



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

(11) PI 0908785-0 B1

(22) Data do Depósito: 12/02/2009

(45) Data de Concessão: 07/02/2017



(54) Título: FORMULAÇÕES HERBICIDAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA FORMULAÇÃO HERBICIDA E PROCESSO PARA O CONTROLE DE VEGETAÇÃO INDESEJADA

(51) Int.Cl.: A01N 37/22; A01N 37/26; A01N 25/28; A01N 25/04; A01N 41/10; A01N 43/56; A01N 43/80; A01N 57/20

(30) Prioridade Unionista: 20/02/2008 US 61/029,996

(73) Titular(es): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

(72) Inventor(es): ALAN FREDERICK NELSON

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"FORMULAÇÕES HERBICIDAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE
UMA FORMULAÇÃO HERBICIDA E PROCESSO PARA O CONTROLE DE
VEGETAÇÃO INDESEJADA".**

[001] A presente invenção refere-se, *inter alia*, a uma nova formulação herbicida compreendendo um inibidor de 4-hidroxifenilpiruvato dioxigenase (HPPD), um herbicida cloroacetamida ou um herbicida isoxazolina e glifosato e/ou glufosinato. A invenção ainda refere-se a um processo para a preparação de uma formulação herbicida da invenção e a um processo para o controle de vegetação indesejada.

[002] A proteção de colheitas a partir de ervas daninhas e outra vegetação que inibe crescimento de colheita é um problema constantemente recorrente em agricultura. Para ajudar a combater este problema, pesquisadores no campo de química sintética produziram uma extensiva variedade de compostos químicos e formulações químicas efetivas no controle de tal crescimento indesejado. Herbicidas químicos de muitos tipos são mostrados na literatura, por exemplo, *The Pesticide Manual 14th edition* (2006), publicado por British Crop Protection Council.

[003] Fabricantes de pesticidas de agricultura identificaram a necessidade de produtos pesticidas de longa ação, amplo espectro. Formulações de ingrediente ativo simples raramente satisfazem tais requisitos, e assim produtos de mistura, talvez contendo até quatro ingredientes biologicamente ativos complementares, foram desenvolvidos. Por exemplo, WO 2004/112481 ensina um processo para o controle de toda estação de vegetação indesejada, o dito processo compreendendo uma aplicação simples de uma mistura herbicida compreendendo (i) um inibidor de HPPD, (ii) glifosato e (iii) um cloroacetamida. Estes componentes pesticidas podem, entretanto, experimentar adversas questões de estabilidade química e/ou física quando eles são combinados. Por exemplo, o inibidor de HPPD pode migrar no cloroacetamida imiscível em água e conseqüentemente degradar rapidamente. Além disso, a adição de um líquido solúvel iônico (SL), tal como solução de glifosato, a um concentrado

em suspensão (SC) pode fazer com que componentes suspensos falhem. Da mesma maneira, componentes pesticidas tais como estes são tipicamente combinados brevemente antes de aplicação.

[004] Permanece uma necessidade, entretanto, de provimento de uma formulação herbicida que permita que estes tipos de pesticidas sejam combinados em uma maneira física e quimicamente estável.

[005] Assim de acordo com a presente invenção é provida uma formulação herbicida compreendendo:

- (a) uma fase aquosa;
- (b) um inibidor de HPPD em suspensão na fase aquosa;
- (c) um herbicida cloroacetamida e/ou isoxazolina encapsulado em suspensão na fase aquosa;
- (d) glifosato e/ou glufosinato ou um sal agroquimicamente aceitável do mesmo, em solução na fase aquosa.

[006] A nova formulação da presente invenção é particularmente vantajosa em que ela permite a provisão de um concentrado "pré-mistura" amigável para usuário, estável.

[007] Da mesma maneira, a presente invenção ainda provê um concentrado de formulação herbicida compreendendo:

- (a) uma fase aquosa;
- (b) 10-600 g/L de inibidor de HPPD em suspensão na fase aquosa;
- (c) 10-6000 g/L de herbicida cloroacetamida e/ou isoxazolina que está encapsulado e em suspensão na fase aquosa;
- (d) 10-3000 g/L de glifosato e/ou glufosinato ou um sal agroquimicamente aceitável do mesmo, em solução na fase aquosa; e
- (e) um agente de estruturação.

[008] Em uma modalidade preferida a concentração do inibidor de HPPD é de cerca de 10 a cerca de 300 g/L, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 50 g/L.

[009] Em uma modalidade preferida a concentração do herbicida cloroacetamida ou isoxazolina é, independentemente, de cerca de

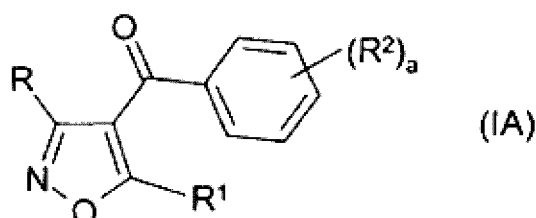
100 a cerca de 1000 g/L, mais preferivelmente de cerca de 100 a cerca de 500 g/L.

[010] Em uma modalidade preferida a concentração do glifosato e/ou glufosinato é independentemente uma da outra de cerca de 100 a cerca de 1000 g/L, mais preferivelmente de cerca de 100 a cerca de 500 g/L.

[011] O agente de estruturação é provido na formulação concentrada de modo a manter a estabilidade física. Apropriados agentes de estruturação são bem conhecidos por aqueles versados na técnica, por exemplo, goma de xantano. O agente de estruturação está tipicamente presente em cerca de 1 a 10 g/L.

[012] Os compostos pesticidas individuais compreendidos pela formulação da invenção são independentemente conhecidos na técnica. Apropriadamente o inibidor de HPPD é selecionado do grupo consistindo em isoxazóis, tricetonas, pirazóis, benzobiciclon e cetospiradox.

[013] Apropriadamente, o isoxazol é um composto de fórmula (IA)



em que R é hidrogênio ou $-\text{CO}_2\text{R}^3$;

R¹ é C₁₋₄ alquila ou C₃₋₆ cicloalquila opcionalmente substituído com C₁₋₆ alquila;

R² é selecionado independentemente de halogênio, nitro, ciano, C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₄ haloalcóxi, $-(\text{CR}^4\text{R}^5)_c\text{S}(\text{O})_b\text{R}^6$, $-\text{S}(\text{O})_b\text{R}^6$, $-\text{OSO}_2\text{R}^6$ e $\text{N}(\text{R}^7)\text{SO}_2\text{R}^6$;

ou dois grupos R², sobre átomos de carbono adjacentes do anel fenila podem, junto com os átomos de carbono aos quais eles estão ligados, formar um anel heterocíclico saturado ou insaturado de 5 ou 6 membros contendo até três heteroátomos de anel selecionados de nitrogênio, oxigênio

e enxofre, cujo anel pode estar opcionalmente substituído com um ou mais grupos selecionados de halogênio, nitro, C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alcóxi, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, e -S(O)_bR⁶, sendo entendido que um átomo de enxofre, em que presente no anel, pode estar na forma de um grupo -SO- ou -SO₂-;

R³ é C₁₋₄ alquila;

R⁴ e R⁵ são independentemente hidrogênio ou C₁₋₄ alquila;

R⁶ é C₁₋₄ alquila, ou fenila ou benzila, cada um de fenila e benzila opcionalmente transportando de um a cinco substituintes que podem ser idênticos ou diferentes selecionados do grupo consistindo em halogênio, C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alcóxi, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, nitro e -S(O)_bCH₃;

R⁷ é hidrogênio ou C₁₋₆ alquila;

a é um inteiro de um a cinco;

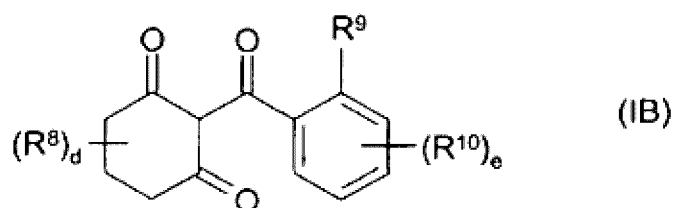
b é zero, um ou dois; e

c é um ou dois (em que c é dois, os grupos (CR⁴R⁵) podem ser idênticos ou diferentes).

[014] Apropriadamente R é hidrogênio; R¹ é ciclopropila; R₂ é halogênio (preferivelmente cloro), -S(O)_bCH₃ ou C₁₋₄ haloalquila (preferivelmente trifluorometila); e a é dois.

[015] Compostos de fórmula (IA) particularmente preferidos incluem 5-ciclopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometil) benzoil-isoxazol (isoxaflutol) e 4-(2-cloro-4-metilsulfonyl) benzoil-5-ciclopropil-isoxazol (isoxaclortol), especialmente isoxaflutol.

[016] Apropriadamente, a tricetona é um composto de fórmula (IB),



em que

cada R⁸ representa independentemente (C₁₋₄) alquila ou -CO₂R¹¹;

R^9 representa um átomo de halogênio; um grupo alcóxi alquila, ou alcóxi, alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até seis átomos de carbono que está opcionalmente substituído com um ou mais grupos $-OR^{12}$ ou um ou mais átomos de halogênio; ou um grupo selecionado de nitro, ciano, $-CO_2R^{13}$, $-S(O)_fR^{12}$, $-O(CH_2)_gOR^{12}$, $-COR^{13}$, $-NR^{13}R^{14}$, $-SO_2NR^{13}R^{14}$, $-CONR^{13}R^{14}$, $-CSNR^{13}R^{14}$ e $-OSO_2R^{15}$;

cada R^{10} independentemente representa halo, nitro, ciano, $S(O)_fR^{16}$, $OS(O)_fR^{16}$, C_{1-6} alquila, C_{1-6} alcóxi, C_{1-6} haloalquila, C_{1-6} haloalcóxi, carbóxi, C_{1-6} alquilcarbonilóxi, C_{1-6} alcoxicarbonila, C_{1-6} alquilcarbonila, amino, C_{1-6} alquilamino, C_{1-6} dialquilamino, tendo independentemente o número estabelecido de átomos de carbono em cada grupo alquila, C_{1-6} alquilcarbonilamino, C_{1-6} alcoxicarbonilamino, C_{1-6} alquilaminocarbonilamino, C_{1-6} dialquilaminocarbonilamino tendo independentemente o número estabelecido de átomos de carbono em cada grupo alquila, C_{1-6} alcoxicarbonilóxi, C_{1-6} alquilaminocarbonilóxi, C_{1-6} dialquilcarbonilóxi, fenilcarbonila, fenilcarbonila substituída, fenilcarbonilóxi, fenilcarbonilóxi substituído, fenilcarbonilamino, fenilcarbonilamino substituído, fenóxi ou fenóxi substituído;

R^{11} é C_{1-4} alquila;

R^{12} representa um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até seis átomos de carbono que está opcionalmente substituído por um ou mais átomos de halogênio;

R^{13} e R^{14} cada um independentemente representa um átomo de hidrogênio; ou um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até seis átomos de carbono que está opcionalmente substituído com um ou mais átomos de halogênio;

R^{15} representa um grupo alquila, alquenila ou alquinila de cadeia reta ou ramificada contendo até seis átomos de carbono opcionalmente substituído com um ou mais átomos de halogênio; ou um grupo cicloalquila contendo de três a seis átomos de carbono;

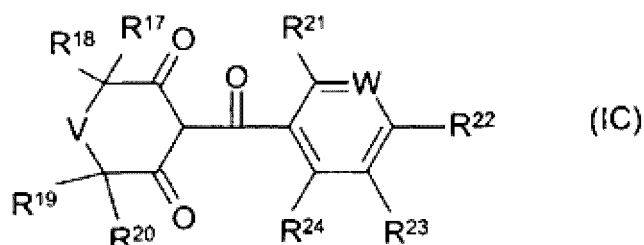
R^{16} representa um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até seis átomos de carbono;

d é zero ou um inteiro de um a seis;
 e é zero ou um inteiro de um a quatro;
 f é zero, um ou dois; e
 g é um, dois ou três.

[017] Apropriadamente, R^9 é selecionado do grupo consistindo em cloro, bromo, nitro, ciano, C_{1-4} alquila, $-CF_3$, $-S(O)_fR^{12}$, $-C_{1-4}$ alquil- OR^{12} ; cada R^{10} é independentemente cloro, bromo, nitro, ciano, C_{1-4} alquila, $-CF_3$, $-OR^{12}$, $-OS(O)_fR^{16}$ ou $-S(O)_fR^{16}$; d é zero e e é um ou dois.

[018] Compostos preferidos de fórmula (IB) são 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona (mesotriona), 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil) benzoil]-1,3-ciclo-hexanodiona (sulcotriona), 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetóxi) metil] benzoil]-1,3-ciclo-hexanodiona (tembotriona), 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilóxi benzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona, 4,4-dimetil-2-(4-metanossulfonil-2-nitro benzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona, 2-(2-cloro-3-etóxi-4-metanossulfonilbenzoil)-5-metil-1,3-ciclo-hexanodiona e 2-(2-cloro-3-etóxi-4-etanossulfonilbenzoil)-5-metil-1,3-ciclo-hexanodiona; especialmente preferidos são 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona e 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetóxi) metil] benzoil]-1,3-ciclo-hexanodiona, e mais preferido é 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona.

[019] Alternativamente, a tricetona é um composto de fórmula (IC):



em que

V é C_{1-2} alqueno, que pode ser mono- ou polissubstituído com R^{26} ; ou, quando R^{18} e R^{19} são outros que não C_{2-3} alqueno, V adicionalmente pode ser carbonila, oxigênio ou $-NR^{27}-$;

W é CR^{28} ou $N(O)_g$;

R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} são independentemente hidrogênio, C_{1-4} alquila, fenila, C_{1-4} alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila ou C_{1-4} alcóxicarbonila; ou R^{18} e R^{19} juntos são C_{2-3} alquilenos, que pode ser mono- ou polissubstituído com R^{25} ;

R^{21} é hidrogênio, C_{1-6} alquila, C_{1-6} haloalquila, C_{2-6} alquenila, C_{2-6} haloalquenila, vinila substituído com C_{1-2} alcóxicarbonila ou fenila, C_{2-6} alquinila, C_{2-6} haloalquinila, etinila substituído com trimetil silila, hidróxi, C_{1-6} alcóxi, C alcóxicarbonila ou fenila, C_{3-6} alenila, C_{3-6} cicloalquila, C_{3-6} cicloalquila substituído com halo ou C_{1-3} alcóxi metila, C_{1-6} alcóxi, C_{3-6} alquenilóxi, C_{3-6} alquiniolóxi, C_{1-6} haloalcóxi, C_{3-6} haloalquenilóxi, ciano- C_{1-4} alcóxi, C_{1-4} alcóxi- C_{1-4} alcóxi, C_{1-4} alquiltio- C_{1-4} alcóxi, C_{1-4} alquilsulfinil C_{1-4} alcóxi, C_{1-4} alquilsulfonil C_{1-4} alcóxi, C_{1-4} alcóxicarbonil C_{1-4} alcóxi, C_{1-6} alquiltio, C_{1-6} alquilsulfinila, C_{1-6} alquilsulfonila, C_{1-6} haloalquiltio, C_{1-6} haloalquilsulfinila, C_{1-6} haloalquilsulfonila, C_{1-4} alcóxicarbonil C_{1-4} alquiltio, C_{1-4} alcóxicarbonil C_{1-4} alquilsulfinila, C_{1-4} alcóxicarbonil C_{1-4} alquilsulfonila, C_{1-6} alquilamino, di(C_{1-6} alquil) amino, C_{1-3} alcóxi- C_{1-3} alquilamino, C_{1-3} alcóxi- C_{1-3} alquil-N-(C_{1-3} alquila), C_{1-6} alquilaminossulfonila, di(C_{1-6} alquil) aminossulfonila, C_{1-4} alquilsulfonilóxi, C_{1-4} haloalquilsulfonilóxi, C_{1-4} alquilsulfonilamino, C_{1-4} alquilsulfonil-N(C_{1-4} alquila), ciano, carbamóila, C_{1-4} alcóxicarbonila, formila, halogênio, rodano, amino, hidróxi- C_{1-4} alquila, C_{1-4} alcóxi- C_{1-4} alquila, C_{1-4} alquiltio- C_{1-4} alquila, C_{1-4} alquilsulfinil C_{1-4} alquila, C_{1-4} alquilsulfonil C_{1-4} alquila, ciano C_{1-4} alquila, C_{1-6} alquilcarbonilóxi- C_{1-4} alquila, C_{1-4} alcóxicarbonil C_{1-4} alquila, C_{1-4} alcóxicarbonilóxi- C_{1-4} alquila, rodano C_{1-4} alquila, fenil C_{1-4} alquila, fenóxi- C_{1-4} alquila, benzilóxi- C_{1-4} alquila, benzilóxi- C_{1-4} alquila, (2-oxiranil) C_{1-4} alquila, C_{1-4} alquilamino C_{1-4} alquila, di(C_{1-4} alquil) amino C_{1-4} alquila, C_{1-12} alquiltio carbonil C_{1-4} alquila ou formil C_{1-4} alquila, ou benziltio, benzilsulfinila, benzilsulfonila, benzilóxi, benzila, fenila, fenóxi, feniltio, fenilsulfinila, ou fenilsulfonila, em que os grupos contendo fenila eles próprios podem estar substituídos com C_{1-3} alquila, C_{1-3} haloalquila, C_{1-3} alcóxi, C_{1-3} haloalcóxi, halogênio, ciano, ou com nitro; ou

R^{21} é um sistema de anel bicíclico fundido ou monocíclico de três a dez membros, que pode ser aromático, saturado ou parcialmente saturado

e pode conter de 1 a 4 heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio e enxofre, em que o sistema de anel está ligado ao anel aromático contendo grupo W por meio de uma ponte C₁₋₄ alquilenos, C₂₋₄ alquenileno ou C₂₋₄ alquinileno que pode estar interrompida por oxigênio, -N(C₁₋₄ alquil)-, enxofre, sulfinila, sulfonila ou por carbonila, e cada sistema de anel pode conter não mais que dois átomos de oxigênio e não mais que dois átomos de enxofre, e o sistema de anel ele próprio pode ser mono, di ou trissubstituído com C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₂₋₆ alquenila, C₂₋₆ haloalquenila, C₂₋₆ alquinila, C₂₋₆ haloalquinila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₃₋₆ alquenilóxi, C₃₋₆ alquinilóxi, hidróxi, mercapto, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ haloalquiltio, C₃₋₆ alqueniltio, C₃₋₆ haloalqueniltio, C₃₋₆ alquinitio, C₁₋₄ alcóxi-C₁₋₃ alquiltio, C₁₋₄ alquilcarbonil C₁₋₃ alquiltio, C₁₋₄ alcoxicarbonil C₁₋₃ alquiltio, ciano C₁₋₃ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ haloalquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, aminossulfonila, C₁₋₄ alquilaminossulfonila, di(C₁₋₄ alquil) aminossulfonila, di(C₁₋₄ alquil) amino, halogênio, ciano, nitro, fenila e/ou com benziltio, em que fenila e benziltio eles próprios podem estar substituídos sobre o anel fenila com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro, e em que substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico são outros que não halogênio; ou

R²¹ é o grupo -D₁-D₃ ou o grupo -D₂D₁-D₃;

R²² é hidrogênio, C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₂₋₆ alquenila, C₂₋₆ haloalquenila, C₂₋₆ alquinila, C₂₋₆ haloalquinila, C₃₋₆ cicloalquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, C₁₋₆ alquilsulfonilóxi, hidróxi, mercapto, amino, C₁₋₆ alquilamino, di(C₁₋₆ alquil) amino, C₁₋₄ alquilsulfonilamino, C₁₋₄ alquilsulfonil-N(C₁₋₄ alquil)-, C₁₋₆ alquilaminossulfonila, di(C₁₋₆ alquil) aminossulfonila, ciano, halogênio, C₁₋₄ alcóxi-C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquiltio-C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquilsulfinil C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquilsulfonil C₁₋₄ alquila, triazolila, fenila, feniltio, fenilsulfinila, fenilsulfonila ou fenóxi, em que os grupos contendo fenila podem estar substituídos com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou

por nitro;

R^{23} é hidrogênio, C_{1-6} alquila, hidróxi, C_{1-6} alcóxi, C_{1-6} haloalcóxi, C_{3-6} alquenilóxi, C_{3-6} haloalquenilóxi, C_{3-6} alquinilóxi, C_{1-4} alquilcarbonilóxi, C_{1-4} alquilsulfonilóxi, fenilsulfonilóxi, C_{1-4} alquiltio, C_{1-4} alquilsulfinila, C_{1-4} alquilsulfonila, C_{1-4} alquilamino, di(C_{1-4} alquil) amino, C_{1-4} alcoxicarbonila, C_{1-4} haloalquila, formila, ciano, halogênio, fenila ou fenóxi, em que os grupos contendo fenila podem eles próprios estarem substituídos com C_{1-3} alquila, C_{1-3} haloalquila, C_{1-3} alcóxi, C_{1-3} haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro; ou

R^{23} é um sistema de anel monocíclico de três a dez membros ou, junto com R^{25} ou R^{27} , bicíclico fundido, que pode conter de 1 a 4 heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio e enxofre, em que, quando o sistema de anel não está fundido, ele está ligado ao anel aromático contendo W, tanto diretamente como por meio de uma ponte C_{1-4} alquilenilo, C_{2-4} alquenileno ou C_{2-4} alquinileno que pode estar interrompida por oxigênio, $-N(C_{1-4}$ alquil)-, enxofre, sulfinila, sulfonila ou por carbonila, e o sistema de anel pode conter não mais que dois átomos de oxigênio e não mais que dois átomos de enxofre, e o sistema de anel pode ser ele próprio mono, di ou trissubstituído com C_{1-6} alquila, C_{1-6} haloalquila, C_{2-6} alquenila, C_{2-6} haloalquenila, C_{2-6} alquinila, C_{2-6} haloalquinila, C_{1-6} alcóxi, C_{1-6} haloalcóxi, C_{3-6} alquenilóxi, C_{3-6} alquinilóxi, C_{1-6} alquiltio, C_{1-6} haloalquiltio, C_{3-6} alqueniltio, C_{3-6} haloalqueniltio, C_{3-6} alquiniltio, C_{1-4} alcóxi- C_{1-2} alquiltio, C_{1-4} alquilcarbonil C_{1-2} alquiltio, C_{1-4} alcoxicarbonil C_{1-2} alquiltio, ciano C_{1-4} alquiltio, C_{1-6} alquilsulfinila, C_{1-6} haloalquilsulfinila, C_{1-6} alquilsulfonila, C_{1-6} haloalquilsulfonila, aminossulfonila, C_{1-4} alquilaminossulfonila, di(C_{1-4} alquil) aminossulfonila, amino, C_{1-4} alquilamino, di(C_{1-4} alquil) amino, halogênio, ciano, nitro, fenila, e por/ou benziltio, em que fenila e benziltio podem eles próprios estar substituídos sobre o anel fenila com C_{1-3} alquila, C_{1-3} haloalquila, C_{1-3} alcóxi, C_{1-3} haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro, e em que substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico são outros que não halogênio;

R^{24} é hidrogênio, C_{1-6} alquila, C_{1-6} haloalquila, C_{2-6} alquenila, C_{2-6} haloalquenila, C_{2-6} alquinila, C_{2-6} haloalquinila, C_{3-6} cicloalquila, C_{1-6} alcóxi,

C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, amino, C₁₋₆ alquilamino, di(C₁₋₆ alquil) amino, C₁₋₄ alquilsulfonil-N(C₁₋₄ alquil)-, C₁₋₆ alquilaminossulfonila, di(C₁₋₆ alquil) aminossulfonila, ciano, halogênio, C₁₋₄ alcóxi-C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquiltio-C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquilsulfinil C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquilsulfonil C₁₋₄ alquila, fenila, feniltio, fenilsulfinila, fenilsulfonila ou fenóxi, em que grupos fenila eles próprios podem estar substituídos com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro;

R²⁵ e R²⁶ são, cada um independentemente, hidrogênio, C₁₋₄ alquila, fenila, C₁₋₄ alcóxi, halogênio, hidróxi, ciano, hidroxicarbonila ou C₁₋₄ alcoxicarbonila;

R²⁷ é C₁₋₄ alquila, alcoxicarbonila ou C₁₋₄ alquilcarbonila;

R²⁸ é hidrogênio, C₁₋₆ alquila, hidróxi, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₃₋₆ alquenilóxi, C₃₋₆ haloalquenilóxi, C₃₋₆ alquinilóxi, C₁₋₄ alquilcarbonilóxi, C₁₋₄ alquilsulfonilóxi, fenilsulfonilóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ alquilamino, di(C₁₋₆ alquil) amino, C₁₋₃ alcóxi-C₁₋₃ alquilamino, C₁₋₃ alcóxi-C₁₋₃ alquil-N(C₁₋₃ alquil)-, C₁₋₄ alcoxicarbonila, C₁₋₆ haloalquila, formila, ciano, halogênio, fenila ou fenóxi, em que os grupos contendo fenila podem eles próprios estar substituídos com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro;

ou R²⁸ é um sistema de anel monocíclico de três a dez membros ou, junto com R²¹ ou R²² anel bicíclico fundido, que pode estar interrompido uma ou até três vezes por substituintes heterocíclicos selecionados de oxigênio, enxofre, S(O), SO₂, N(R²⁹), carbonila e C(=NOR³⁰), e em que, quando o sistema de anel não está fundido, ele está ligado ao átomo de carbono do substituinte W, tanto diretamente como através de uma ponte C₁₋₄ alquilenos, C₂₋₄ alquilenos ou C₂₋₄ alquinilenos que pode estar interrompida por oxigênio, -N(C₁₋₄ alquil)-, enxofre, sulfinila ou por sulfonila, e o sistema de anel pode conter não mais que dois átomos de oxigênio e não mais que dois átomos de enxofre, e o próprio sistema de anel pode ser mono, di ou trissubstituído com C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₂₋₆ alquenila, C₂₋₆

haloalquenila, C₂₋₆ alquinila, C₂₋₆ haloalquinila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₃₋₆ alquenilóxi, C₃₋₆ alquinilóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ haloalquiltio, C₃₋₆ alqueniltio, C₃₋₆ haloalqueniltio, C₃₋₆ alquiniltio, C₁₋₄ alcóxi-C₁₋₂ alquiltio, C₁₋₄ alquilcarbonil C₁₋₂ alquiltio, C₁₋₄ alcoxicarbonil C₁₋₂ alquiltio, ciano C₁₋₄ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ haloalquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, aminossulfonila, C₁₋₄ alquilaminossulfonila, di(C₁₋₄ alquil) aminossulfonila, di(C₁₋₄ alquil) amino, halogênio, ciano, nitro, fenila, benzilóxi e/ou com benziltio, e em que os grupos contendo fenila podem eles próprios estar substituídos sobre o anel fenila com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro, e em que substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico são outros que não halogênio;

ou R²⁸ é o grupo -D₄-D₆ ou o grupo -D₅-D₄-D₆;

R²⁹ é hidrogênio, C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alquiltio-C₁₋₄ alquilcarbonila, C₁₋₄ alquilsulfinil C₁₋₄ alquilcarbonila, C₁₋₄ alquilsulfonyl C₁₋₄ alquilcarbonila, C₁₋₄ alcoxicarbonila, C₁₋₄ alquilcarbonila, fenilcarbonila ou fenila, em que os grupos fenila podem eles próprios serem substituídos com C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ alcóxi, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ alquilcarbonila, C₁₋₄ alcoxicarbonila, C₁₋₄ alquilamino, di(C₁₋₄ alquil) amino, C₁₋₄ alquiltio, C₁₋₄ alquilsulfinila, C₁₋₄ alquil-SO₂, C₁₋₄ alquil-S(O)₂O, C₁₋₄ haloalquiltio, C₁₋₄ haloalquilsulfinila, C₁₋₄ haloalquil-SO₂, C₁₋₄ haloalquil-S(O)₂O, C₁₋₄ alquil-S(O)₂NH, C₁₋₄ alquil-S(O)₂N(C₁₋₄ alquil)-, halogênio, nitro ou com ciano;

R³⁰ é hidrogênio, C₁₋₄ alquila, C₃₋₄ alquenila, C₃₋₄ alquinila, ou benzila;

h é 0 ou 1;

D₁ é oxigênio, -O(CO)-, -(CO)O-, -O(CO)O-, -N(C₁₋₄ alquil)-O-, -O-N(C₁₋₄ alquil)-, tio, sulfinila, sulfonila, -SO₂N(C₁₋₄ alquil)-, -N(C₁₋₄ alquil)-SO₂-, -N(C₁₋₂ alcóxi-C₁₋₂ alquil)SO₂- ou -N(C₁₋₄ alquil)-;

D₂ é uma cadeia C₁₋₆ alquilenos, C₃₋₆ alquenileno ou C₃₋₆ alquinileno, que pode ser mono ou polissubstituída com halogênio ou com D₇, as ligações insaturadas da cadeia não sendo ligadas diretamente ao substituinte D₁;

D₃ e D₆ são, cada um independentemente, um C₁₋₈ alquila, C₃₋₆

alquenila ou C₃₋₆ alquinila, que pode estar mono ou polissubstituído com halogênio, hidróxi, amino, formila, nitro, ciano, mercapto, carbamoíla, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcoxicarbonila, C₂₋₆ alquenila, C₂₋₆ haloalquenila, C₂₋₆ alquinila, C₂₋₆ haloalquinila, C₃₋₆ cicloalquila, C₃₋₆ cicloalquila substituído com halo, C₃₋₆ alquenilóxi, C₃₋₆ alquinilóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₃₋₆ haloalquenilóxi, ciano C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquiltio-C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquilsulfinil C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquilsulfonyl C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcoxicarbonil C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcoxicarbonila, C₁₋₆ alquilcarbonila, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonyl, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila, C₁₋₆ haloalquilsulfonyl, oxiranila que pode estar ele próprio substituído com C₁₋₆ alquila, (3-oxetanil)-óxi que pode estar ele próprio substituído com C₁₋₆ alquila, benzilóxi, benziltio, benzilsulfinila, benzilsulfonyl, C₁₋₆ alquilamino, di(C₁₋₆ alquil) amino, C₁₋₄ alquil-S(O)₂O, di(C₁₋₄ alquil) aminossulfonyl, rodano, fenila, fenóxi, feniltio, fenilsulfinila ou com fenilsulfonyl, e em que os grupos contendo fenila ou benzila podem eles próprios estarem substituídos com um ou mais grupos C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, halogênio, ciano, hidróxi ou nitro; ou

D₃ e D₆ são, cada um independentemente do outro, fenila, que pode ser mono- ou polissubstituído com C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ haloalcóxi, halogênio, ciano, hidróxi ou com nitro; ou

D₃ e D₆ são, cada um independentemente do outro, C₃₋₆ cicloalquila, C₃₋₆ cicloalquila substituído com C₁₋₆ alcóxi ou C₁₋₆ alquila, 3-oxetanila ou 3-oxetanila substituído com C₁₋₆ alquila; ou

D₃ e D₆ são, cada um independentemente do outro, um sistema de anel bicíclico fundido ou monocíclico de três a dez membros, que pode ser aromático, saturado ou parcialmente saturado e pode conter de 1 a 4 heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio e enxofre, em que o sistema de anel está ligado ao substituinte D₁ ou D₄ diretamente ou por meio de um grupo C₁₋₄ alquilenileno, C₂₋₄ alquenilenileno, C₂₋₄ alquinilenileno, -N(C₁₋₄ alquil)-C₁₋₄ alquilenileno, -S(O)-C₁₋₄ alquilenileno ou -SO₂-C₁₋₄ alquilenileno, e cada sistema de anel pode conter não mais que dois átomos de oxigênio e não mais que dois átomos de enxofre, e o sistema de anel pode ele próprio ser mono, di

ou trissubstituído com C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ haloalquila, C₂₋₆ alquenila, C₂₋₆ haloalquenila, C₂₋₆ alquinila, C₂₋₆ haloalquinila, C₁₋₆ alcóxi, hidróxi, C₁₋₆ haloalcóxi, C₃₋₆ alquenilóxi, C₃₋₆ alquinilóxi, mercapto, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ haloalquiltio, C₃₋₆ alqueniltio, C₃₋₆ haloalqueniltio, C₃₋₆ alquiniltio, C₁₋₃ alcóxi-C₁₋₃ alquiltio, C₁₋₄ alquilcarbonil C₁₋₂ alquiltio, C₁₋₄ alcoxicarbonil C₁₋₂ alquiltio, ciano C₁₋₃ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquilsulfonila, aminossulfonila, C₁₋₂ alquilaminossulfonila, di(C₁₋₂ alquil) aminossulfonila, di(C₁₋₄ alquil) amino, C₁₋₆ carbonilamino, halogênio, ciano, nitro, fenila, benzilóxi e/ou com benziltio, em que os grupos fenila podem eles próprios estarem substituídos sobre o anel fenila com C₁₋₃ alquila, C₁₋₃ haloalquila, C₁₋₃ alcóxi, C₁₋₃ haloalcóxi, halogênio, ciano ou com nitro, e em que os substituintes sobre o nitrogênio no anel heterocíclico são outros que não halogênio;

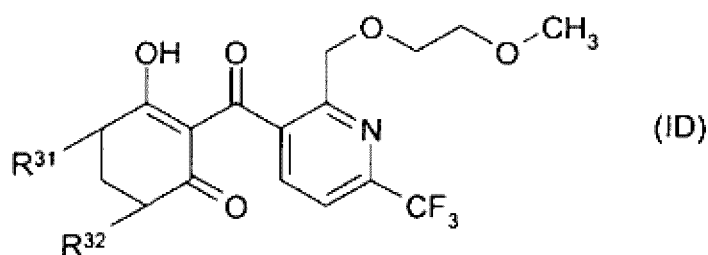
D₄ é oxigênio, -O(CO)-, -(CO)O-, -O(CO)O-, -N(C₁₋₄ alquil)-O-, -O-N(C₁₋₄ alquila)-, enxofre, sulfinila, sulfonila, -SO₂N(C₁₋₄ alquila)-, -N(C₁₋₄ alquil)SO₂-, -N(C₁₋₂ alcóxi-C₁₋₂ alquil)SO₂- ou -N(C₁₋₄ alquila)-;

D₅ é uma cadeia C₁₋₆ alquilenos, C₃₋₆ alquenileno ou C₃₋₆ alquinileno, que pode estar mono- ou polissubstituída com halogênio ou com D₈, as ligações insaturadas da cadeia não estando diretamente ligadas ao substituinte D₄;

D₇ e D₈ são, cada um independentemente do outro, hidróxi, C₁₋₆ alcóxi, (C₃₋₆ cicloalquil) óxi, C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi-C₁₋₆ alcóxi ou C₁₋₆ alquilsulfonilóxi;

e sais/N-óxidos/isômeros/enantiômeros agronomicamente aceitáveis de tais compostos.

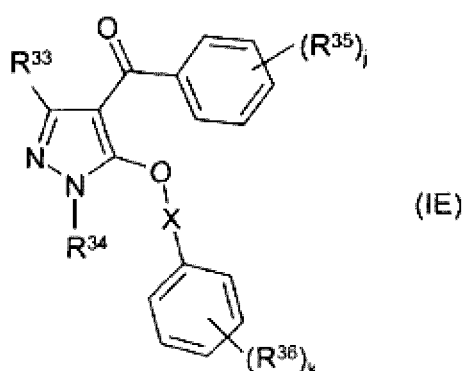
[020] Alternativamente, a tricetona pode estar presente em uma forma enólica e ser um composto de fórmula (ID):



em que R^{31} e R^{32} são ambos hidrogênio ou juntos formam uma ponte etileno.

[021] O composto de fórmula (ID) em que ambos, R^{31} e R^{32} são hidrogênio é a seguir referido como um composto (IDa), e o composto de fórmula (ID) em que R^{31} e R^{32} juntos formam uma ponte etileno é a seguir referido como composto (IDb) (4-hidróxi-3-[[2-(2-metoxietóxi) metil-6-(trifluorometil)-3-piridinil]-carbonil]biciclo[3.2.1] oct-3-em-2-ona).

[022] Apropriadamente, o pirazol é um composto de fórmula (IE)



em que R^{33} , R^{34} , R^{35} e R^{36} são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, haloou C_{1-4} alquila;

X é $-SO_2-$ ou $-CH_2CO-$;

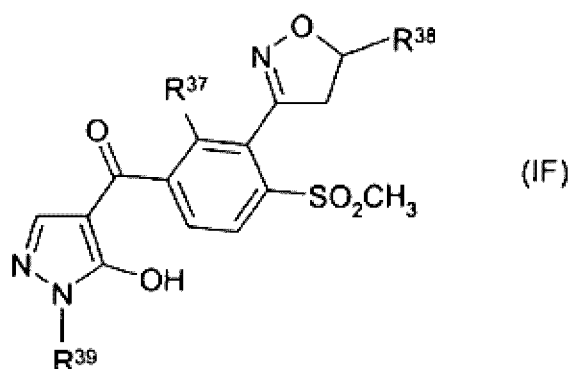
j é 2 ou 3; e

k é zero ou 1.

[023] Apropriadamente R^{33} , R^{34} , R^{35} e R^{36} são, cada um independentemente, hidrogênio, cloro ou metila.

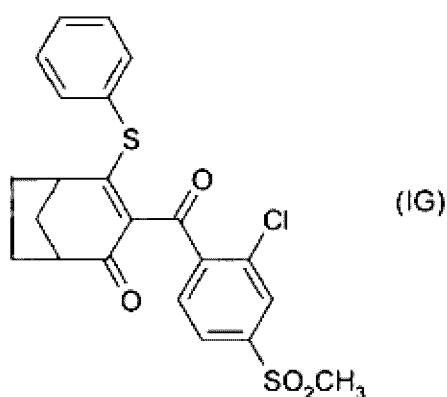
[024] Compostos preferidos de fórmula (IE) incluem 2-[[4-(2,4-dicloro-3-metilbenzoi)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-il]óxi]-1-(4-metilfenil) etanona (benzofenap), (2,4-diclorofenil)[1,3-dimetil-5-[[4-metilfenil)sulfonil]óxi]-1H-pirazol-4-il]metanona (pirazolinato) e 2-[[4-(2,4-diclorobenzoi)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-il]óxi]-1-fenil etanona (pirazoxifeno).

[025] Alternativamente, o pirazol é um composto de fórmula (IF):

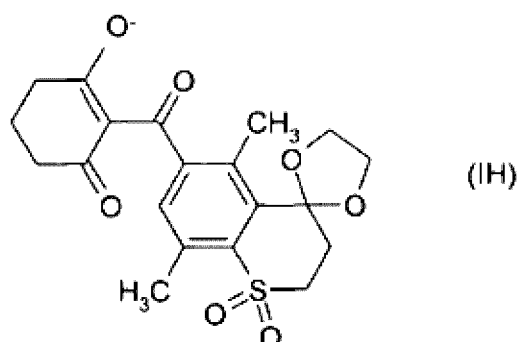


em que R^{37} é $C_{1,2}$ alquila ou cloro; R^{38} é hidrogênio ou $C_{1,4}$ alquila; e R^{39} é $C_{1,4}$ alquila. Um composto preferido é [3-(4,5-di-hidro-3-isoxazolil)-2-metil-4-(metilsulfonil) fenil](5-hidróxi-1-metil-1*H*-pirazol-4-il) metanona.

Benzobicyclo é um composto de fórmula (IG):



Cetospiradox é um composto de fórmula (IH):



[026] Em uma modalidade da invenção, o inibidor de HPPD é selecionado do grupo consistindo em benzobicyclon, benzofenap, isoxaflutol, mesotriona, pirazolinato e pirazoxifeno.

[027] Em uma modalidade preferida, o inibidor de HPPD é mesotriona.

[028] Em uma outra modalidade, o inibidor de HPPD é sulcotriona.

[029] Em uma outra modalidade, o inibidor de HPPD é tembotriona.

[030] Em uma outra modalidade, o inibidor de HPPD é topramesona.

[031] Em uma outra modalidade, o inibidor de HPPD é isoxaflutol.

[032] Aqueles versados na técnica apreciarão que os inibidores de HPPD referidos acima podem existir em formas tautoméricas enólicas que podem originar isômeros geométricos. Além disso, em certos casos, os vários substituintes podem contribuir para isomerismo e/ou estereoisomerismo ótico. Todas tais formas tautoméricas, misturas racêmicas e isômeros são incluídos no escopo da presente invenção. Além disso, embora seja preferido que o inibidor de HPPD seja provido na formulação como sua forma ácida, ele também pode ser provido como sal ou quelato agriculturalmente aceitável. Por exemplo, quelatos de metal de compostos de fórmula (IB) são descritos em mais detalhes em EP 0800317. Em particular, íons metálicos que podem ser úteis em formação de compostos de quelato de metal incluem íons de metais de transição di e trivalentes tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} . A seleção de um particular íon de metal para formar o composto quelato de metal dependerá do composto diona a ser quelado. Aqueles versados na técnica serão facilmente capazes de determinar o apropriado íon metálico para uso com um específico composto diona, sem indevida experimentação. Os íons metálicos preferidos são íons metálicos divalentes, particularmente Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , com Cu^{2+} sendo especialmente preferido. O tamanho de partícula do inibidor de HPPD também pode ser reduzido através de moagem se requerido.

[033] O herbicida encapsulado pode ser um herbicida cloroacetamida ou um herbicida isoxazolina. Para evitar dúvidas deve ser entendido que ambas, uma cloroacetamida e uma isoxazolina podem estar

presentes na presente invenção – e que o herbicida pode estar presente como um sal agronomicamente aceitável. Em uma modalidade preferida o herbicida encapsulado é uma cloroacetamida. Numerosos herbicidas isoxazolina são conhecidos na técnica. Em uma modalidade preferida o herbicida isoxazolina é selecionado do grupo consistindo em 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil]difluorometil]-2,5-dimetil-2H-[1,2,3] triazol, 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil] difluorometil]-2-metil-5-trifluorometil-2H-[1,2,3] triazol, 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil]difluorometil]-2-etil-5-trifluorometil-2H[1,2,3] triazol e 3-[[[5-(difluor metóxi)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-il]metil]]sulfonil]-4,5-di-hidro-5,5-dimetil-isoxazol.

[034] Numerosos herbicidas cloroacetamida são conhecidos na técnica. Preferivelmente, a cloroacetamida é selecionada do grupo consistindo em acetoclor, alclor, butaclor, dimetaclor, dimetenamida, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, petoxamid, pretilaclor, propaclor e tenilclor. É preferido que a cloroacetamida seja selecionada do grupo consistindo em acetoclor, alaclor, metolaclor, e S-metolaclor. Mais preferido é S-metolaclor.

[035] Na formulação da presente invenção o componente cloroacetamida ou isoxazolina está encapsulado e provido como uma suspensão de microcápsulas na fase aquosa. Por encapsulado é pretendido que as gotículas de óleo de cloroacetamida estejam contidas em uma barreira discreta de poliureia que atua como uma barreira de difusão. Esta parede de poliureia é uma membrana assimétrica formada através de polimerização *in situ* na qual a cloroacetamida é capaz de difundir através quando aplicada no campo. Esta membrana é altamente reticulada através da razão dos monômeros usados para formá-la bem como a temperatura de reação usada. Isto é para o controle de difusão da cloroacetamida através da mesma. A parede de poliureia provê estabilidade física assim como um balanço químico dos componentes inibidor de HPPD e cloroacetamida na formulação.

[036] Processos para encapsulação de herbicidas

cloroacetamida em uma tal maneira são bem reportados na técnica – vide, por exemplo, patentes U.S. 4.280.833, 4.417.916, 4.534.783, 4.563.212 e 4.640.709 e assim bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

[037] Em uma modalidade preferida microcápsulas de cloroacetamida são produzidas da seguinte maneira. Uma solução aquosa compreendendo apropriados emulsificantes e uma poliamina é provida em um vaso apropriado e agitada em uma velocidade baixa. Emulsificantes preferidos são sais lignossulfonato, especialmente lignossulfonato de sódio. Em um vaso separado a fase orgânica é preparada – a qual compreende mistura de herbicida cloroacetamida e um apropriado poli-isocianato. Isocianatos preferidos são misturas de di-isocianato de toluileno (TDI) e 4,4'-difetil metano di-isocianato de (MDI) – em que a mistura de MDI:TDI é aproximadamente 3:1. A fase orgânica é então combinada com a fase aquosa com mistura contínua. O tamanho de partícula das microcápsulas pode variar de cerca de 1 micron até cerca de 100 micra em diâmetro. Uma faixa de tamanho de partícula de cerca de 7 a cerca de 12 é preferida. Uma lâmina de alto cisalhamento pode ser usada para obtenção de desejado tamanho de partícula. Uma vez o desejado tamanho de partícula seja obtido as microcápsulas são formadas através de apropriado aquecimento da mistura por um tempo apropriado. Tipicamente, aquecimento da mistura para 65-75°C por aproximadamente 3 horas será suficiente. Deve ser apreciado que a razão de di-isocianatos e a temperatura de polimerização devem ser selecionadas de modo a aumentar a reticulação de polímero de modo a formar uma cápsula hermética ao redor de cloroacetamida e assim minimizar a interação da cloroacetamida com o inibidor de HPPD na formulação final.

[038] Glifosato é um herbicida não seletivo disponível *inter alia* sob a marca registrada Touchdown®. Glifosato apropriadamente está na forma de um sal. Uma ampla variedade de sais glifosatos são conhecidos, incluindo sais de sódio, potássio, amônio, e várias aminas, tais como a isopropilamina, etanolamina, dietanolamina e trietilamina. Os sais de potássio, amônio, e etanolamina são preferidos, particularmente preferido é

o sal de potássio na medida em que ele diminui a solubilidade do inibidor de HPPD na formulação e assim reduz a decomposição do inibidor de HPPD.

[039] Glufosinato é um herbicida não seletivo disponível sob a marca registrada Liberty®. Glufosinato está apropriadamente na forma de um sal – tipicamente o sal de amônio.

[040] Assim, em uma modalidade preferida da presente invenção o componente (d) da formulação é glifosato – em particular glifosato de potássio.

[041] Deve ser apreciado que o uso de alta concentração de eletrólito minimiza a decomposição do inibidor de HPPD na fase aquosa. Também, o ambiente de alto teor de eletrólito ajuda a evitar particionamento de cloroacetamida na fase água e assim evita a decomposição de inibidor de HPPD como um resultado de sua migração na fase de cloroacetamida.

[042] A formulação de herbicida da presente invenção ainda pode compreender – ou ser misturada em tanque com – um ou mais pesticidas, em particular um ou mais adicionais herbicidas. Em uma modalidade preferida o um ou mais herbicidas adicionais são selecionados do grupo consistindo em bentazon, metribuzin, bromoxinil, atrazina e terbutilazina. Além disso, os pesticidas compreendidos na formulação da presente invenção também podem ser usados em mistura com um ou mais compostos de segurança. É entendido que o composto de segurança pode ser incluído em qualquer uma das fases da formulação da presente invenção – dependendo da natureza física e química do composto de segurança sendo considerado. Da mesma maneira, a formulação ainda pode compreender um composto de segurança selecionado do grupo consistindo em AD 67 (MON 4660), benoxacor, cloquintocet - metila, ciprosumfamida (CAS RN 221667-31-8), diclormid, fenclorazol - etila, fenclorim, fluxofenim, furilazol e o correspondente isômero R, isoxadifeno-etila, mefenpir-dietila, oxabetrinila, e N-isopropil-4-(2-metoxibenzoil-sulfamoi)benzamida (CAS RN 221668-34-4).

[043] Os compostos de segurança também podem estar na forma de ésteres ou sais, como mencionado, por exemplo, no The Pesticide

Manual, 14^a Edição (BCPC), 2006. A referência a cloquintocete metila também se aplica a um seu sal de lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, amônio, amônio quaternário, sulfônio ou fosfônio do mesmo como mostrado em WO 02/34048, e a referência a fenclorazol-etila também se aplica a fenclorazol.

[044] Em uma modalidade preferida o pH da composição herbicida da presente invenção é de cerca de 3 a cerca de 7, mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 5. Da mesma maneira, a formulação herbicida ainda pode compreender um ajustador de pH. Aqueles versados na técnica conhecem apropriados ajustadores de pH, por exemplo, ácido sulfúrico. Entretanto, é preferido que o ajustador de pH seja ácido fosfórico ou especialmente ácido toluenossulfônico (TSA) na medida em que eles mostraram proporcionar estabilidade química extremamente boa para o inibidor de HPPD na formulação.

[045] A formulação herbicida da presente invenção também pode incluir um ou mais aditivos para aperfeiçoar a performance biológica da composição, por exemplo, aperfeiçoando umedecimento, retenção ou distribuição sobre superfícies; resistência a chuva sobre superfícies tratadas; ou tomada ou mobilidade de um composto. Tais aditivos incluem agentes tensoativos (SFAs), aditivos de pulverização baseados em óleos, por exemplo, certos óleos minerais ou óleos de plantas naturais (como óleo de semente de colza e soja), e misturas destes com outros adjuvantes de aperfeiçoamento biológico.

[046] No concentrado de formulação herbicida da presente invenção é preferido que SFAs estejam presentes em menos que 1% - quando maiores concentrações podem conduzir a instabilidade física da formulação de concentrado.

[047] Agentes umectantes, agentes dispersantes e agentes emulsificantes podem ser SFAs do tipo catiônico, aniônico, anfotérico ou não iônico.

[048] SFAs apropriados do tipo catiônico incluem compostos de amônio quaternário (por exemplo, brometo de cetil trimetil amônio),

imidazolinas e sais aminas.

[049] Apropriados SFAs aniônicos incluem sais de metais alcali de ácidos graxos, sais de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por exemplo, laurilsulfato de sódio), sais de compostos aromáticos sulfonados (por exemplo, dodecilbenzenossulfonato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de cálcio, sulfonato de butil naftaleno e misturas de di-isopropil- e tri-isopropil naftaleno sulfonatos de sódio), éter sulfatos, álcool éter sulfatos (por exemplo, laureth-3-sulfato de sódio), éter carboxilatos (por exemplo, laureth-3-carboxilato de sódio), fosfato ésteres (produtos da reação entre um ou mais alcoóis graxos e ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) ou pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por exemplo, a reação entre álcool laurílico e ácido tetrafosfórico; adicionalmente estes produtos podem ser etoxilados), sulfossuccinamatos, parafina ou sulfonatos de olefina, tauratos e lignossulfonatos.

[050] Apropriados SFAs do tipo anfotérico incluem betaínas, propionatos e glicinatos.

[051] Apropriados SFAs do tipo não iônico incluem produtos de condensação de óxidos de alquilenos, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou misturas dos mesmos, com alcoóis graxos (como álcool oleílico ou álcool cetílico) ou com alquil fenóis (como octilfenol, nonilfenol ou octilcresol); ésteres parciais derivados de ácidos graxos de cadeia longa ou anidridos de hexitol; produtos de condensação de ditos ésteres parciais com óxido de etileno; polímeros de bloco (compreendendo óxido de etileno e óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por exemplo, polietileno glicol ésteres de ácido graxo); óxidos de amina (por exemplo, óxido de lauril dimetilamina); e lecitinas.

[052] Apropriados agentes de suspensão incluem colóides hidrofílicos (tais como polissacarídeos, polivinilpirrolidona ou sódio carboximetilcelulose) e argilas de intumescimento (como bentonita ou atapulgita).

[053] A presente invenção ainda provê um processo para a preparação de um concentrado de formulação herbicida da invenção, o dito

processo compreendendo as etapas de:

(a) preparação separada de (i) uma base de moinho de inibidor de HPPD, (ii) uma suspensão em cápsulas de herbicida cloroacetamida ou isoxazolina e (iii) um concentrado solúvel de glifosato e/ou glufosinato

(b) mistura de componentes (i), (ii) e (iii) acima enquanto misturando;

(c) adição de um agente de estruturação enquanto agitando; e

(d) opcionalmente ajustando o pH de cerca de 3 a cerca de 7.

[054] Antes de uso, a formulação concentrada da presente invenção é apropriadamente primeiro diluída, preferivelmente com água, por entre 2 e 500 vezes.

[055] A formulação herbicida da presente invenção pode ser assim usada para controlar plantas. 'Controlar' significa matar, reduzir ou retardar o crescimento ou prevenir ou reduzir germinação. Genericamente as plantas a serem controladas são plantas indesejadas (ervas daninhas).

[056] A invenção também refere-se a um processo de controle de plantas que compreende aplicação às plantas ou ao seu local, de uma formulação herbicida de acordo com a presente invenção.

[057] 'Locus' significa a área na qual as plantas estão crescendo ou crescerão.

[058] A invenção também refere-se a um processo de inibição de crescimento de planta que compreende aplicação às plantas ou ao local do mesmo de uma formulação herbicida de acordo com a presente invenção.

[059] A invenção também refere-se a um processo para o controle seletivo de plantas indesejadas em áreas em que colheitas ou outras plantas úteis estão crescendo ou crescerão que compreende aplicação à área de uma formulação herbicida de acordo com a presente invenção.

[060] As taxas de aplicação de compostos contidos na formulação herbicida variam dentro de amplos limites e dependem da natureza do solo, o processo de aplicação (pré- ou pós-emergência;

adubação de semente; aplicação ao sulco de semente; nenhuma aplicação de cultivo de solo, etc.), a planta de colheita, a grama ou erva daninha a ser controlada, as condições climáticas predominantes, e outros fatores governados pelo processo de aplicação, o tempo de aplicação e a colheita alvo.

[061] A aplicação é genericamente realizada através de pulverização de composição, tipicamente através de espargidor montado em trator para áreas grandes, mas outros processos tais como formação de poeira (para pulverizados), gota ou encharcamento também podem ser usados.

[062] Plantas úteis nas quais a composição de acordo com a invenção podem ser usadas incluem colheitas tais como cereais, por exemplo, cevada e trigo, algodão, colza, milho, arroz, soja, beterraba sacarina e cana-de-açúcar.

[063] Plantas de colheitas também podem incluir árvores, tais como árvores de frutas, árvores de palma, coqueiros ou outras nozes, vinhas tais como uvas, arbustos de frutas, plantas de frutas e vegetais.

[064] Colheitas são para serem entendidas como também incluindo aquelas colheitas que foram tornadas tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas (por exemplo, inibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCase e HPPD) através de processos convencionais de cultivo ou através de engenharia genética. Um exemplo de uma colheita que foi tornada tolerante a imidazolinonas, por exemplo, imazamox, através de processos convencionais de cultivo é colza (canola) de verão Clearfield®. Exemplos de colheitas que foram tornadas tolerantes a herbicidas através de processos de engenharia genética incluem, por exemplo, variedades de milho resistentes a glifosato e glufosinato comercialmente disponíveis sob as marcas registradas RoundupReady® e LibertyLink®. Especialmente preferido é milho que foi tornado tolerante a glifosato e/ou glufosinato.

[065] Colheitas também são para serem entendidas como sendo aquelas que foram tornadas resistentes a insetos danosos através de processos de engenharia genética, por exemplo, milho Bt (resistente a broca

de milho Europeia), algodão Bt (resistente a gorgulho do algodão) e também batatas Bt (resistentes a besouro do Colorado). Exemplos de milho Bt são os 176 híbridos de milho Bt de NK® (Syngenta Seeds). A toxina Bt é uma proteína que é formada naturalmente por bactérias de solo *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas, ou plantas transgênicas capazes de sintetizar tais toxinas, são descritos em EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 e EP-A-427 529. Exemplos de plantas transgênicas compreendendo um ou mais genes que codificam um resistência a inseticida e expressam uma ou mais toxinas são KnockOut® (milho), Yield Gard® (milho), NuCOTIN33B® (algodão), Bollgard® (algodão), NewLeaf® (batatas), NatureGard® e Protexcta®. Colheitas de plantas ou material do mesmo de semente podem ser ambos resistentes a herbicidas e, ao mesmo tempo, resistentes a alimentação de inseto (eventos transgênicos "empilhados"). Por exemplo, semente pode ter a habilidade de expressar uma proteína Cry3 inseticida enquanto ao mesmo tempo sendo tolerante a glifosato.

[066] Colheitas também são entendidas incluem aquelas que são obtidas através de processos convencionais de cultivo ou engenharia genética e contêm assim chamadas características de produção (por exemplo, aperfeiçoada estabilidade de estocagem, maior valor nutricional, e sabor aperfeiçoado).

[067] Outras plantas úteis incluem gramados, por exemplo, em campos de golfe, relvados, parques e laterais de estradas, ou crescidos comercialmente para gramado, e plantas ornamentais como flores ou arbustos.

[068] As composições podem ser usadas para controle de plantas indesejadas incluindo gramas (coletivamente 'ervas daninhas'). As ervas daninhas a serem controladas podem ser espécies monocotiledôneas, por exemplo, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Bromus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* e *Sorghum*, e espécies dicotiledôneas, por exemplo, *Abutilon*, *Amaranto*, *Quenopódio*, *Crisântemo*, *Gálio*, *Ipomeia*, *Nasturtium*, *Sinapis*,

Solano, Stellaria, Verônica, Viola e Xanthium. Ervas daninhas também podem incluir plantas que podem ser consideradas plantas de colheita mas que estão crescendo fora de uma área de colheita ('escapes'), ou que crescem de semente deixada de um prévio plantio de uma diferente colheita ('voluntários'). Tais voluntários ou escapes podem ser tolerantes a certos outros herbicidas.

Exemplos

Exemplo 1 – Fabricando a suspensão de cápsulas (CS) de cloroacetamida

[069] Foi preparada uma solução aquosa, compreendendo 2,1 gramas de Toximul 3465F e 7,8 gramas de Reax 105M com 332,6 gramas de água.

[070] Em um vaso separado 445,5 gramas de S-metolaclor (cloroacetamida) são combinados com 26,5 gramas de Rubinate M e 8,8 gramas de Lupriate T80 e combinados uniformemente.

[071] A última solução orgânica é então adicionada à solução aquosa e uma emulsão é formada através do uso de um agitador de alto cisalhamento. A fase orgânica dispersou em gotículas que variam em tamanho de 3 a 40 micra. Esta emulsão é então aquecida a 70°C e mantida por 4 horas para permitir a formação de microcápsulas. Seguindo o término de reação a solução é então resfriada para temperatura ambiente e sob agitação de alto cisalhamento 1 grama de Kelzan S é adicionado e agitado por 20 minutos. Então 0,7 grama de Proxel GXL é adicionado para terminar a formulação.

Exemplo 2 – Fabricação de base de moinho de mesotriona

[072] Uma solução aquosa foi preparada com 64,6 gramas de Morwet D-425 e 137 gramas de água. A isto foram adicionados 298,3 gramas de mesotriona e a resultante solução foi então moída em um moinho de meio de atrito para um fino tamanho de partícula.

Exemplo 3 – Fabricação de sistema de estrutura

[073] O sistema de suspensão é preparado através de cisalhamento de 2 gramas de Rhodopol 23 em 96 gramas de água. Após cisalhamento, 2 gramas de Proxel GXL são adicionados como um

bactericida.

Exemplo 4 – Fabricação de formulação final

[074] A formulação final é preparada através de 134,4 gramas do S-metolaclor CS com 22,9 gramas de água e sob agitação adicionando 15,2 gramas da base de moinho de mesotriona. Isto é seguido pela adição de 152,7 gramas do concentrado de glifosato de potássio e então 17,5 gramas do pré-gel Rhodopol 23 do exemplo anterior. O pH final é então ajustado com 7,4 gramas de ácido toluenossulfônico para um pH de cerca de 4,2.

Exemplo 5 - Dados de estabilidade de HPPD comparativa – (ácido toluenossulfônico (TSA) versus ácido fosfórico e ácido glucônico)

[075] A tabela que se segue demonstra a diferença em estabilidade da mesotriona quando acidulada por vários ácidos. Estes dados demonstram a vantagem de uso de TSA na formulação da presente invenção *versus* outros ácidos.

Porcentagem de decomposição de mesotriona

		Ácido toluenossulfônico	Ácido glucônico	Ácido fosfórico	Nenhum ácido
50C	3 dias	2,11%	3,26%	1,77%	11,30%
	1 semana	2,32%	5,91%	2,93%	20,39%
	2 semanas	5,94%	11,61%	7,09%	35,25%
	3 semanas	9,69%	17,40%	10,85%	46,31%
	1 mês	13,91%	26,24%	16,79%	53,82%
	2 meses	28,00%	54,80%	36,38%	77,94%
	3 meses	44,55%	73,08%	58,11%	88,38%
45C	1 semana	1,64%	1,75%	1,87%	11,97%
	2 semanas	3,06%	4,91%	2,43%	19,71%
	3 semanas	4,12%	6,77%	3,13%	25,71%
	1 mês	5,85%	10,22%	7,12%	32,01%
	2 meses	11,08%	23,39%	14,59%	49,76%
	3 meses	18,29%	35,81%	23,48%	62,57%

38C	1 semana	0,75%	1,59%	1,30%	4,63%
	2 semanas	0,78%	1,77%	1,09%	9,97%
	3 semanas	1,74%	3,00%	1,40%	13,05%
	1 mês	2,81%	4,30%	3,48%	17,27%
	2 meses	4,00%	7,42%	5,08%	25,52%
	3 meses	2,14%	11,23%	7,65%	31,02%
-18C	6 meses	0,05%	-0,18%	0,94%	1,07%

Exemplo 6

[076] Foram conduzidos experimentos para verificar a estabilidade de mesotriona em cloroacetamidas. As figuras 1 e 2 demonstram a falta de estabilidade que a formulação da presente invenção supera (ZA1296 = mesotriona, S-MOC = S-metolaclo).

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação herbicida, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

(a) uma fase aquosa;

(b) um inibidor de 4-hidroxifenilpiruvato dioxigenase (HPPD) em suspensão na fase aquosa, em que o inibidor de 4-hidroxifenilpiruvato dioxigenase (HPPD) é uma tricetona selecionada do grupo consistindo em 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona (mesotriona), 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil) benzoil]-1,3-ciclo-hexanodiona (sulcotriona), 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetóxi) metil] benzoil]-1,3-ciclo-hexanodiona (tembotriona), 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonilóxi benzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona, 4,4-dimetil-2-(4-metanossulfonil-2-nitro benzoil)-1,3-ciclo-hexanodiona, 2-(2-cloro-3-etóxi-4-metanossulfonilbenzoil)-5-metil-1,3-ciclo-hexanodiona e 2-(2-cloro-3-etóxi-4-etanossulfonilbenzoil)-5-metil-1,3-ciclo-hexanodiona;

(c) um herbicida cloroacetamida encapsulado selecionado do grupo consistindo em acetoclor, alclor, butaclor, dimetaclor, dimetenamida, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, petoxamid, pretilaclor, propaclor e tenilclor; e/ou um herbicida isoxazolina encapsulado selecionado do grupo consistindo em 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil]difluorometil]-2,5-dimetil-2H-[1,2,3] triazol, 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil]difluorometil]-2-metil-5-trifluorometil-2H-[1,2,3] triazol, 4-[5,5-dimetil-4,5-di-hidro-isoxazol-3-sulfonil]difluorometil]-2-etil-5-trifluorometil-2H[1,2,3] triazol e 3-[[[5-(difluór metóxi)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-il]metil]]sulfonil]-4,5-di-hidro-5,5-dimetil-isoxazol em suspensão na fase aquosa;

(d) glifosato e/ou glufosinato ou um sal agroquimicamente aceitável do mesmo em solução na fase aquosa, e

(e) ácido toluenossulfônico (TSA) em uma quantidade apropriada para fornecer um pH de 3 a 7.

2. Formulação herbicida de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que é um concentrado de pré-mistura compreendendo:

(a) uma fase aquosa;

(b) 10-600 g/L de inibidor de HPPD em suspensão na fase aquosa;

(c) 10-6000 g/L de herbicida cloroacetamida e/ou isoxazolina que está encapsulado e em suspensão na fase aquosa;

(d) 10-3000 g/L de glifosato e/ou glufosinato ou um sal agroquimicamente aceitável do mesmo, em solução na fase aquosa; e

(e) goma de xantano; e

(f) ácido toluenossulfônico (TSA) em uma quantidade apropriada para fornecer um pH de 3 a 7.

3. Formulação herbicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que a tricetona é mesotriona ou tembotriona.

4. Formulação herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de que o componente (c) compreende uma cloroacetamida selecionada do grupo consistindo em alaclor, acetoclor, dimetenamid, metolaclor e S-metolaclor.

5. Formulação herbicida de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a cloroacetamida é S-metolaclor.

6. Formulação herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizada** pelo fato de que o componente (d) é glifosato ou um sal agroquimicamente aceitável do mesmo.

7. Formulação herbicida de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que o componente (d) é glifosato de potássio.

8. Formulação herbicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que o componente (b) é mesotriona, o componente (c) é S-metolaclor e o componente (d) é glifosato.

9. Processo para a preparação de uma formulação herbicida como definida na reivindicação 2, o dito processo **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) preparação separada de (i) uma base de moinho de inibidor de HPPD, (ii) uma suspensão em cápsulas de herbicida cloroacetamida ou isoxazolina e (iii) um concentrado solúvel de glifosato e/ou glufosinato;

(b) mistura de componentes (i), (ii) e (iii) acima enquanto

misturando;

(c) adição de goma de xantano enquanto ainda misturando; e

(d) opcionalmente ajustar o pH para de 3 a 7, em que o ajustador de pH é ácido toluenossulfônico (TSA).

10. Processo para o controle de vegetação indesejada, o dito processo **caracterizado** pelo fato de que compreende a aplicação de uma quantidade herbicidamente efetiva de uma formulação herbicida como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 ao local da vegetação indesejada.

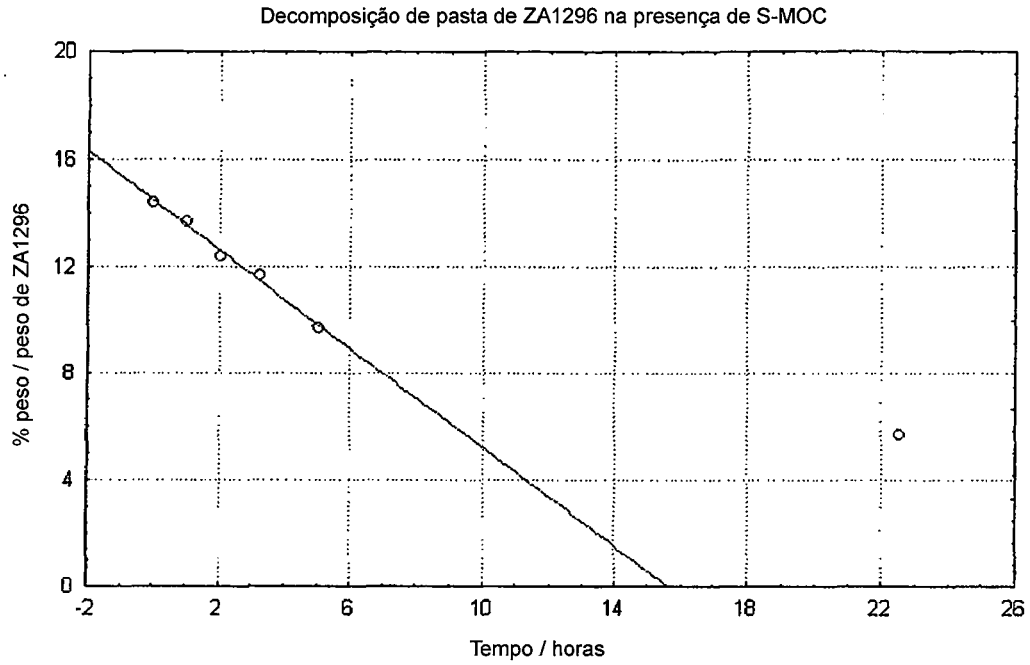
11. Processo de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o local ainda compreende uma planta de colheita que é tolerante à formulação herbicida como definida na reivindicação 1.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a aplicação da quantidade herbicidamente efetiva de uma formulação herbicida é aplicada após emergência.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a planta de colheita é selecionada do grupo consistindo em cevada, trigo, algodão, colza oleaginosa, milho, arroz, soja, beterraba sacarina e cana-de-açúcar.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que a planta de colheita é milho ou soja.

Fig.1



Modelo: $y = (-0.5367544)x + 14.79143$
 pH 5, 80°C + S-MOC
 Decomposição de ZA1296

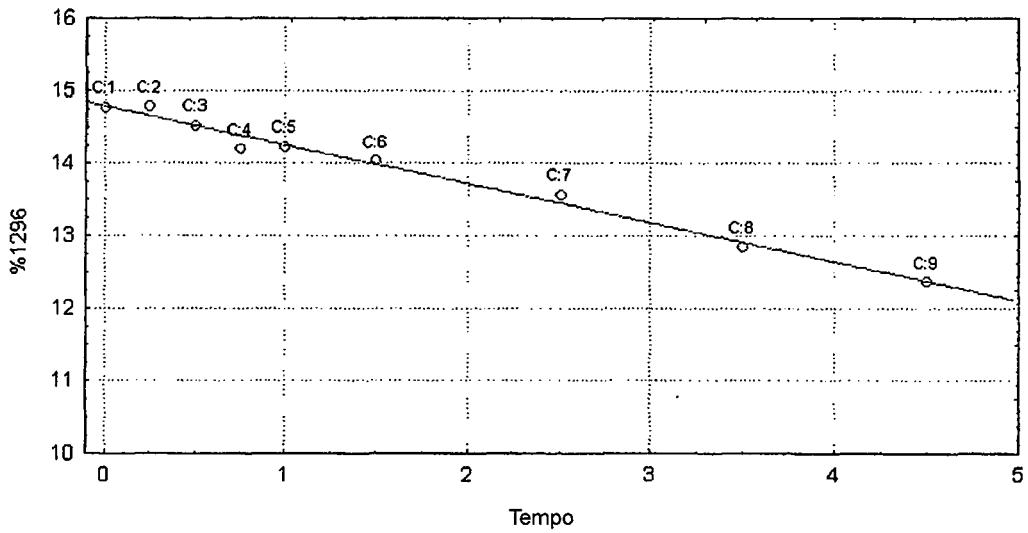


Fig.2