onde for desejado um ajuste a jusante do pH da fase aquosa. Uma quantidade eficaz estabilizante de um cloreto hidrossolúvel em qualquer situação particular pode ser determinada por avaliação rotineira da estabilidade física como indicado antes. Onde usado, quantidades típicas de 25 cloretos de amônio orgânicos de baixo peso molecular, cloreto de amônio, cloretos de metal alcalino e/ou ácido clorídrico soa os que propiciam cerca de 0,5% a cerca de 2,5% de íon de cloreto por peso da composição.

Qualquer tensoativo não-iônico conhecido como eficaz como um dispersante para formulações de emulsão podem ser usados no sistema de 30 dispersão de uma composição da invenção. Contudo, o sistema de dispersão de preferência compreende um ou mais tensoativos não-iônicos selecionados dentre alquiléteres de polioxietileno (2-20) e alquilfeniléteres, o termo

"alquila" com o mesmo significado do contexto dos tensoativos de amina terciárias acima descrito.

A proporção dos tensoativos não-iônicos formando o sistema de dispersão de uma composição da invenção é tipicamente de cerca de 1% a 5% em peso, preferivelmente cerca de 1% a cerca de 3% em peso, da composição. Descobriu-se que caso a quantidade do tensoativo não-iônico seja muito baixa, pode, ocorrer algumas vezes, dano local para a colheita. Sem querer estar preso teoricamente, acredita-se que tal dano localizado resulta de dispersão inadequada da fase oleosa, levando à concentrações locais altas do solvente orgânico e da graminicida, em pontos determinados da superfície foliar da colheita.

Composições da invenção podem conter opcionalmente, ingredientes aceitáveis na agricultura desejados adicionais, incluindo tensoativos de classes diferentes daquelas acima indicadas. Fontes de referência padrão das quais um versado na técnica pode selecionar tensoativos adequados, sem limitação das classes supra mencionadas, incluem *Handbook of Industrial Surfactants*, Second Edition (1997) publicado por Gower, *McCUTCHEON'S Emulsifiers and Detergents*, North American and International Editions (1997) publicado por MCPublishing Company and *Internacional Cosmetic Ingredient Dictionary* Sixth Edition (1995) Volumes 1 e 2, publicado pela Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association.

Outros componentes opcionais de composições da invenção incluem agentes modificadores da cor, viscosidade, propriedades de gelificação, ponto de congelamento, higroscopidade, comportamento de formação de torta, velocidade de dissolução, dispersibilidade, ou outras características de formulação.

Em uma modalidade particularmente preferida da invenção o pH da fase aquosa da composição está numa faixa que é minimamente condutiva de degradação química do graminicida lipossolúvel. O herbicida hidrosolúvel pode, em alguns casos, propiciar naturalmente, um pH na faixa desejada, em outros casos, um ácido, por exemplo, ácido clorídrico, ou base, por exemplo, hidróxido de potássio ou isopropilamina pode ser adicionado

para ajustar o pH. O efeito do pH na degradação à graminicida particular de escolha pode ser determinado por ensaio empírico, mas freqüentemente é conhecido e disponível em fontes de referência padrão como *The Pesticide Manual* 11^a Edition (1997), publicado por British Crop Protection Council. Por exemplo, quizalofop-P-etila apresenta maior estabilidade química em meio ácido para neutro, do que em meio alcalino, enquanto tralcoxidim é muito mais estável em pH 9 do que em pH 5.

Quando um solvente orgânico é selecionado para o graminicida lipossolúvel de acordo com a presente invenção, a divisão do graminicida é tão impressionante na fase oleosa que o tempo de residência médio na fase aquosa das moléculas individuais do graminicida é extremamente curto, e a oportunidade para degradação química do graminicida é, portanto muito pequena. Entretanto, o ajuste do pH como descrito, é desejável para reduzir ainda mais o potencial para degradação química e permitir um tempo de vida útil, o mais longo possível, para a composição.

Uma composição da invenção pode, opcionalmente conter um ou mais herbicidas adicionais cada um sendo diferente de hidrossolúvel e o outro diferente de um graminicida das classes de ciclohexenona ou ariloxifenoxipropionato. Tais herbicidas adicionais podem ser ilustrativamente selecionados dentre acetoclor, aclonifen, aлаclor, ametrin, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, butaclor, butamifos, butralin, butilato, cafenstrol carbetamida, carfentrazona-etila, clometoxifen, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etila, clorotoluron, clornitrofen, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetila, clortiamid, cimetilin, cinosulfuron, clomazona, clomeprop, cloransulam-metila cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrin, dimetenamid, dinitramina, dinoterb, difenamid, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralin, etamsulfuron-metila, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxyaprop-etila, fenuron, flamprop-metila, flazasulfuron, flucloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentila, flumioxazin, fluometuron, fluoroclordiona, fluoroglicofen-etila, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptila, flurtamona, flutiacet-me-

tila, fomesafen, halosulfuron, hexaninona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazaclor, metabenziazuron, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzin,
 5 metosulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orzalin, oxdargil, oxadiazon, oxasulfuron, oxifluorfen, pebulato, pendimetalin, pentanoclor, pentoxazona, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, prometon, prometrin,
 10 propaclor, propanil, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfo-carb, prosulfuron, piraflufen-etila, pirazolinato, pirazosulfuron-etila, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metila, quinchlorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrin, sulcotrina, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrin, tenilclor, tiazopir, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralin, triflusulfuron e vernolato.

Um processo de preparar uma composição da invenção compreende misturar os vários ingredientes num vaso de reação adequado. Uma ordem preferida atual de adição dos ingredientes é como segue. Primeiro, todos os tensoativos requeridos são adicionados a uma solução aquosa concentrada do herbicida hidrossolúvel, caso desejado, juntamente com um ácido ou base para ajuste do pH, formando uma primeira mistura. O graminicida lipossolúvel é adicionado ao solvente orgânico com agitação formando uma segunda mistura. A segunda mistura é a seguir adicionada à primeira mistura com agitação formando a composição acabada.

Uma ordem alternativa de adição é como a seguir. Uma solução aquosa concentrada do herbicida hidrossolúvel é preparada, juntamente com outros ingredientes opcionais, hidrossolúveis, incluindo um ácido ou base para ajuste do pH, com agitação formando uma primeira mistura. O graminicida é adicionado ao solvente orgânico com agitação para formar uma segunda mistura. A segunda mistura é adicionada à primeira mistura com agitação em seguida adicionam-se os tensoativos. Continua-se a agitação até formar uma composição de microemulsão fisicamente estável.

Processos que envolvem ordem de adição diferentes dos indicados acima são também possíveis, alguns desses processos estão ilustrados nos Exemplos a seguir.

- A seleção de coeficientes de aplicação para uma composição da invenção contendo um herbicida hidrossolúvel específico e graminicida específico, de modo a propiciar um nível desejado de atividade herbicida enquadra-se na habilidade dos técnicos agrícolas comuns. Um versado na técnica reconhecerá que condições individuais da planta, condições relativas ao tempo e ao desenvolvimento, bem como a substância química exógena específica selecionada pode afetar os resultados conseguidos em uso de uma composição da presente invenção. Onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato, dispõem-se de mais informação na literatura publicada acerca de taxas de aplicação adequadas. Durante duas décadas de uso do glifosato e estudos publicados relacionados a tal uso providenciaram informação abundante da qual um técnico de controle de ervas daninhas pode selecionar taxas de aplicação de glifosato que são herbicidamente eficazes em espécies particulares a estágios particulares de desenvolvimento, em condições ambientais individuais. Geralmente, taxas de aplicação preferidas, para o glifosato são desde cerca de 100 a cerca de 2500 ga.e./ha, mais preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 1500 ga.e./ha.

O método da presente invenção onde o herbicida hidrossolúvel é glifosato, mais particularmente um sal de glifosato hidrossolúvel, é aplicável a qualquer e toda espécie de planta em que o glifosato é biologicamente eficaz como um herbicida. Isto abrange uma variedade muito ampla de espécies de planta mundial. Similarmente, as composições da invenção contendo um sal de glifosato podem ser aplicadas a qualquer e toda espécie de planta em que o glifosato é biologicamente eficaz.

Composições herbicidas de glifosato ou derivados das mesmas são usadas para controlar uma grande variedade de plantas no mundo todo. Composições de glifosato da invenção podem ser aplicadas a uma planta numa quantidade herbicidamente eficaz e podem controlar eficazmente uma ou mais espécies de planta de um ou mais gêneros a seguir sem restrição:

Abutilon, Amaranthus, Aremisia, 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, Sorthum, Triticum, Typha, Ulex, Xanthium e Zea.

Espécies de folha larga anuais particularmente importantes para as quais as composições de glifosato são usadas estão exemplificadas, sem limitação, às seguintes: folha veluda (*Abutilon thephrasti*), espécie de amaranto (*Amaranthus sp*), plátano (*Borreria sp*), óleo de colza, canola, mostarda, etc. (*Brassica sp*), commelina (*Commelina sp*), alfilária (*Erodium sp*), girassol (*Helianthus sp*), ipoméia (*Ipomoea sp*), valverde (*Kochia scoparia*), malva (*Malva sp*), trigo-mourisco, persicária mordaz, etc. (*Polygonum sp*), beldroega (*Portulaca sp*), cardo russo (*Salsola sp*), sida (*Sida sp*), mostardeira (*Sinapsis arvenses*) e carrapicho (*Xanthium sp*).

Espécies de folha estreita anuais importante para as quais são usadas as composições de glifosato, são exemplificadas sem limitação pelas seguintes: aveia brava (*Avena fatua*), grama de jardim (*Axonopus sp*), bromeliáceas (*Bromus tectorum*), milhã (*Digitaria sp*), gramíneas (*Echinochloa crus-galli*), hortelão (*Eleusine indica*), azevém anual (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), otocloa (*Ottochloa nodosa*), "bahiagrass" (*Paspalum notatum*), alpiste (*Phalaris sp*), grama cauda de raposa (*Setaria sp.*), trigo (*Triticum aestivum*) e milho (*Zea mays*).

Espécies de folha larga perenes particularmente importantes, para as quais são usadas as composições de glifosato são exemplificadas sem limitação pelas seguintes: artemísia (*Artemisia sp*), asclépia (*Asclepias sp*), cardo do Canadá (*Cirsium arvense*), convólculo do campo (*Convolvulus arvensis*), e forragem japonesa "kudzu" (*Pueraria sp*).

Espécies de folha estreita perenes particularmente importantes para as quais as composições de glifosato são usadas são exemplificadas sem limitação pelas seguintes: braquiária (*Brachiaria sp*), grama comum

(*Cynodon dactylon*), ciperáceas (*Cyperus esculentus*), ciperáceas (*C. rotundus*), grama do campo (*Elymus repens*), "lalang" (*Imperata cylindrica*), azevém (*Lolium perenne*), "guineagrass" (*Panicum maximum*), páspulo (*Paspalum dilatatum*), juncos (*Phragmites sp*), capim maçambará (*Sorghum halepense*), e tifa (*Typha sp*).

Outras espécies perenes particularmente importantes para as quais são usadas as composições de glifosato são exemplificadas sem limitação pelas seguintes: cavalinha (*Equisetum sp*), samambaia (*Pteridium aquilinum*), amora (*Rubus sp*) e tojo (*Ulex europaeus*).

Assim, as composições de glifosato/graminicida da presente invenção e um processo para tratamento de plantas com tais composições, podem ser úteis em quaisquer espécies acima. Em um processo particular contemplado, uma composição de tratamento de planta da invenção compreendendo glifosato e um graminicida é aplicado à folhagem de plantas de cultivo geneticamente transformadas para tolerância ao glifosato, e, ao mesmo tempo, à folhagem das ervas daninhas ou plantas indesejadas desenvolvendo-se próximas às plantas de cultivo. Tais plantas de cultivo devem ser tolerantes também ao gramicida; isto tipicamente limita cultivos em que as compostos da invenção são úteis aos cultivos de folhas largas. Cultivos de folhas largas geneticamente transformadas para tolerância ao glifosato incluem aquelas, cujas sementes são comercializadas pela Monsanto ou com licença da Monsanto tendo a marca registrada Roundup Ready®. Estes incluem variedades de algodão, soja, canola e beterraba.

Como o glifosato é geralmente muito eficaz no controle da maioria das ervas daninhas de gramíneas, ou papel do gramicida numa composição de glifosato/graminicida é especialmente controlar gramíneas que são, elas mesmas, tolerantes ao glifosato, principalmente descendentes de plantas de cultura geneticamente transformadas da família de gramíneas que foram previamente cultivadas na terra sendo agora tratada. Por exemplo, plantas "voluntárias" de milho que vieram de um cultivo prévio de milho Roundup Ready® numa terra sendo agora usada para cultivo de soja Roundup Ready® não podem ser controladas apenas pelo glifosato, mas são ef-

cazmente controladas por uma composição de glifosato/graminicida da presente invenção.

A aplicação das composições de tratamento de planta à folhagem das plantas, pode, de preferência, ser realizada por pulverização usando qualquer meio convencional como líquidos de pulverização como bocais de pulverização ou vaporizadores de disco rotativo. As composições da presente invenção podem ser usadas em técnicas agrícolas de precisão, em que os aparelhos são empregados para variar a quantidade da substância química exógena aplicada a diferentes partes de um campo de cultivo, dependendo das variáveis como das espécies de planta particulares presentes, estágio de desenvolvimento da planta, estado da umidade do solo, etc. Em uma modalidade de tais técnicas um sistema de posicionamento global operado com o aparelho de vaporização pode ser usado para aplicar a quantidade desejada da composição a diferentes partes de um campo.

Uma composição de tratamento de planta é de preferência diluída o suficiente para ser prontamente pulverizada usando equipamento de pulverização agrícola padrão. Coeficientes de aplicação adequados para a presente invenção variam, dependendo de fatores tais como o tipo e a concentração do ingrediente ativo e das espécies de planta envolvidas. Coeficientes úteis para aplicação de uma composição aquosa a plantas de folhagem podem variar desde cerca de 25 a cerca de 1.000 litros por hectare (l/ha), de preferência cerca de 50 a cerca de 300 l/ha, por pulverização.

Exemplos

Os exemplos a seguir são dados para fins ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente invenção. Nesses exemplos, quantidades percentuais referem-se a por cento em peso, a menos que de outro modo indicado. As abreviações para sais de glifosato: IPA = isopropilamônio; MEA = monoetanolamônio.

Exemplo 1

Foi preparada uma composição de microemulsão com os seguintes ingredientes:

sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,57% ¹
---	---------------------

	cloreto de amônio	0,75%
	ácido clorídrico 2N	11,10%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,20%
	quizalofop-P-etila	1,43%
5	seboamina de polioxietileno (5)	3,11%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,09%
	éter laurílico de polioxietileno (8)	3,04%
	água	0,68%

¹ 42,24% de sal IPA glifosato; 31,33% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

10 Dissolveu-se cloreto de amônio em ácido clorídrico 2N e a solução resultante foi misturada com MON 0139 e adicionou-se água para formar uma primeira mistura. Dissolveu-se Quizalofop-P-etila em Aromatic 150 para formar uma segunda mistura, que foi a seguir adicionada com agitação à primeira mistura. Finalmente, os tensoativos foram adicionados e toda a 15 composição foi agitada por 30 minutos.

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 2

20 Foi preparada uma composição de microemulsão com os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	69,06% ¹
	cloreto de amônio	1,75%
	Solvesso™ Aromatic 100	8,29%
25	quizalofop-P-etila	1,46%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,07%
	cocoamina de polioxietileno (2)	2,97%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,24%
	água	11,15%

30 ¹ 42,54% de sal IPA glifosato; 31,55% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

Dissolveu-se cloreto de amônio em água e a solução resultante foi misturada com MON 0139 para formar uma primeira mistura. Dissolveu-

se Quizalofop-P-etila em Aromatic 100 para formar uma segunda mistura, que foi a seguir adicionada com agitação à primeira mistura. Finalmente, os tensoativos foram adicionados e toda a composição foi agitada por 30 minutos.

5 A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 3

10 Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,56% ¹
	cloreto de amônio	1,53%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,25%
	quizalofop-P-etila	1,46%
15	seboamina de polioxietileno (5)	4,12%
	cocoamina de polioxietileno (2)	4,07%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,07%
	água	9,94%

¹ 42,23% de sal IPA glifosato; 31,32% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

20 A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 4

25 Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,73% ¹
	cloreto de amônio	1,75%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,27%
	quizalofop-P-etila	1,46%
30	seboamina de polioxietileno (5)	3,16%
	cocoamina de polioxietileno (2)	2,95%
	éter laurílico de polioxietileno (8)	2,57%

água	11,12%
------	--------

¹ 42,34% de sal IPA glifosato; 31,40% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 5

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

10	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,44% ¹
	cloreto de amônio	1,52%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,24%
	quizalofop-P-etila	1,45%
	seboamina de polioxietileno (5)	4,12%
	cocoamina de polioxietileno (2)	4,25%
15	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,06%
	água	9,92%

¹ 42,16% de sal IPA glifosato; 31,27% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 6

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

25	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,37% ¹
	cloreto de amônio	1,52%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,23%
	quizalofop-P-etila	1,45%
	seboamina de polioxietileno (5)	4,14%
	cocoamina de polioxietileno (2)	4,07%
30	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,32%
	água	9,90%

¹ 42,12% de sal IPA glifosato; 31,24% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a –10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 7

- 5 Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,60% ¹
cloreto de amônio	1,22%
Solvesso™ Aromatic 150	8,25%
10 quizalofop-P-etila	1,46%
seboamina de polioxietileno (5)	5,35%
cocoamina de polioxietileno (2)	5,11%
éter laurílico de polioxietileno (6)	2,00%
água	8,02%

- 15 ¹ 42,26% de sal IPA glifosato; 31,34% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a –10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 8

- 20 Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,45% ¹
cloreto de amônio	1,52%
Solvesso™ Aromatic 150	5,81%
25 quizalofop-P-etila	1,45%
seboamina de polioxietileno (5)	4,16%
cocoamina de polioxietileno (2)	4,04%
éter laurílico de polioxietileno (6)	2,08%
água	12,48%

- 30 ¹ 42,17% de sal IPA glifosato; 31,27% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a –10°C, à temperatura ambiente (aproxima-

damente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 9

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 2 usando os seguintes ingredientes:

5	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,64% ¹
	cloreto de amônio	1,74%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,26%
	quizalofop-P-etila	1,43%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,15%
10	cocoamina de polioxietileno (2)	3,24%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,08%
	água	11,43%

¹ 42,28% de sal IPA glifosato; 31,36% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a –10°C, a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 10

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 1 usando os seguintes ingredientes:

20	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,58% ¹
	cloreto de amônio	0,77%
	ácido clorídrico, 37% aquoso	1,88%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,21%
	quizalofop-P-etila	1,43%
25	seboamina de polioxietileno (5)	3,13%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,09%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,02%
	água	10,87%

¹ 42,25% de sal IPA glifosato; 31,33% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

30 A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a –10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 11

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 1 usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,52% ¹
5	cloreto de amônio	0,75%
	ácido clorídrico, 2N	11,12%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,22%
	quizalofop-P-etila	1,42%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,12%
10	cocoamina de polioxietileno (2)	3,09%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,03%
	água	1,69%

¹ 42,21% de sal IPA glifosato; 31,30% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 12

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 1 usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 61,6% aquoso (MON 0139)	68,54% ¹
	cloreto de amônio	0,75%
	ácido clorídrico, 2N	11,12%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,22%
	quizalofop-P-etila	1,42%
25	seboamina de polioxietileno (5)	3,12%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,09%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,61%
	água	1,09%

¹ 42,22% de sal IPA glifosato; 31,31% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição constava de uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável a -10°C, à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 13

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	66,61% ¹
5	cloreto de benzalcônio	8,21%
	Solvesso™ Aromatic 100	12,68%
	quizalofop-P-etila	1,38%
	seboamina de polioxietileno (5)	5,09%
	cocoamina de polioxietileno (2)	6,00%

10 ¹ 41,43% de sal IPA glifosato; 30,73% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

Misturou-se cloreto de benzalcônio com MON 0139, a seguir com agitação, cocoamina de polioxietileno (2) e a seguir seboamina de polioxietileno (5) para formar uma primeira mistura. Dissolveu-se Quizalofop-P etila em Aromatic 100 para formar uma segunda mistura, que foi a seguir adicionada com agitação à primeira mistura. Finalmente toda a composição foi agitada por 30 minutos.

20 A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão não apresentou boa dispersão em água, em vez disso, formou uma camada oleosa na superfície da água. (OBS. a composição deste Exemplo não continha tensoativo não-iônico como dispersante).

Exemplo 14

Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 13, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	72,94% ¹
	cloreto de benzalcônio	4,80%
	Solvesso™ Aromatic 100	8,76%
	quizalofop-P-etila	1,52%
	seboamina de polioxietileno (5)	5,98%
30	cocoamina de polioxietileno (2)	5,96%

1 ¹ 45,37% de sal IPA glifosato; 33,65% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisi-

camente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão não apresentou boa dispersão em água. (OBS. a composição deste Exemplo não continha tensoativo não-iônico como dispersante).

Exemplo 15

5 Foi preparada uma composição de microemulsão pelo procedimento do Exemplo 13, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	71,20% ¹
	cloreto de benzalcônio	6,41%
	Solvesso™ Aromatic 100	8,57%
10	quizalofop-P-etila	1,48%
	seboamina de polioxietileno (5)	5,85%
	cocoamina de polioxietileno (2)	6,46%

¹ 44,29% de sal IPA glifosato; 32,85% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

15 A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão não apresentou boa dispersão em água. (OBS: a composição deste Exemplo não continha tensoativo não-iônico como dispersante).

Exemplo 16

20 Foi preparada uma composição de microemulsão, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	72,47% ¹
	cloreto de benzalcônio	4,39%
	Solvesso™ Aromatic 100	8,70%
	quizalofop-P-etila	1,54%
25	seboamina de polioxietileno (5)	5,34%
	cocoamina de polioxietileno (2)	5,39%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,17%

¹ 45,08% de sal IPA glifosato; 33,43% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

Misturou-se cloreto de benzalcônio com MON 0139, a seguir, 30 com agitação, cocoamina de polioxietileno (2), seboamina de polioxietileno (5) e éter laurílico de polioxietileno (8) formando uma primeira mistura. Quizalofop-P-etila foi dissolvido em Aromatic 100 formando uma segunda mistu-

ra, que foi adicionada com agitação para a primeira mistura. Finalmente toda a composição foi agitada por 30 minutos.

A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e

5 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 17

Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 16, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	77,12% ¹
10	cloreto de benzalcônio	3,34%
	Solvesso™ Aromatic 100	9,25%
	quizalofop-P-etila	1,60%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,23%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,20%
15	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,23%

¹ 47,97% de sal IPA glifosato; 35,58% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 18

Foi preparada uma composição de microemulsão, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	67,62% ¹
	isopropilamina	7,10%
25	Solvesso™ Aromatic 100	8,26%
	quizalofop-P-etila	1,43%
	seboamina de polioxietileno (2)	5,98%
	cocoamina de polioxietileno (2)	9,59%

¹ 42,06% de sal IPA glifosato; 31,19% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

30 Adicionou-se isopropilamina a MON 0139 para elevar o pH, a seguir com agitação, os tensoativos foram adicionados formando uma primeira mistura. Quizalofop-P-etila foi dissolvido em Aromatic 100 formando

uma segunda mistura que foi a seguir adicionada com agitação à primeira mistura.

Finalmente toda a composição foi agitada por 30 minutos. A composição tinha um pH de 7,4.

5 A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão não apresentou boa dispersão em água. (Nota: A composição deste Exemplo não continha tensoativo não-iônico como dispersante).

10 Exemplo 19

Foi preparada uma composição de microemulsão, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	70,70% ¹
	cloreto de benzalcônio	2,50%
15	Solvesso™ Aromatic 100	8,51%
	quizalofop-P-etila	1,47%
	seboamina de polioxietileno (2)	5,49%
	cocoamina de polioxietileno (2)	4,54%
	cloreto de N-metil cocoamônio de polioxietileno (15)	3,24%
20	éter C ₁₄₋₁₆ alquílico de polioxietileno (7)	1,80%
	mistura DPGBE/DPG ²	1,72%

¹ 43,98% de sal IPA glifosato; 32,62% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

² 55% de DPGBE (éter butílico de dipropilenoglicol), 45% de DPG (dipropilenoglicol)

25 A MON 0139 adicionou-se os tensoativos e a mistura DPGBE/DPG para formar uma primeira mistura. Dissolveu-se Quizalofop-P-etila em Aromatic 100 formando uma segunda mistura, que foi adicionada com agitação para a primeira mistura. Finalmente toda a composição foi agitada por 30 minutos.

30 A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 20

Foi preparada uma composição de microemulsão, usando os seguintes ingredientes:

	sal de IPA glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	77,69% ¹
5	cloreto de amônio	0,87%
	ácido clorídrico 2N	5,67%
	Solvesso™ Aromatic 150	6,60%
	quizalofop-P-etila	1,67%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,51%
10	cocoamina de polioxietileno (2)	1,97%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,02%

¹ 48,32% de sal IPA glifosato; 35,84% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

Dissolveu-se cloreto de amônio em ácido clorídrico 2N e a solução resultante foi misturada com MON 0139 formando uma primeira mistura.

15 Dissolveu-se Quizalofop-P-etila em Aromatic 150 formando uma segunda mistura, que foi adicionada com agitação para a primeira mistura. Finalmente adicionou-se os tensoativos e toda a composição foi agitada por 30 minutos.

20 A composição era uma microemulsão âmbar límpida que era fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C. A microemulsão apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 21

Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 2, usando os seguintes ingredientes:

	sal MEA de glifosato, 63,0% aquoso	72,61% ¹
	cloreto de amônio	1,88%
	Solvesso™ Aromatic 150	6,17%
	quizalofop-P-etila	1,54%
	cocoamina de polioxietileno (15)	5,55%
30	cocoamina de polioxietileno (2)	4,76%
	éter laurílico de polioxietileno (6)	2,12%
	água	5,36%

¹ 45,74% de sal MEA glifosato; 33,64% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar turva, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 22

5 Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 1, usando os seguintes ingredientes:

	sal IPA de glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	68,46% ¹
	cloreto de amônio	0,88%
	ácido clorídrico 2N	11,53%
10	Solvesso ™ Aromatic 150	8,07%
	quizalofop-P-etila	1,68%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,09%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,07%
	éter laurílico de polioxietileno (8)	2,63%
15	água	0,55%

¹ 42,58% de sal IPA glifosato; 31,58% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida, fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 23

Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 20, usando os seguintes ingredientes:

	sal IPA de glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	68,36% ¹
	cloreto de amônio	0,98%
25	ácido clorídrico 2N	10,00%
	Solvesso ™ Aromatic 150	9,02%
	quizalofop-P-etila	2,49%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,93%
	cocoamina de polioxietileno (2)	2,56%
30	éter laurílico de polioxietileno (8)	2,61%

¹ 42,52% de sal IPA glifosato; 31,58% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida, fisica-

mente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 24

Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 1, usando os seguintes ingredientes:

	sal IPA de glifosato, 62,2% aquoso (MON 0139)	62,46% ¹
	cloreto de amônio	1,21%
	ácido clorídrico 2N	15,15%
	Solvesso™ Aromatic 150	8,27%
10	quizalofop-P-etila	2,28%
	seboamina de polioxietileno (5)	3,30%
	cocoamina de polioxietileno (2)	3,00%
	éter laurílico de polioxietileno (8)	2,64%
	água	1,64%

15 ¹ 38,58% de sal IPA glifosato; 28,81% equivalente ácido de glifosato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida, fisicamente estável à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 25

20 De cada uma das composições dos Exemplos 13-19, duas alíquotas foram retiradas e armazenadas em recipientes de vidro com tampa. Uma alíquota de cada composição foi armazenada à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e a outra a 50°C para acelerar qualquer degradação química do quizalofop-P-etila que poderia ocorrer. Após um período de
25 armazenagem, quizalofop-P-etila foi ensaiado por HPLC. As composições foram preparadas e colocadas em armazenagem em datas diferentes, porém todas as análises foram conduzidas em uma única data, assim, o período de armazenagem variou entre as composições. O ensaio de quizalofop-P-etila nas amostras à temperatura ambiente, foi, em alguns casos, ligeiramente mais alto do que a quantidade calculada presente. Assim, uma medida aproximada do grau de degradação química foi tomado, comparando-se, para cada composição, o ensaio de quizalofop-P-etila da amostra de 50°C

com aquela amostra à temperatura ambiente. Os resultados podem ser vistos na Tabela.

Tabela 1

Compo- Sição	Dias de Arma- zena- gem	ensaio de quizalofop-P-etila (por cento em peso)			% de dife- rença ("de- gradação")
		Calculado	Encontrado, 22°C	Encontrado, 50°C	
Exemplo 13	13	1,38	1,36	0,92	32,4
Exemplo 14	8	1,52	1,51	1,21	19,9
Exemplo 15	8	1,48	1,63	1,29	20,9
Exemplo 16	6	1,54	1,56	1,38	11,5
Exemplo 17	6	1,60	1,69	1,63	3,6
Exemplo 18	6	1,43	1,52	0,88	42,1
Exemplo 19	5	1,47	1,61	1,39	13,7

Apenas a composição do Exemplo 17 apresentou uma taxa aceitavelmente baixa de degradação do quizalofop-P-etila neste ensaio. Será observado, que esta composição possui menos que cerca de 10% (de fato, 6,43%) em peso de um sistema de emulsificação formado de tensoativos de amina terciária, menos que cerca de 6% (de fato, 3,34%) em peso de cloreto de benzalcônio e menos que cerca de 5% (de fato, 2,23%) em peso e um sistema de dispersão formado de um tensoativo de éter alquílico de polioxietileno. A quantidade total de todos os tensoativos presentes na composição do Exemplo 17 é de 12,00% em peso.

Exemplo 26

De cada uma das composições dos Exemplos 1-12, retiraram-se três alíquotas e armazenou-se em recipientes de vidro com tampa. Uma alíquota de cada composição foi armazenada à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) uma a 40°C e a outra a 50°C. Após vários períodos de armazenagem, ensaiou-se quizalofop-P-etila por HPLC. Os ensaios foram comparados com os das amostras recém-preparadas de cada composição

para se determinar o grau de degradação química, que foi calculado como perda percentual do ensaio. Os resultados são vistos na Tabela 2. As células em branco na Tabela 2 indicam que nenhum dado estava disponível.

Tabela 2

Composição	Temperatura de armazenagem	Perda percentual do ensaio de quizalofop-P-etila				
		14 d	28 d	42 d	56 d	84 d
Exemplo 1	22°C	0,0	0,7	0,7	1,4	1,4
	40°C	1,4	1,5	5,7	10,1	10,6
	50°C	3,5	2,9	9,0	20,9	23,2
Exemplo 2	22°C	1,3	1,9	1,9	0,0	0,6
	40°C	1,9	4,5	5,8	3,4	10,3
	50°C	4,5	9,7	13,5	14,2	28,4
Exemplo 3	22°C	0,6	0,0		0,7	4,3
	40°C	2,7	2,0		12,7	17,3
	50°C	6,1	8,1		32,0	42,6
Exemplo 4	22°C	0,6	1,9		1,3	2,5
	40°C	2,5	5,3		7,2	11,6
	50°C	4,3	11,2		21,1	28,2
Exemplo 5	22°C	0,0	0,0			4,3
	40°C	3,1	5,3			17,9
	50°C	6,2	18,9			43,2
Exemplo 6	22°C	0,0	0,0		0,0	5,5
	40°C	0,0	2,1		9,4	18,9
	50°C	1,9	8,9		30,9	44,5
Exemplo 7	22°C	1,3	0,0			4,5
	40°C	6,4	8,3			24,8
	50°C	14,7	24,3			60,5
Exemplo 8	22°C	1,3	1,9			
	40°C	3,9	5,8			
	50°C	9,7	15,6			
Exemplo 9	22°C	1,8	1,3	1,9	2,7	
	40°C	3,6	5,2	8,0	11,6	
	50°C	6,1	11,4	16,0	23,0	
Exemplo 10	22°C	2,5	0,6	0,7	1,4	
	40°C	3,2	3,3	4,9	7,0	
	50°C	4,4	8,0	9,8	13,3	
Exemplo 11	22°C	0,0	0,7	1,4	0,0	0,7
	40°C	0,0	2,8	4,3	5,6	8,9
	50°C	1,4	5,6	10,0	15,4	26,9
Exemplo 12	22°C	0,0			0,7	
	40°C	2,2			6,3	
	50°C	3,6			17,5	

As composições dos Exemplos 1-12 podem ser vistas a partir dos dados na Tabela 2 como enquadrando-se em três grupos com relação ao grau de degradação química do quizalofop-P-etila apresentado. Quando armazenado a 40°C por 84 dias, o grau de degradação era menos que 15% no primeiro grupo, 15-20% no segundo grupo e maior que 20% no terceiro grupo. Quando armazenado a 50°C por 84 dias, o grau de degradação era menos que 30% no primeiro grupo, 30-50% no segundo grupo e maior que 50% no terceiro grupo. Quando nenhum dado para o período de 84 dias estiver disponível, uma composição pode ser colocada em um desses três grupos por uma extração de dados razoável durante um período mais curto.

O primeiro grupo, mostrando a menor degradação química do quizalofop-P-etila, compreende as composições dos Exemplos 1, 2, 4, 9, 10, 11 e 12. Todas essas são composições de uma modalidade preferida da presente invenção com aproximadamente 6% em peso de um sistema de emulsificação formado de tensoativos de amina terciária.

O segundo grupo, mostrando um grau bem maior de degradação química do quizalofop-P-etila, compreende os compostos dos Exemplos 3, 5, 6, e 8. Todas essas são composições de uma modalidade menos preferida da presente invenção com aproximadamente 8% em peso de um sistema de emulsificação formado de tensoativos de amina terciária.

O terceiro grupo, mostrando um grau ainda maior de degradação química do quizalofop-P-etila, compreende a composição do Exemplo 7. Esta composição tem cerca de 10% em peso de um sistema emulsificante formado de tensoativos de aminoácido terciária.

25 **Exemplo 27**

As composições dos Exemplos 1, 11, 12 e 20-24 foram avaliadas para segurança da colheita num teste de estufa por aplicação foliar a sojas Roundup Ready®, canola Roundup Ready® e beterraba Roundup Ready® e para eficácia herbicida em milho Roundup Ready®, arroz Roundup Ready® e trigo Roundup Ready®. Para fins de comparação, as seguintes formulações padrão comerciais foram incluídas no teste:

Rondup® Ultra herbicida da Monsanto, uma formulação concen-

trada em solução aquosa contendo sal IPA de glifosato juntamente com um tensoativo.

Assure® II herbicida da Du Pont, uma formulação concentrada emulsificável contendo quizalofop-P-etila.

5 O seguinte procedimento foi empregado para o teste de estufa. Sementes das espécies de planta indicadas, foram plantadas em potes de 85 mm quadrado numa mistura de solo que tinha sido previamente esterilizado a vapor e pré-fertilizado com um fertilizante 14-14-14 de NPK (sódio-fósforo-potássio) de liberação lenta a uma velocidade de 3,6 kg/m³. Os potes
10 10 foram colocados numa estufa com irrigação subjacente. Cerca de uma semana após emergência, as mudas foram podadas conforme necessário, incluindo remoção de quaisquer plantas doentes ou anormais, para criar uma série uniforme de potes para teste.

As plantas foram mantidas pelo tempo do teste na estufa, onde
15 15 receberam um mínimo de 14 horas de luz por dia. Caso a luz natural fosse insuficiente para se conseguir o requisito diário, usava-se luz artificial com uma intensidade de aproximadamente 475 microeinsteins para compor a diferença. Temperaturas de exposição não foram exatamente controladas mas, tirou-se a média de cerca de 27°C durante o dia e cerca de 18°C durante a noite. As plantas foram subirrigadas por todo o teste para assegurar níveis de umidade do solo adequados. A umidade relativa foi mantida em cerca de 50% pelo tempo que durou o teste.

Os potes foram concedidos a diferentes tratamentos num desenho experimental totalmente aleatório com 3 réplicas. Um conjunto de potes
25 25 foi deixado sem tratamento como uma referência contra os quais os efeitos dos tratamentos foram posteriormente avaliados.

A aplicação de composições de glifosato à folhagem foi feita por pulverização com um pulverizador de canteiro equipado com um bocal Tee-Jet™ 9501E calibrado para distribuir um volume de pulverização de 93 litros
30 30 por hectare (l/ha) a uma pressão de 166 kilopascals (Kpa). A aplicação foi feita quando as plantas tinham cerca de 2 semanas de idade. Após tratamento, os potes retornaram à estufa até estarem prontos para avaliação.

Os tratamentos foram feitos usando composições aquosas diluídas, preparadas por diluição com água de composições concentradas pre-formuladas. As comparações foram feitas em taxas de equivalentes ácido de glifosato iguais. O grau exigido de diluição para uma composição concentrada de glifosato para produzir uma composição para tratamento de planta foi calculado da equação:

$$A = RS/VC$$

onde A é o volume em mililitros (ml) da composição de glifosato a ser adicionado à composição de tratamento de planta em preparação, R é a taxa de glifosato desejada em gramas de equivalente ácido por hectare (ga.e./ha), S é o volume total em mililitros (ml) da composição de tratamento de planta sendo preparado, V é a taxa de aplicação em litros por hectare (l/ha) da composição de tratamento de planta, convencionalmente referida como "volume de pulverização" e C é a concentração do glifosato em gramas de equivalente ácido por litro (ga.e./l) na composição de glifosato.

Assure® II foi aplicado juntamente com um tensoativo não-iônico comercial adjuvante a 0,25% em volume da composição de tratamento de planta, como recomendado no rótulo de Assure® II. Onde fosse aplicado Assure® II no tanque de mistura com Roundup® Ultra, não se adicionou nenhum tensoativo.

Para avaliação da segurança da colheita e eficácia herbicida, todas as plantas no teste foram examinadas por um único técnico praticante, que registrou o dano ou inibição percentual, uma medição visual da fitotoxicidade de cada tratamento por comparação com plantas sem tratamento. A inibição ou dano de 0% indica nenhum efeito, e a inibição de 100% indica, que todas as plantas estavam completamente mortas. Níveis de dano à colheita de 15% ou menos são, na maioria dos casos, considerados aceitáveis para uso normal, embora seja de modo geral, desejável ter-se níveis de dano de 5% ou menos. A inibição de 85% ou mais é, na maior parte dos casos, considerada aceitável para uso herbicida normal em controle de ervas-daninhas.

Os resultados do teste do Exemplo 27 são dados na Tabela 3.

Células em branco na Tabela 3 indicam que nenhum dado estava disponível.

Tabela 3

Composição	Faixa (g/há)		% de dano			% de inibição		
	Gli a.e. ¹	Quiz ²	Soja ³	Canola ⁴	Beter-raba ⁵	Milho ⁶	Arroz ⁷	Trigo ⁸
Roundup Ultra	420	0	2	0		0		
	627	0	4	9 ⁹	0	0	0	0
	840	0	4	3	0	0	0	0
	1680	0	4		5	0	13	0
Assure II	0	19	0	0		100	97	100
	0	29	2	0	0	100	100	100
	0	38	3	0	0	100	97	100
	0	76	10		0	100	100	100
Tanque de Mistura Roundup Ultra + Assure II	420	19	2	1		100	100	100
	627	29	5	2	0	100	100	100
	840	38	3	2	0	100	100	100
	1680	76	8		1	100	100	100
Ex. 1	420	19	0	0		100		
	627	29	0	8	0	100	100	100
	840	38	2	10	0	100	100	100
	1680	76	2		1	100	100	100
Ex. 11	420	19	0	0		100		
	627	29	1	2	0	100	100	100
	840	38	1	7	1	100	100	100
	1680	76	5		2	100	100	100
Ex. 12	420	19	1	0		100		
	627	29	0	2	0	100	100	100
	840	38	0	2	2	100	100	100
	1680	76	2		1	100	100	100
Ex. 20	627	29		2	0			
	840	38		5	0			
	1680	76		12	0			
Ex. 21	627	29		0	0			
	840	38		3	0			
	1680	76		15	0			
Ex. 22	420	23	2	0		100	100	100
	627	34	3	1	0	100	90	100
	840	45	5	4	0	100	97	100
	1680	90	11		6	100	93	100

Tabela 3 - continuação

Composição	Faixa (g/há)		% de dano			% de inibição		
	Gli a.e. ¹	Quiz ²	Soja ³	Canola ⁴	Beter-raba ⁵	Milho ⁶	Arroz ⁷	Trigo ⁸
Ex. 23	420	34	5	0		100	100	
	627	50	12	2	0	100	100	100
	840	67	13	1	0	100	100	100
	1680	134	15		8	100	100	100
Ex. 24	420	34	3	0		100	100	
	627	50	5	3	0	100	100	100
	840	67	6	0	2	100	100	100
	1680	134	7		0	100	100	100

¹ equivalente ácido do glifosato² quizalofop-P-etila³ soja Roundup Ready®, avaliada 7 dias após tratamento5 ⁴ canola Roundup Ready® avaliada 6 dias após tratamento⁵ beterraba Roundup Ready® avaliada 6 dias após tratamento⁶ milho Roundup Ready®, avaliado 13 dias após tratamento⁷ arroz Roundup Ready® avaliado 12 dias após tratamento⁸ trigo Roundup Ready® avaliado 23 dias pós-tratamento10 ⁹ este ponto de dados, representa, provavelmente, um erro no tratamento e deve ser desconsiderado.**Exemplo 28**

Foi preparada uma composição de microemulsão, pelo procedimento do Exemplo 1, (exceto que sal IPA de glufosinato substituiu sal IPA de glifosato) usando os seguintes ingredientes:

sal IPA de glufosinato, 50% aquoso	67,83%*
cloreto de amônio	0,71%
ácido clorídrico 2N	10,89%
Solvesso™ Aromatic 150	8,16%
quizalofop-P-etila	1,41%
seboamina de polioxietileno (5)	3,07%
cocoamina de polioxietileno (2)	3,10%

éter laurílico de polioxietileno (6)	0,73%
água	4,06%
34,05% de sal IPA glufosinato; 31,04% equivalente ácido de glufosinato (a.e.)	

5 A composição era uma microemulsão âmbar límpida, fisicamente estável a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 28C

10 Para fins de comparação, uma composição de microemulsão "controle" (similar à composição do Exemplo 28, exceto que nenhum cloreto de amônio, ácido clorídrico ou água foram empregados) foi preparada, usando os seguintes ingredientes:

sal IPA de glufosinato, 50% aquoso	67,24%*
cloreto de amônio	0,00%
ácido clorídrico 2N	0,00%
Solvesso™ Aromatic 150	3,03%
quizalofop-P-etila	1,40%
seboamina de polioxietileno (5)	13,59%
cocoamina de polioxietileno (2)	13,94%
20 éter laurílico de polioxietileno (6)	0,77%
água	0,00%

25 34,05% de sal IPA glufosinato; 31,04% equivalente ácido de glufosinato (a.e.)

A composição era uma microemulsão âmbar límpida, fisicamente estável a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) e 50°C, que apresentou boa dispersão em água.

Exemplo 29

De cada uma das composições dos Exemplos 28 e 28 C, tomou-se quatro alíquotas e armazenou-se em recipientes de vidro com tampa.

30 Uma alíquota de cada composição foi armazenada à temperatura ambiente (aproximadamente 22°C), uma a 40°C outra a 50°C e uma a 60°C. Após 14 dias de armazenagem, quizalofop-P-etila foi ensaiado por HPLC. Os ensaios

foram comparados com amostras recém-preparadas de cada composição para determinar o grau e degradação química, que foi calculado como perda percentual do ensaio. Os resultados se vêem na Tabela 4.

Tabela 4

Composição	Temperatura de armazenagem	Perda percentual do quizalofop-P-etila após 14 dias de armazenagem
Exemplo 28	22°C	0
	40°C	1,4
	50°C	3,5
	60°C	10
Exemplo 28C	22°C	0
	40°C	37
	50°C	60
	60°C	77

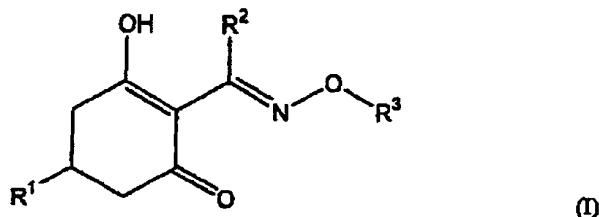
5 Como se pode ver dos dados da Tabela 4, a perda percentual de quizalofop após 14 dias é grandemente reduzida, quando se emprega uma modalidade preferida da presente invenção. Pode-se ver também que a perda relativa do ensaio para misturas de quizalofop/glufosinato é similar àquela para misturas quizalofop-/glifosato (Ver tabela 2, Exemplo 1).

10 A descrição precedente de modalidades específicas da presente invenção não pretende ser uma completa lista de cada modalidade possível da invenção. Os técnicos nesta área reconhecerão que, modificações podem ser feitas às modalidades específicas aqui descritas, as quais se enquadrariam no escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de microemulsão herbicida concentrada líquida com uma fase aquosa contínua e uma fase oleosa descontínua, caracterizada pelo fato de que compreende:

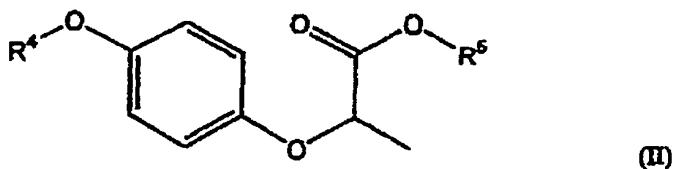
- 5 (i) água na referida fase aquosa;
 - (ii) um herbicida hidrossolúvel dissolvido na água numa quantidade que é biologicamente eficaz, quando a composição é diluída num volume adequado de água e aplicada à folhagem de uma planta suscetível;
 - (iii) um graminicida lipossolúvel na fase oleosa compreendendo
- 10 cihalofop, diclofop ou tendo a seguinte fórmula química:



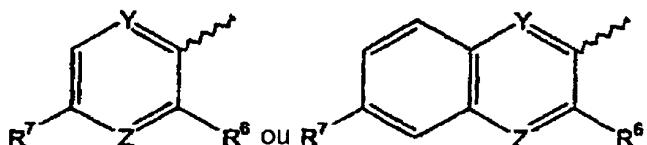
onde R^1 é um grupo butirila, (2-etiltio)propila ou 2,4,6-trimetilfenila ou um grupo:



em que X é O ou S; R^2 é um grupo C_{1-4} alquila e R^3 é um grupo etila, alila ou 3-haloalila; ou a fórmula química (II):



- 15 onde R^4 é um grupo:



em que R^6 e R^7 são independentemente selecionados dentre grupos hidrogênio, halogênio, metila, trifluormetila e ciano e Y e Z são independentemen-

te selecionados dentre CH e N, pelo menos um de Y e Z sendo N; e R⁵ é hidrogênio, C₁₋₄ alquila, alila, propargila, tetraidrofurila, 2-etoxietila, ou 2-isopropilidenoaminooxietila; tal graminicida estando presente numa relação ponderal para o herbicida hidrossolúvel em 1:50 a 1:1;

5 (iv) Um solvente orgânico substancialmente imiscível em água na fase oleosa, selecionado de modo tal que o graminicida tem um coeficiente de divisão solvente orgânico/água, expresso como um logaritmo de 4 ou maior, estando o solvente orgânico presente numa relação ponderal para o graminicida de 3:1 a 30:1;

10 (v) um sistema de emulsificação compreendendo um ou mais tensoativos cada qual tendo um grupo funcional amina terciária numa proporção que não excede 10% em peso da composição, mas suficiente para dar estabilidade física aceitável à microemulsão;

15 (vi) uma quantidade estabilizante de um ou mais cloretos hidrosolúveis selecionados dentre ácido clorídrico, cloretos de metal alcalino, cloreto de amônio, cloretos de amônio orgânicos de baixo peso molecular e tensoativos de cloreto de amônio quaternário; e

20 (vii) um sistema de dispersão compreendendo um ou mais tensoativos não-iônicos numa proporção total que não excede 5% em peso mas, suficiente para dar dispersão aceitável à microemulsão com a diluição da mesma num volume adequado de água para aplicação às plantas e não suficiente para desestabilizar a microemulsão.

25 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que contém um ou mais cloretos selecionados dentre cloretos de amônio orgânicos de baixo peso molecular, cloreto de amônio, cloretos de metal alcalino e ácido clorídrico presentes numa proporção que propicie de 0,5% a 2,5% de íon de cloreto em peso, e/ou um tensoativo de cloreto de amônio quaternário hidrossolúvel em 1% a 6% em peso.

30 3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que contém de 5% a 50% em peso no total do herbicida hidrossolúvel e graminicida.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de que contém de 20% a 50% em peso no total do herbicida hidrossolúvel e do graminicida.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o herbicida hidrossolúvel é selecionado dentre acifluorfen,
5 acroleína, amitrol, asulam, benazolin, bentazon, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluorglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazuquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir e sais hidrossolúveis dos mesmos.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato.

15 7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o sal de glifosato é selecionado dentre os sais de metal alcalino, de amônio, C₁₋₆ alquilamônio, C₁₋₆ alanolamônio e C₁₋₆ alquilsulfônio.

20 8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o graminicida é selecionado dentre butroxidim, cletodim, cicloxicidim, setoxicidim, tepraloxicidim, haloxifop, propaquizafop e ésteres C₁₋₄ alquila e propargila de clodinafop, cihalo fop, diclofop, fluazifop, fluazifop-P, quizalofop e quizalofop-P.

25 9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato e o graminicida é quizalofop-P-etila.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o solvente orgânico é selecionado de modo tal que o graminicida tem um coeficiente de divisão solvente orgânico/água expresso como logaritmo de 5 ou maior.

30 11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o solvente orgânico é um solvente aromático.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de que o solvente orgânico está presente numa relação ponderal para o graminicida de 4:1 a 10:1.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a proporção de todos os tensoativos na composição é menor que 12% em peso.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sistema de emulsificação compreende um ou mais tensoativos selecionados dentre alquilaminas terciárias de polioxietileno (2-20) e alquileteraminas terciárias de polioxietileno (2-20).

10 15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que as alquilaminas e alquileteraminas têm cadeias alquila com 12 a 18 átomos de carbono.

15 16. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a proporção dos tensoativos alquilamina e/ou alquileteramina é de 3% a 10% em peso.

17. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a proporção dos tensoativos alquilamina e/ou alquileteramina é de 3% a 6% em peso.

20 18. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que os cloretos são um ou ambos dentre cloreto de amônio e ácido clorídrico.

25 19. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sistema de dispersão compreende um ou mais tensoativos não-iônicos selecionados dentre alquiléteres de polioxietileno (2-20) e éteres de alquilfenila.

20 20. Composição de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que a proporção dos tensoativos não-iônicos é de 1% a 3% em peso.

30 21. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fase aquosa tem um pH na faixa minimamente condutiva de degradação química do graminicida.

22. Processo para aniquilar ou controlar plantas indesejadas,

caracterizado pelo fato de que compreende diluição de uma composição como definida na reivindicação 1, em um volume adequado de água formando uma composição de tratamento de planta e aplicação da composição de tratamento de planta à folhagem das plantas não desejadas.

5 23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que as plantas não desejadas compreendem mudas de plantas de cultivo da família das gramíneas geneticamente transformadas para tolerar o herbicida hidrossolúvel presente na composição, e as plantas não desejadas crescem num cultivo de folhas largas geneticamente transformadas
10 para tolerar o herbicida hidrossolúvel.

15 24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o herbicida hidrossolúvel presente na composição é glifosato, os descendentes das plantas de cultivo da família das gramíneas são selecionados dentre milho, arroz e trigo tolerantes ao glifosato e o cultivo de folhas largas é selecionado dentre algodão, soja, colza, canola e beterraba tolerantes ao glifosato.

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO HERBICIDA CONCENTRADA LÍQUIDA E PROCESSO PARA ANIQUILAR OU CONTROLAR PLANTAS INDESEJADAS**".

- 5 É provida uma composição de microemulsão herbicida concentrada, líquida compreendendo
- (i) água;
 - (ii) um herbicida hidrossolúvel;
 - (iii) um graminicida de ciclohexenona ou ariloxifenoxipropionato
- 10 lipossolúvel numa relação ponderal para o herbicida hidrossolúvel de cerca de 1:50 a cerca de 1:1;
- (iv) um solvente orgânico substancialmente imiscível em água na fase oleosa, selecionado de modo tal que o graminicida tem um coeficiente de divisão solvente orgânico/água, expresso como um logaritmo de cerca de
- 15 4 ou maior, sendo o solvente orgânico presente numa relação ponderal para o graminicida de cerca de 3:1 a cerca de 30:1;
- (v) um sistema de emulsificação compreendendo um ou mais tensoativos cada qual tendo um grupo funcional amina terciária numa proporção que não excede cerca de 10% em peso da composição, mas suficiente para dar estabilidade física aceitável à microemulsão;
- 20 (vi) uma quantidade estabilizante de um ou mais cloretos hidrossolúveis selecionados dentre ácido clorídrico, cloretos de metal alcalino, cloreto de amônio, cloretos de amônio orgânicos de baixo peso molecular e tensoativos de cloreto de amônio quaternário; e
- 25 (vii) um sistema de dispersão compreendendo um ou mais tensoativos não-iônicos numa proporção total que não excede cerca de 5% em peso mas, suficiente para dar dispersão aceitável à microemulsão com a diluição da mesma num volume adequado de água para aplicação às plantas e não suficiente para desestabilizar a microemulsão. As composições da
- 30 invenção onde o herbicida hidrossolúvel é um sal de glifosato, são particularmente úteis no controle de plantas tolerantes ao glifosato não desejadas, da família das gramíneas, em cultivos de folhas largas tolerantes ao glifosato.