

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

(21) **PI0710523-1 A2**

(22) Data de Depósito: 05/04/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 69/708 2006.01
C07C 69/21 2006.01
C07D 213/73 2006.01
C07D 213/64 2006.01
C07D 213/79 2006.01
A01N 37/10 2006.01
A01N 43/40 2006.01

(54) Título: **DERIVADOS DE ÉSTER GLICERÍDEOS DE COMPOSTOS HERBICIDAS E COMPOSIÇÕES DOS MESMOS**

(30) Prioridade Unionista: 05/04/2006 AU 2006901790, 05/06/2006 US 60/810,633

(73) Titular(es): Nufarm Australia Limited

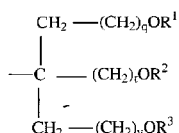
(72) Inventor(es): Edward Kravets, Graeme Sutton, Phillip Hay

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

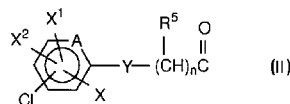
(86) Pedido Internacional: PCT AU2007000442 de 05/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/112505 de 11/10/2007

(57) **Resumo:** DERIVADOS DE ÉSTER GLICERÍDEOS DE COMPOSTOS HERBICIDAS E COMPOSIÇÕES DOS MESMOS. Um composto e composição herbicida compreendendo pelo menos um composto da fórmula I onde R é independentemente selecionado entre hidrogênio, e o grupo (CH₂)_mOR⁴; m, q, t, e v são individualmente zero ou um; R², R³ e R⁴ são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C₁ a C₄) e acila inferior (preferivelmente acila C₂ a C₄) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula 1 compreende pelo menos um grupo R¹, R², R³ e R⁴ que é da fórmula II onde A é N ou CH; X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi; X¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila; X₂ é hidrogênio ou cloro; R⁵ é selecionado a partir de hidrogênio e metila; Y é oxigênio ou uma ligação; e n é a partir de 0 a 3.



(I)



(II)

DERIVADOS DE ÉSTER GLICERÍDEOS DE COMPOSTOS HERBICIDAS E
COMPOSIÇÕES DOS MESMOS

CAMPO

A presente invenção refere-se a composições
5 herbicidas, composições contendo os compostos e um método
de controlar as ervas daninhas.

ANTECEDENTES

Herbicidas de ácido de arila e ácido arilóxi
estão em uso há muitos anos. Herbicidas de ácido fenóxi
10 incluem herbicidas de ácido fenóxi-acético, propiônico e
butírico e seus ésteres. Herbicidas de ácido fenóxi acético
incluindo ácido 2,4-diclorofenóxi acético (2,4-D) e ácido
4-cloro-2-metilfenóxi acético (MCPA) e seus ésteres como os
ésteres de etila, 2-etilbutila e butóxi etila e 2-etil
15 hexila são utilizados para controlar ervas daninhas de
folha larga em culturas como cereais, pastos de turfa cana
de açúcar e similares. Herbicidas de ácido benzóico como
dicamba, os herbicidas piridilóxi como triclopir e ácidos
carboxílicos de piridina como picloram são um grupo
20 análogo. Ésteres voláteis como o éster de etila não são
recomendados para uso em culturas suscetíveis visto que os
vapores podem afetar plantas nas proximidades imediatas da
aplicação de pulverização. Isso levou ao favorecimento de
ésteres superiores para algumas aplicações. Além disso, a
25 volatilidade dos ésteres a partir do solo e folhagem de
planta é freqüentemente bem diferente. Por exemplo,
enquanto o éster de etila é volatilizado mais prontamente a
partir da folhagem da planta o éster de isobutila é mais
facilmente volatilizado a partir do solo do que a partir da
30 folhagem.

Volatilização é o processo pelo qual um composto evapora na fase de vapor para a atmosfera a partir de outro compartimento ambiental e é um mecanismo importante para a perda de pesticidas, após aplicação, a partir das superfícies da planta e solos para a atmosfera, com movimento subsequente potencial para áreas fora do alvo.

A preocupação em relação a dano fora de alvo causado por deslocamento de vapor para herbicidas de éster de arila e arilóxi com volatilidade elevada levou à restrição reguladora sobre o uso desses ésteres; entretanto a eficácia herbicida elevada de herbicidas de éster fenóxi, em comparação com sais solúveis em água de herbicidas de fenóxi, é desejável reduzir a quantidade total de herbicidas de fenóxi aplicados.

Herbicidas de éster de arila éster de arilóxi são genericamente formulados como soluções em solventes orgânicos e mais especificamente como concentrados de emulsão ou emulsões concentradas. Também podem ser absorvidos em um veículo. A formulação de herbicidas de ácido arila e ácido arilóxi em formas sólidas, como concentrados de suspensão, pós dispersáveis em água e grânulos que podem ser dispersos em água tem sido limitada pela dificuldade enfrentada em triturar os compostos que são genericamente cerosos ou sólidos de fusão relativamente baixa. É desejável fornecer uma formulação sólida e um método de preparar a mesma para estender as opções de formulação dessa classe importante de herbicidas. Isso também permitiria que carregamentos mais elevados dos herbicidas fossem transportados desse modo reduzindo os custos de transporte e melhorando a manipulação pelo

fabricante e fazendeiro.

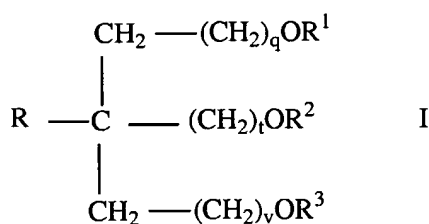
A discussão de documentos, atos, materiais, dispositivos, artigos e similares é incluída nesse relatório descritivo exclusivamente para fins de fornecer um contexto para a presente invenção. Não é sugerido ou representado que todo ou qualquer desse assunto forme parte da base da técnica anterior ou fosse de conhecimento geral comum no campo relevante à presente invenção como existia antes da data de prioridade desse pedido.

10

SUMÁRIO

A invenção provê uma composição herbicida compreendendo pelo menos um composto da fórmula I

15



Onde

20

R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio e do grupo $(\text{CH}_2)_m \text{OR}^4$;

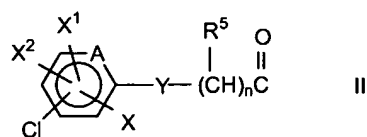
m, q, t, e v (que são individualmente independentemente selecionados) são individualmente zero ou um;

25

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C_1 a C_4) e acila inferior (preferivelmente acila C_2 a C_4) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula I compreende pelo menos um grupo

30

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 que é da fórmula II



5 Onde

A é N ou CH;

X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi;

10 X¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila;

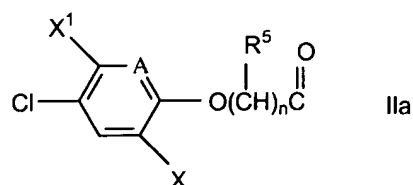
X² é hidrogênio ou cloro;

R⁵ é selecionado a partir de hidrogênio e metila;

Y é oxigênio ou uma ligação; e

n é a partir de 0 a 3.

15 O grupo da fórmula II inclui o grupo IIa



20 Onde

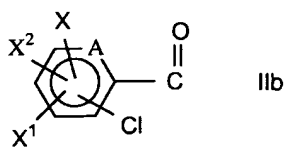
A é N ou CH e é preferivelmente CH;

X é selecionado do grupo de halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

25 X¹ é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio; e

n é a partir de 1 a 3.

30 Os compostos da fórmula I também incluem os grupos de compostos da fórmula IIb



5 Onde

A é N ou CH;

X é selecionado a partir do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi;

10 X¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila; e

X² é hidrogênio ou cloro.

15 A porção ou porções de ácido (isto é, o-acila) do composto da fórmula I são preferivelmente derivados de um ácido herbicida, selecionado a partir do grupo que consiste em

2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxi acético),

2,4-DB ácido 2-(2,4-diclorofenóxi) butírico,

diclorprop ácido (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi)

propiônico,

20 diclorprop-P ácido (R)-2-(2,4-diclorofenóxi)

propiônico,

MCPA ácido 4-cloro-o-toliloxi acético,

MCPB ácido 4-(4-cloro-o-tolilóxi) butírico,

mecoprop ácido (RS)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)

25 propiônico,

mecoprop-P ácido (R)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)

butírico e

triclорpir ácido 3,5,6-tricloro-2-piridilóxi

acético.

30 dicamba ácido 3,6-dicloro-o-anisico

picloram ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico

clopiralid ácido 3,6-dicloropiridina-2-carboxílico

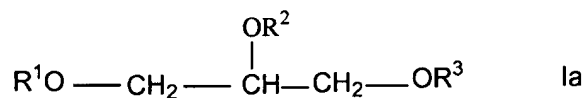
5 fluroxipir ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acético

aminopiralid ácido 4-amino-3,6-dicloro-2-piridinecarboxílico

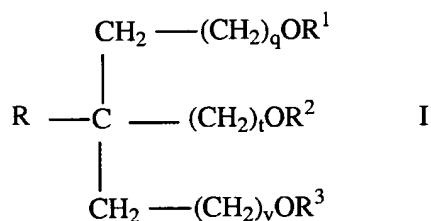
A composição da invenção conterà,
10 preferivelmente, um veículo. A composição pode estar na forma de um concentrado para diluição (por exemplo, diluição com água) ou pode estar na forma de uma composição diluída pronta para aplicações em plantas.

A invenção provê ainda um método de controlar as
15 ervas-daninhas, compreendendo a aplicação às ervas daninhas, ou ao local das mesmas, de uma composição como descrito acima. A composição pode ser utilizada para controle de ervas daninhas em situações tanto de cultura como de não cultura.

20 Os compostos da fórmula I incluem compostos da fórmula



Onde pelo menos um entre R^1 , R^2 e R^3 é da fórmula
25 II; e compostos da fórmula I



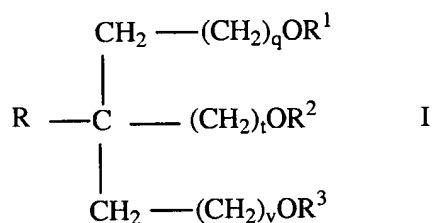
Onde

m, q, t, e v, R, R¹, R². e R³ são como definido acima e pelo menos um de m é um;

R¹, R², R³ e m são como definido acima e quando R
5 é hidrogênio pelo menos um entre m, q, t, v é pelo menos um.

Certos compostos da fórmula I são compostos novos.

Em outra modalidade, a invenção provê, portanto,
10 compostos da fórmula I



15

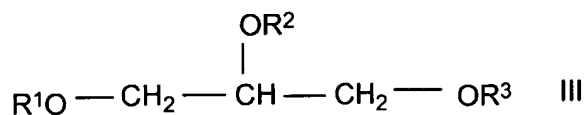
Onde

R é hidrogênio ou (CH₂)_mOR⁴;

R¹, R², R³ e m, q, t e v são como definido acima e quando R é hidrogênio pelo menos um entre q, t e v é um.

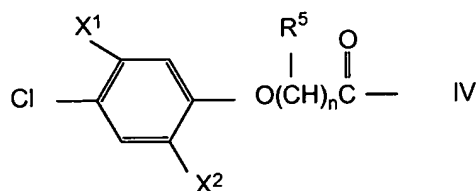
20

Em uma modalidade preferida uma composição herbicida compreende pelo menos um composto da fórmula III



25

Onde pelo menos um entre R¹, R² e R³ é um grupo da fórmula IV



30

Onde

X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio;

5 X^2 é selecionado do grupo de hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

R^5 é selecionado entre hidrogênio e metila e preferivelmente é hidrogênio; e

10 n é a partir de 1 a 3.

Os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são preferivelmente selecionados entre hidrogênio e alifático como alifático inferior (por exemplo, alifático C_1 a C_4).

15 Mais preferivelmente, aqueles grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são individualmente hidrogênio.

O composto da fórmula I pode estar na forma do monoglicerídeo, diglicerídeo, triglicerídeo do grupo de ácido fenóxi ou uma mistura de dois ou mais dos mono-, di-
20 e triglicerídeos pode estar presente.

A composição da invenção conterà, preferivelmente um veículo. A composição pode estar na forma de um concentrado para diluição (por exemplo, diluição com água) ou pode estar na forma de uma composição diluída pronta
25 para aplicações em plantas.

Os compostos da invenção têm genericamente um ponto de amolecimento significativamente mais elevado do que os herbicidas de éster de arila e éster de arilóxi atualmente utilizados permitindo que os mesmos sejam
30 processados e manipulados em forma sólida. Os mesmos podem

ser processados para obter redução de tamanho de partícula para formar partículas finas desse modo tornando os compostos particularmente apropriados para armazenagem e manipulação em formulações sólidas como em pós, 5 concentrados de suspensão, prills e grânulos dispersáveis em água.

Por conseguinte, a invenção também provê uma composição em partículas sólidas compreendendo os compostos descritos acima onde os compostos em forma sólida foram 10 submetidos à redução de tamanho de partícula.

Em uma modalidade preferida a invenção provê uma composição herbicida que compreende pelo menos um dos compostos da fórmula I em forma de partículas sólidas preferivelmente selecionados do grupo que consiste em pós, 15 suspensões como concentrados de suspensão, prills e grânulos solúveis em água.

As composições preferidas serão genericamente preparadas por trituração dos compostos sólidos para reduzir o tamanho de partícula de modo que pelo menos 90% 20 em peso não sejam maiores do que 1000 microns, preferivelmente não maior do que 500 microns e mais preferivelmente pelo menos 90% em peso da composição sejam de tamanho de partícula não maior do que 200 microns. Genericamente as partículas serão pelo menos 10 microns em 25 tamanho.

A invenção provê ainda um processo para preparar um herbicida de éster de arila ou éster de arilóxi em partículas compreendendo a provisão do éster da fórmula I em forma sólida, triturar do sólido para formar um 30 herbicida em partículas sólidas; e opcionalmente formular o

sólido em partículas com um ou mais selecionados entre veículos, adjuvantes e cargas.

O sólido pode ser triturado na presença de outros materiais que podem ser líquido ou sólido. Trituração na
5 presença de um óleo ou tensoativo pode auxiliar a formar uma dispersão estável e/ou inibir aglomeração do sólido.

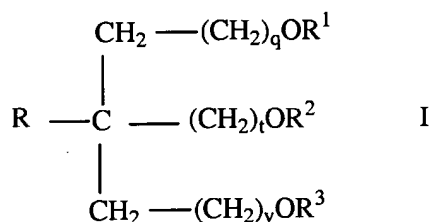
A invenção provê ainda um método de controlar ervas-daninhas compreendendo a aplicação às ervas-daninhas, ou ao local das mesmas, de uma composição como descrito
10 acima. A composição pode ser utilizada para controle de ervas daninhas em culturas.

Em toda a descrição e reivindicações desse relatório descritivo, a palavra "compreende" e variações da palavra, como "compreendendo" e "compreende" não pretende
15 excluir outros aditivos, componentes, números inteiros ou etapas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A invenção provê uma composição herbicida que compreende pelo menos um composto da fórmula I

20



25

Onde

R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio e do grupo $(\text{CH}_2)_m \text{OR}^4$;

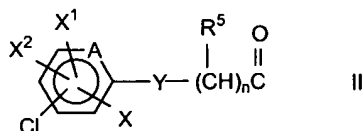
Cada um entre m, q, t, e v (que são individualmente independentemente selecionados) é 0 ou 1;

30

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente selecionados

a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C₁ a C₄) e acila inferior (preferivelmente acila C₂ a C₄) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula I compreende pelo menos um grupo

5 R¹, R², R³ e R⁴ que é da fórmula II



10

Onde

A é N ou CH;

X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi;

15 X¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila;

X² é hidrogênio ou cloro;R⁵ é selecionado a partir de hidrogênio e metila;

Y é oxigênio ou uma ligação; e

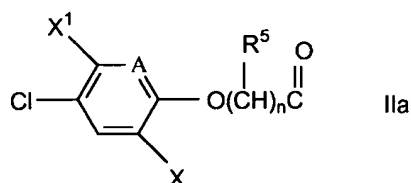
n é a partir de 0 a 3.

20

Preferivelmente pelo menos dois entre R¹, R², R³ e R⁴ são da fórmula II e mais preferivelmente pelo menos três são da fórmula II.

O grupo da fórmula II inclui o grupo IIa

25



Onde

A é N ou CH e é preferivelmente CH;

30

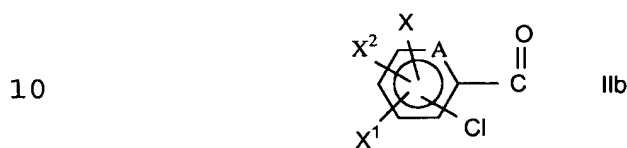
X é selecionado do grupo de halogênio

(preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre
5 hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio; e

n é a partir de 1 a 3.

Os compostos da fórmula II também incluem os grupos de compostos da fórmula IIb



Onde

A é N ou CH;

X é selecionado a partir do grupo que consiste em
15 cloro, amino, metila e metóxi;

X^1 é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila; e

X^2 é hidrogênio ou cloro.

A porção ou porções de ácido (isto é, o-acila) do
20 composto da fórmula I é preferivelmente derivada de um ácido herbicida selecionado a partir do grupo que consiste em

2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxi acético),

2,4-DB ácido 2-(2,4-diclorofenóxi) butírico,

25 diclorprop ácido (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi) propiônico,

diclorprop-P ácido (R)-2-(2,4-diclorofenóxi) propiônico,

MCPA ácido 4-cloro-o-toliloxi acético,

30 MCPB ácido 4-(4-cloro-9-tolilóxi) butírico,

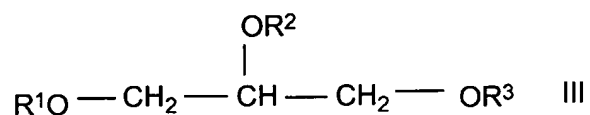
	mecoprop	ácido	(RS)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)
	propiônico,		
	mecoprop-P	ácido	(R)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)
	butírico e		
5	triclорpir	ácido	3,5,6-tricloro-2-piridilóxi
	acético.		
	dicamba	ácido	3,6-dicloro-o-anisico
	picloram	ácido	4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-
	carboxílico		
10	clopiralid	ácido	3,6-dicloropiridina-2-
	carboxílico		
	fluroxipir	ácido	4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-
	piridilóxi acético		
	aminopiralid	ácido	4-amino-3,6-dicloro-2-
15	piridinecarboxílico		

Em uma modalidade particularmente preferida os compostos compreendem pelo menos dois desses grupos de éster. NO caso de glicerol os compostos preferidos compreendem dois desses grupos de éster e em uma modalidade

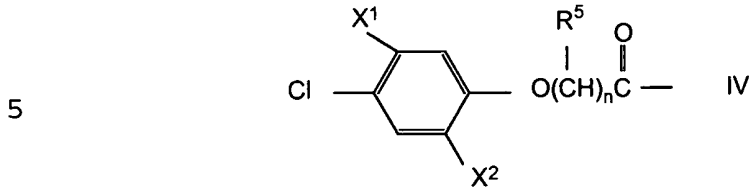
20 preferida adicional os compostos compreendem três desses grupos de éster (isto é, são triglicerídeos de um ou mais dos grupos de ácido herbicida) no caso de pentaeritritol o número de grupos de éster pode ser um, dois, três ou quatro ou a composição pode conter uma mistura de dois ou três

25 grupos de éster derivado de ácido herbicida.

A invenção provê em uma modalidade uma composição herbicida compreende pelo menos um composto da fórmula III



Onde pelo menos um entre R^1 , R^2 e R^3 é um grupo da fórmula IV



Onde

X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio;

10

X^2 é selecionado do grupo de hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

R^5 é selecionado entre hidrogênio e metila e preferivelmente é hidrogênio; e

15

n é a partir de 1 a 3 e é particularmente preferido que n seja 1; e

os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são independentemente selecionados entre hidrogênio e alquila como alquila inferior (por exemplo, alquila C_1 a C_6) e alquila graxa (por exemplo alquila C_6 a C_{20}); e

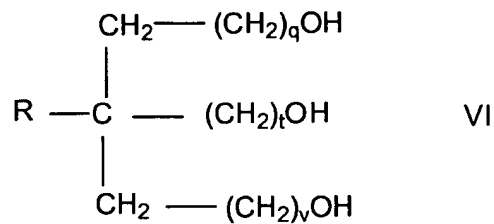
20

um veículo, preferivelmente um veículo que compreende um tensoativo e mais preferivelmente também um solvente não volátil.

Preferivelmente, pelo menos dois de R^1 , R^2 e R^3 são da fórmula IV.

25

Os álcoois que podem ser utilizados na preparação dos compostos da fórmula I incluem álcoois da fórmula VI:



5

Onde R é hidrogênio ou $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ os valores de m, q, t e v são independentemente 0 ou 1.

Exemplos específicos de álcoois da fórmula VI, onde R é hidrogênio, que são úteis na preparação dos compostos da fórmula I incluem glicerol, butano-1,2,4-triol, 2-(hidróxi metil) butano-1,4-diol, 3-(hidróxi metil) pentano-1,5-diol, pentano-1,3,5-triol. Os exemplos específicos de álcoois da fórmula VI, onde R é $(\text{CH}_2)_q\text{OR}^4$, incluem 2-(hidróxi metil) propano-1,2,3-triol, 2-(hidróxi metil) butano-1,2,4-triol, 2,2-bis (hidróxi metil) butano-1,4-diol, 3,3-bis(hidróxi metil) pentano-1,5-diol, 3-(hidróxi metil) pentano-1,3,5-triol e pentaeritritol.

Os ésteres correspondentes de álcoois da fórmula VI incluem os ésteres de glicerol derivados de ácido mono, di e tri herbicida; os ésteres de ácido mono, di- e tri-herbicida de butano-1,3,4-triol; os ésteres de ácido mono-, di- e tri-herbicida de 2-(hidróximetil) butano-1,4-diol; os ésteres de ácido mono-, di- e tri herbicida de 3-(hidróxi metil) pentano-1,5-diol; e mono-, di- e tri- ésteres de pentano-1,3,5-triol.

Os ésteres de ácido herbicida correspondentes a partir de álcoois da fórmula VI incluem os ésteres de ácido mono-, di-, tri- e tetra-herbicida de 2-(hidróxi metil) propano-1,2,3-triol, os ésteres de ácido mono-, di-, tri- e tetra-herbicida de 2-(hidróxi metil) butano-1,2,4-triol, os

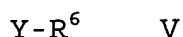
30

ésteres de ácido mono-, di-, tri- e tetra-herbicida de 2,2-bis(hidróxi metil) butano-1,4-diol, os ésteres de ácido mono-, di-, tri- e tetra-herbicida de 3,3-bis(hidróxi metil) pentano-1,5-diol, os ésteres de ácido mono-, di-, tri-, e tetra-herbicida de 3-(hidróxi metil) pentano-1,3,5-triol e os ésteres de ácido mono-, di-, tri- e tetra-herbicida de pentaeritritol. Os ésteres de pentaeritritol são ésteres particularmente preferidos da fórmula I e em particular os tri e tetra ésteres de pentaeritritol.

10 Os compostos da fórmula I são preferivelmente os monoésteres ou diésteres dos álcoois e os monoésteres são particularmente preferidos embora em casos específicos os di-ésteres ou ésteres mais elevados podem ser preparados e têm a vantagem de fornecer uma carga mais elevada do grupo de acila da fórmula II com base no peso do composto da fórmula I.

Os compostos da fórmula I podem ser preparados por uma gama de métodos de esterificação conhecidos em um sentido geral para preparação de ésteres de ésteres substituídos aromáticos ou ésteres substituídos por arilóxi.

Em uma modalidade, a invenção provê um método de preparação de um composto da fórmula I para uso nas composições da invenção, o processo compreendendo reagir um álcool da fórmula I onde R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C_1 a C_4), acila inferior (preferivelmente acila C_2 a C_4) e pelo menos um entre R^1 , R^2 , R^3 e R^4 presente no composto da fórmula I é hidrogênio com um ácido ou derivado do mesmo da fórmula V:



Onde Y é o grupo da fórmula II e R⁶ é -OH ou um grupo de partida como halogênio ou acila opcionalmente na presença de um catalisador para fornecer um composto da fórmula I onde pelo menos um entre R¹, R², R³ e R⁴ é da fórmula II.

Os compostos compreendendo grupos da fórmula II que são mais especificamente da fórmula IIa ou IIb podem ser similarmente preparados utilizando o reagente de ácido ou cloreto de ácido apropriado da fórmula V onde Y é da fórmula IIa ou IIb e R⁶ é cloro.

O processo da invenção pode envolver, por exemplo, reagir o cloreto de ácido da fórmula V onde R⁶ é cloro com o álcool da fórmula I onde pelo menos um entre R¹, R², R³ e R⁴ é hidrogênio, preferivelmente em uma temperatura elevada de, por exemplo, 30° a 150°C para fornecer o composto herbicida da fórmula I.

Alternativamente, o ácido da fórmula V (onde R⁶ é -OH) pode ser reagido com o álcool da fórmula I onde pelo menos um entre R¹, R², R³ e R⁴ é hidrogênio, (preferivelmente em uma temperatura elevada de, por exemplo, 30° a 180°C, mais preferivelmente 70° a 150°C) para fornecer o composto herbicida da fórmula I.

Os compostos da invenção podem estar na forma de misturas de isômeros ocasionados por uma pluralidade de grupos de hidroxila reativos. Além disso, em alguns casos os compostos da fórmula I são opticamente ativos, podem estar presentes como uma mistura racêmica ou podem ser enriquecidos em um enantiômero, por exemplo, pode estar presente como 60% ou mais (por exemplo, 80%) ou mais de um

enantiômero (Por exemplo, aproximadamente 60%, mais preferivelmente pelo menos 80% de um dos isômeros ópticos D e L).

Exemplos específicos de compostos de monoéster da invenção incluem os que se seguem (que podem estar presentes em mistura com outros compostos da fórmula I de fórmula igual ou diferente);

- 2,3-diidroxil-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 3,4-diidróxil-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 10 3-hidróxil metil-4-hidróxil-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 2,3-diidroxil-2-hidróxil metil-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 3,3-di(hidróxil metil)-4-hidróxil-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 15 3,5-diidróxil-3-hidróxil metil-1-pentil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 2,2-di(hidróxil metil)-3-hidróxil-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 20 2,3-diidroxil-1-propil 2-(2,4-diclorofenóxil) butirato,
 2,2-di(hidróxil metil)-3-hidróxil-1-propil 2-(2,4-diclorofenóxil) butirato,
 2,3-diidróxil-1-propil (RS)-2-(2,4-diclorofenóxil) propionato,
 25 2,2-di(hidróxil metil)-3-hidróxil-1-propil (RS)-2-(2,4-diclorofenóxil) propionato-4-cloro-o-ácido tolilóxil acético,
 2,3-diidróxil-1-propil-4-cloro-o-ácido
 30 tolilóxilacético,

2,2-di(hidróxi metil)3-hidróxi-1-propil (RS)-2-(4-cloro-o-tolióxi) propionato,

2,3-diidróxi-1-propil (RS)-2-(4-cloro-o-tolióxi) propionato,

5 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil-3,5,6-tricloro-2-piridilóxi acetato,

2,3-diidróxi-1-propil 3,5,6-tricloro-2-piridilóxi acetato,

10 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 3,6-dicloro-o-anisato,

2,3-diidróxi-1-propil 3,6-dicloro-o-anisato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 6-dicloropiridina-2-carboxilato,

15 2,3-diidróxi-1-propil,6-dicloropiridina-2-carboxilato,

2,2,-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acetato e

2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acetato

20 2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,6-dicloro-2-piridinecarboxilato.

Os compostos da invenção também incluem os di- e tri-ésteres, correspondentes.

25 Apesar da enorme contribuição que os ésteres de fenóxi fizeram à agricultura durante um período de mais de quarenta anos as composições herbicidas dos compostos da fórmula I e suas propriedades, em nosso conhecimento, nunca foram examinadas.

30 Os compostos da invenção têm, genericamente, uma combinação de baixa volatilidade a partir de cada entre

solo e folhagem de planta desse modo fornecendo uma margem de segurança para plantas e culturas não alvo que é maior do que para a maioria dos ésteres herbicidas de ácido fenóxi atualmente utilizados. As composições também
5 permitem uma carga mais elevada de herbicida no concentrado do que é freqüentemente disponível para muitos dos ésteres comercialmente disponíveis. Esse equilíbrio de propriedades desejáveis, juntamente com a pronta disponibilidade de matérias primas apropriadas para fabricação, fornece
10 vantagens significativas para os mono-, di-, tri- e tetra ésteres quando comparado com os ésteres atualmente utilizados em composições herbicidas.

Em alguns casos, prefere-se que as composições da invenção compreendam uma mistura de ésteres incluindo pelo
15 menos 10% do grupo acila herbicida total na forma de um segundo éster. Tais misturas podem ter propriedades físicas favoráveis para formulação.

Pelo menos um dos grupos R^1 , R^2 , R^3 e R^4 (quando R^4 está presente) no composto da fórmula I é da fórmula II.
20 Preferivelmente um ou dois desses grupos é da fórmula II e mais preferivelmente três ou quatro grupos são da fórmula II.

Os compostos particularmente preferidos da invenção são selecionados a partir do grupo que consiste em
25 mono-, di-, tri- e tetra ésteres 2,4-D e mono-, di-, tri- e tetra-MCPA dos álcoois da fórmula VI de MCPA. Os ésteres tri 2,4-D e tri-MCPA de polióis como glicerol são particularmente preferidos. Os ésteres tetraquis 2,4-D e tetraquis MCPA de pentaeritritol também são preferidos.

30 Com referência ao desenho em anexo, a figura 1 é

um gráfico de barras comparando o fluxo de volatilização a partir da planta e solo de ésteres previamente reportados de 2,4-D com os mono-, di- e tri-glicerídeos de 2,4-D. O fluxo de volatilização pode ser calculado utilizando o modelo reportado por Woodrow, J.E. e Seiber, J.N. (Environ. Sci. Technol. 31, 523-527, 1997).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra que embora os outros ésteres tenham um fluxo de volatilização significativo e apropriadamente mensurável, os ésteres de glicerol têm um fluxo significativamente mais baixo e desprezível ou quase zero a partir de solo e a partir da folhagem de planta.

A figura 2 é um gráfico de coluna mostrando a resposta de Canola Brassica napus à aplicação de um éster 2,4-D de acordo com a invenção.

A figura 3 é um gráfico de coluna mostrando a resposta de Cardo variegado Silybum marianum à aplicação de um éster 2,4-D de acordo com a invenção.

A invenção provê ainda um composto da fórmula I onde pelo menos dois grupos selecionados a partir de R, R¹, R² e R³ são da fórmula II.

A composição da invenção tem, preferivelmente a forma de um concentrado contendo tipicamente pelo menos 100 gramas por litro de composto da fórmula I (com base em equivalente de ácido correspondente), preferivelmente 300 gramas por litro de composto da fórmula I (baseado em equivalente de ácido correspondente), mais preferivelmente pelo menos 400 g/L, ainda mais preferivelmente pelo menos 500 g/L e mais preferivelmente pelo menos 600 g/L (com base em equivalente de ácido correspondente). Desse modo, no

caso de 2,4-D a composição contém preferivelmente 300 g/L, mais preferivelmente pelo menos 400 g/L, ainda mais preferivelmente 500 g/L e mais preferivelmente pelo menos 600 g/L com base no ácido 2,4-D correspondente equivalente do 2,4-D em forma esterificada.

Os exemplos de tipos sólidos preferidos de composições herbicidas, de acordo com a presente invenção (nos quais quantidades são expressas em uma base de peso) são como a seguir:

10 (i) concentrados de suspensão aquosa que compreendem de 5 a 70% em peso dos compostos da fórmula I, a partir de 2 a 15% de tensoativo;

(ii) pós umectáveis que compreendem de 5 a 90% dos compostos da fórmula I, de 2 a 20%, por exemplo, 5 a 15% de tensoativo e de 8 a 88% de veículo ou diluente sólido;

(iii) grânulos dispersáveis em água que compreendem 1 a 90%, por exemplo, 25 a 75% de compostos da fórmula I, 1 a 15%, por exemplo 2 a 10%, de tensoativo e de 0 a 95%, por exemplo, 5 a 95%, mais preferivelmente 20 a 60%, de diluente sólido, por exemplo, argila, granulada com a adição de água para formar uma pasta e então seca;

(iv) pós solúveis em água ou dispersáveis em água que compreendem 5 a 90% de compostos da fórmula I, 2 a 30% de tensoativo e 0 a 88% de diluente sólido; e

(v) concentrados de suspensão emulsificáveis líquidos que compreendem 5 a 70% de compostos da fórmula I, 5 a 15% de tensoativo e 0,1 a 5% de espessante e 10 a 84% de solvente orgânico, por exemplo, óleo mineral.

30 A invenção também provê uma composição herbicida,

compreendendo:

(1) um ou mais ésteres de ácido fenóxi da fórmula I,

(2) um solvente não volátil,

5 (3) pelo menos um tensoativo, e

(4) opcionalmente aditivos e meios auxiliares costumeiros, como espessantes e agentes tixotrópicos, agentes umectantes, agentes anti-derivação, adesivos, agentes de penetração, conservantes e agentes de proteção
10 contra congelamento, antioxidantes, cargas, substâncias de veículo, corantes, fragrâncias, antiespumas, fertilizantes, inibidores de evaporação, e agentes que influenciam o pH e a viscosidade.

Os exemplos de composições herbicidas, de acordo
15 com a presente invenção (nos quais quantidades são expressas em uma base de peso) são como a seguir:

(i) concentrados miscíveis em água líquidos que compreendem 5 a 50%, por exemplo, 10 a 50% de composto(s) da fórmula I, 5 a 25% de tensoativo e 10 a 90%, por
20 exemplo, 45 a 85%, de composição de solvente miscível em água, ou uma mistura de solvente miscível em água e/ou água; e

(ii) concentrados emulsificáveis que compreendem 0,05 a 90%, e preferivelmente 1 a 60% de composto(s) da
25 fórmula I, de 0,1 a 20% de tensoativo, e preferivelmente 39 a 98,99% de solvente orgânico.

A composição herbicida da presente invenção é preferivelmente um concentrado emulsificável. A composição é preferivelmente uma solução que após diluição com água
30 forma uma emulsão da fase orgânica em água que é

suficientemente estável para permitir aplicação da composição diluída para o local de uso. É particularmente preferido que a composição compreenda pelo menos um emulsificante adaptado para fornecer uma emulsão de óleo em 5 água após diluição do concentrado com água antes do uso.

Quando utilizados solventes na composição da invenção são preferivelmente não voláteis. Solventes não voláteis terão, tipicamente, um ponto de inflamação maior do que 60,5°C e mais preferivelmente pelo menos 65°C. Os 10 exemplos de solventes apropriados são solventes imiscíveis em água não polares ou solventes orgânicos miscíveis em água apróticos polares. Os solventes não polares são selecionados do grupo que consiste em hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e ésteres de óleos de planta ou 15 misturas dos mesmos.

Exemplos adicionais de solventes de veículo incluem acetofenona, cicloexanona, isoforona, ésteres de acetato de alquila como acetatos de etila, propila e butila e óleos minerais, animal e vegetal (esses diluentes podem 20 ser utilizados individualmente ou em combinação). O solvente orgânico preferido compreende pelo menos um hidrocarboneto selecionado a partir de aromáticos substituídos por alquila como mono-, di- e trialquil benzenos e alquil naftalenos. Uma pessoa versada na técnica 25 será prontamente capaz de formular solventes apropriados e combinações para fornecer componentes de solvente apropriados com base no ensinamento da presente invenção e informações de ponto flash amplamente reportadas. Por exemplo, alquilbenzeno C₉ é reportado como tendo um ponto 30 flash de 42° ao passo que alquil benzeno C₁₀ é reportado

como tendo um ponto flash de 66°C. Um co-solvente preferido é uma mistura de di- e triálquil benzenos C₈-C₁₂.

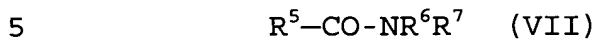
Ésteres de óleos de planta, que são utilizados como solventes não-polares, imiscíveis em água, ou adjuvantes particularmente em formulações sólidas, de acordo com a presente invenção, são tipicamente ésteres de alquila obteníveis a partir de ácidos graxos de cadeia média por esterificação com alcanóis ou por transesterificação dos óleos de planta correspondentes preferivelmente na presença de um lipase. Ácidos graxos preferidos desses óleos de planta têm 5 a 20, particularmente 6 a 15 átomos de carbono. Em uma modalidade preferida, o éster de metila do óleo de planta utilizado é o éster de metila de éster cáprico/caprílico ou de éster cáprico tendo uma distribuição de comprimentos de cadeia de ácido graxo em torno de 10 unidades.

Os solventes orgânicos apróticos polares miscíveis em água são preferivelmente compostos que apresentam uma constante dielétrica de 2,5 ou mais em 25°C, em particular de 2,7 a 4,0 a 25°C. São particularmente preferidas amidas cíclicas e lactonas como, por exemplo, N-metil pirrolidona, N-cicloexil pirrolidona e γ -butirolactona, mais preferidos são γ -butirolactona e N-metil pirrolidona ou misturas dos mesmos.

São também preferidos solventes apróticos polares miscíveis em água, selecionados do grupo que consiste em lactatos de alquila, em particular, lactato de isopropila, carbonatos de alquila, carbonatos de alquilenos, polietileno glicóis, éteres de alquila polietileno glicol, polipropileno glicóis e éteres de alquila de polipropileno

glicol, e mais preferivelmente lactato de isopropila, específico, ou misturas dos mesmos.

Uma classe ou classes de solventes que pode ser utilizada em composições da invenção é da fórmula (VII):



Onde R^5 , R^6 e R^7 são alquila.

Dá-se preferência aos solventes da fórmula (VII) na qual R^5 = etila ou propila, como n-propila ou isopropila, e R^6 e R^7 são idênticos ou diferentes, preferivelmente idênticos, e são alquila (C_1-C_6), por exemplo, metila, etila, propila, como n-propila ou isopropila, butila, como n-butila, ou butila ramificada, como sec-butila, isobutila ou terc-butila, pentila, como n-pentila ou pentila ramificada, como isopentila ou neopentila, hexila, como n-hexila ou hexila ramificada.

Os exemplos de radicais de alquila R^6 e R^7 são metila, etila, propila, como n-propila ou isopropila, butila, como n-butila, ou butila ramificada, como sec-butila, isobutila ou terc-butila, pentila, como n-pentila ou pentila ramificada, como isopentila ou neopentila, hexila, como n-hexila ou hexila ramificada, heptila, como n-heptila ou heptila ramificada, octila, como n-octila ou octila ramificada, nonila, como n-nonila ou nonila ramificada, decila, como n-decila ou decila ramificada, undecila, como n-undecila ou undecila ramificada, dodecila, como n-dodecila ou dodecila ramificada. Em uma modalidade preferida, radicais de alquila R^6 e R^7 são idênticos.

Os exemplos de tais solventes incluem, por exemplo, N,N-di-terc-butylformamida, N,N-dipentil formamida, N,N-diexil formamida, N,N-dieptil formamida,

N,N- dioctil formamida, N,N-dinonil formamida, N,N-didecil
 formamida, N,N-diundecil formamida, N,N-didodecil
 formamida, N,N-diidróxi metil formamida, N,N-di-terc-butyl
 acetamida, N,N-dipentil acetamida, N,N-diexil acetamida,
 5 N,N-dieptil acetamida, N,N-dioctil acetamida, N,N-dinonil
 acetamida, N,N-didecil acetamida, N,N-diundecil acetamida,
 N,N-didodecil acetamida, N,N-diidróxi metil acetamida, N,N-
 dimetil propionamida, N,N-dietil propionamida, N,N-dipropil
 propionamida, como N,N-di-n-propil propanamida ou N,N-
 10 diisopropil propionamida, N,N-dibutil propionamida, como
 N,N-di-n-butyl propionamida, N,N-di-sec-butyl propionamida,
 N,N-diisobutil propionamida ou N,N-di-terc-butyl
 propanamida, N,N-dipentil propionamida, N,N-diexil
 propionamida, N,N-dieptil propionamida, N,N-dioctil
 15 propionamida, N,N-dinonil propionamida, N,N-didecil
 propionamida, N,N-diundecil propionamida, N,N-diodecil
 propionamida, N,N-dimetil-n-butiramida, N,N-dietil-n-
 butiramida, N,N-dipropil-n-butiramida, como N,N-di-n-
 propil-n-butiramida ou N,N-diisopropil-n-butiramida, N,N-
 20 dibutil-n-butiramida, como N,N-di-n-butyl-n-butiramida,
 N,N-di-sec-butyl-n-butiramida, N,N-diisobutil-n-butiramida,
 N,N-di-terc-butyl-n-butiramida, N,N-dipentil-n-butiramida,
 N,N-diexil-n-butiramida, N,N-dieptil-n-butiramida, N,N-
 dioctil-n-butiramida, N,N-dinonil-n-butiramida, N,N-
 25 didecil-n-butiramida, N,N-diundecil-n-butiramida, N,N-
 didodecil-n-butiramida, N,N-dipentil isobutiramida, N,N-
 diexil isobutiramida, N,N-dieptil isobutiramida, N,N-
 dioctil isobutiramida, N,N-dinonil isobutiramida, N,N-
 didecil isobutiramida, N,N-diundecil isobutiramida, N,N-
 30 didoecil isobutiramida, N,N-pentil hexil formamida, N,N-

pentil hexil acetamida, N,N-pentil hexil propionamida, N,N-pentil hexil n-butiramida, N,N-pentil hexil isobutiramida, N,N-metiletil propionamida, N,N-metil-n-propil propionamida, N,N-metil isopropil propionamida, N,N-metil-n-butyl propionamida, N,N-metil etil-n-butiramida, N,N-metil-n-butiramida, N,N-metil isopropil-n-butiramida, N,N-metil-n-butyl-n-butiramida, N,N-metil etil isobutiramida, N,N-metil-n-propil isobutiramida, N,N-metil isopropil isobutiramida, N,N-metil-n-butylisobutiramida.

10 Tensoativos presentes nas composições, de acordo com a invenção são, por exemplo, tensoativos baseados em não aromáticos, por exemplo, àqueles baseados em heterociclos, olefinas, alifáticos ou cicloalifáticos, por exemplo, ativo superficial substituídos por mono- ou poli-
15 alquila e subseqüentemente derivatizados, por exemplo, alcoxilados, sulfatados, sulfonados ou fosfatados, compostos de piridina, pirimidina, triazina, pirrol, pirolidina, furano, tiofeno, benzoxazol, benzotiazol e triazol, e/ou tensoativos baseados em aromáticos, por
20 exemplo substituídos por mono- ou poli-alquila e subseqüentemente derivatizados, por exemplo, alcoxilados, sulfatados, sulfonados ou fosfatados, benzenos ou fenóis. Os tensoativos são genericamente solúveis na fase de solvente e, preferivelmente, são apropriados para
25 emulsificar o mesmo (juntamente com ingredientes ativos dissolvidos no mesmo) após diluição com água para fornecer um líquido de pulverização. O componente tensoativo quando presente em composições de acordo com a invenção pode, por exemplo, compreender tensoativos não aromáticos ou
30 aromáticos ou misturas de tensoativos não aromáticos e

aromáticos.

Os exemplos de tensoativos são listados abaixo, nos quais EO representa unidades de óxido de etileno, PO representa unidades de óxido de propileno e BO representa 5 unidades de óxido de butileno:

1) álcoois $C_{10} - C_{24}$ que podem ser alcoxilados, por exemplo, com 1-60 unidades de óxido de alquilenos, preferivelmente 1-60 EO e/ou 1-30 PO e/ou 1-15 BO em qualquer ordem. Os grupos de hidroxila terminal desses 10 compostos podem ser capeados de forma terminal por um radical de alquila, cicloalquila ou acila tendo 1-24 átomos de carbono.

2) derivados aniônicos dos produtos descritos sob b1) na forma de carboxilatos de éter, sulfonatos, sulfatos e fosfatos e seus sais inorgânicos (por exemplo, metal 15 alcalino e metal alcalino terroso) e sais orgânicos (por exemplo, aqueles baseados em amina ou álcool amina).

3) copolímeros que consistem em unidades EO, PO e/ou BO, como, por exemplo, copolímeros de bloco com um 20 peso molecular de 400 a 10^8 .

4) aductos de alquilenóxi de álcoois C_1-C_9 .

5) alcoxilados de ácido graxo e triglicerídeo, ou óleos de planta alcoxilada, como óleo de soja, óleo de colza, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de semente de algodão, óleo de linhaça, óleo de coco, óleo de palma, óleo 25 de cardo, óleo de noz, óleo de amendoim, azeite ou óleo de rícino (isto é, óleo de mamona), em particular óleo de colza e óleo de mamona, óleos de planta também sendo entendidos como significando seus produtos de 30 transesterificação, por exemplo, ésteres de alquila, como

éster metila de óleo de colza ou éster etila de óleo de colza, sais de ácidos carboxílicos e ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos e olefínicos e ésteres de ácido graxo alfa-sulfo.

5 6) alcoxilados de amida de ácido graxo

7) aductos de alquilenóxi de alquinedióis.

8) derivados de açúcar, como açúcares de amino e amido, glucitóis, poliglicosídeos de alquila ou como ésteres de sorbitano ou ésteres ou éteres de ciclodextrina.

10 9) celulose ativo superficial e derivados de algina, pectina e guar.

10) aductos de alquilenóxi baseados em poliglicerídeos ativos em interface e polioliol e derivados.

15 11) sulfossuccinatos, alcanossulfonatos, sulfonatos de olefina e parafina.

12) sulfosuccinamatos.

13) aductos de óxido de alquilenóxi de aminas graxas, compostos de amônio quaternário tendo 8 a 22 átomos de carbono (C₈-C₂₂).

20 14) compostos zwitteriônicos ativos superficiais, como tauridas, betaínas e sulfobetaínas.

15) compostos ativos superficiais com base em silicone e/ou silano.

25 16) compostos ativos superficiais per- ou polifluorados.

17) sulfonamidas ativas em interface.

18) derivados poliacrílico e polimetacrílico ativos em interface.

30 19) poliamidas ativas superficiais, como gelatina modifica ou ácido poliaspártico derivatizado e derivados

dos mesmos.

20) compostos de polivinil ativos superficiais, como polivinil pirrolidona modificado, ou os acetatos de polivinila derivatizados, ou os butiratos, ou álcoois de polivinila modificados.

21) polímeros ativos superficiais baseados em anidrido maléico e/ou produtos de reação de anidrido maléico, e anidrido maléico e/ou produtos de reação de copolímeros que incluem anidrido maléico.

22) derivados ativos superficiais de ceras de montana, polietileno e polipropileno.

23) fosfinatos e fosfonatos ativos superficiais.

24) tensoativos poli- ou peralogenados.

25) fenóis que podem ser alcoxilados, por exemplo éteres de alquil (C_1-C_4) fenila ou fenóis (poli)alcoxilados [=éteres de fenol (poli) alquilenol glicol], por exemplo tendo 1 a 50 unidades de alquilenóxi na fração (poli)alquilenóxi, onde a fração de alquilenol preferivelmente em cada caso tem 1 a 4 átomos de carbono, preferivelmente fenol reagido com 3 a 10 mol de óxido de alquilenol, (poli)alquil fenóis ou (poli) alquilfenol alcoxilatos [=éteres de (poli) alquilenol glicol polialquil fenol], por exemplo com 1 a 12 átomos de carbono por radical de alquila e 1 a 150 unidades de alquilenóxi na fração de polialquilenóxi, preferivelmente tri-n-butil fenol ou triisobutil fenol reagido com 1 a 50 mol de óxido de etileno, poliaril fenóis ou alcoxilatos de poliaril fenol [=éteres de (poli)alquilenol glicol poliaril fenol], por exemplo éteres de polialquilenol glicol tristiril fenol com 1 a 150 unidades de alquilenóxi na fração de

polialquilenóxi, preferivelmente tristirilfenol reagido com 1 a 50 mol de óxido de etileno.

26) compostos que formalmente representam os produtos de reação das moléculas descritas sob 25) com 5 ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, e sais dos mesmos neutralizados com bases apropriadas, por exemplo, os ésteres fosfóricos acídicos de fenol trietoxilado, o éster fosfórico acídico de um nonilfenol reagido com 9 mol de 10 20 mol de óxido de etileno e 1 mol de tristirilfenol que foi neutralizado com trietanol amina.

27) Benzenossulfonatos, como alquil ou arilbenzenossulfonatos, por exemplo (poli) alquil- e (poli) arilbenzenossulfonatos que são acídicos e neutralizados com 15 bases apropriadas, por exemplo tendo 1 a 12 átomos de carbono por radical de alquila ou tendo até 3 unidades de estireno no radical de poliarila, preferivelmente ácido dodecilbenzenossulfônico (linear) e sais solúveis em óleo do mesmo, como, por exemplo, o sal de cálcio do sal de 20 isopropil amônio de ácido dodecil benzenossulfônico.

Os exemplos de tensoativos, a partir do grupo de tensoativos baseados em não aromáticos, são os tensoativos dos grupos 1) a 24) acima mencionados, preferivelmente os grupos 1), 2), 11) e 13).

25 Os exemplos de tensoativos a partir do grupo de tensoativos baseados em aromáticos são os tensoativos dos grupos acima mencionados 25)-27), preferivelmente fenol reagido com 4 a 10 mol de óxido de etileno, triisobutil fenol reagido com 4 a 50 mol de óxido de etileno, 30 nonilfenol reagido com 4 a 50 mol de óxido de etileno,

tristirilfenol reagido com 4 a 150 mol de óxido de etileno, e dodecil benzenossulfonato ácido (linear).

Tensoativos preferidos são, por exemplo, álcoois $C_{10}-C_{24}$ alcoxilados (1) e derivados aniônicos dos mesmos (2), como sulfatos, sulfonatos e fosfatos, óleos de planta alcoxilados (3), fenóis alcoxilados (20) e produtos de reação dos mesmos em ácido sulfúrico ou ácido fosfórico (21) e alquilbenzenossulfonatos (22).

A razão em peso de solvente para tensoativo está preferivelmente na faixa de 10000:1 a 1:99, preferivelmente de 1000:1 a 10:90, o solvente a) é particularmente preferivelmente em excesso em relação ao tensoativo b), por exemplo em razão em peso de 100:1 a 2:1.

A composição da invenção compreende, preferivelmente, na faixa de 0,5 a 30% em peso da composição total do componente tensoativo e mais preferivelmente de 2 a 20% em peso do componente tensoativo.

As composições da invenção são particularmente apropriadas, por exemplo, para a preparação de formulações de ingrediente ativo como concentrados de solução e suspensões de concentrados de emulsões, concentrados de suspensão de óleo, suspoemulsões, concentrados de suspoemulsão, emulsões, por exemplo, as baseados em W/O ou O/W, concentrados de emulsão, microemulsões, concentrados de microemulsão e líquidos de pulverização (aquosos) obteníveis a partir dos mesmos.

A composição da invenção pode incluir um ou mais etoxilado de álcool fosforilado que os requerentes verificaram ser particularmente útil em estabilizar o

concentrado e também em estabilizar o concentrado diluído quando misturado com um fertilizante como nitrato de amônio-uréia (UAN).

Os exemplos de tensoativos de éster de fosfato
5 apropriados incluem:

(i) fosfatos de álcool como mono e di-fosfatos de alquila (por exemplo, N butil mono/di-fosfato) e ésteres de fosfato de alquila C_6 a C_{10} ;

(ii) fosfatos de etoxilato de álcool como ésteres
10 de fosfato de etoxilato de álcool C_8 a C_{10} , ésteres de fosfato etoxilato de álcool tridecila, ésteres de fosfato de etoxilato de álcool C_{10} a C_{15} , ésteres de fosfato de cellosolve de butila, ésteres de fosfato etoxilato de álcool de oleíla;

(iii) fosfatos de etoxilato de fenol alquila como
15 éster de fosfato e etoxilato nonilfenol e sais dos mesmos e éster de fosfato etoxilato dinonil fenol;

(iv) ésteres de etoxilato de fosfato arila como
ésteres de fosfato etoxilato de fenol; e

(v) fosfatos de alquil amina como fosfato de
20 trietil amônio.

Um tensoativo particularmente preferido dessa
classe é tensoativo baseado em fosfato de éster de alquila
Teriic® 305.

25 A composição da invenção pode compreender um ou mais herbicidas adicionais. Herbicidas adicionais podem ser selecionados a partir dos ingredientes ativos listados na tabela 1.

Tabela 1

Família química	Ingrediente ativo
Propionato - arilóxi fenóxi 'FOPs'	Clodinafop-propargil Cialofop-butila Diclofop-metila Fenoxaprop-P-etila Fluazifop-P-butila Haloxifop-R-metila Propaquizafop Quizalofop-P-etila
Cicloexanodiona 'DIMS'	Aloxidim Butroxidim Cletodim Cicloxidim Profoxidim Setoxidim Tepraloxidin Tralcoxidim
Sulfonil uréia	Amidosulfuron Azimsulfuron Bensulfuron-metila Clorimuron-etila Clorsulfuron Cinosulfuron Ciclosulfamuron Etametsulfuron-metil Etoxisulfuron Flazasulfuron Flupirsulfuron-metil-Na Foramsulfuron

	Halosulfuron-metila Imazosulfuron Iodosulfuron Mesosulfuron Metsulfuron-metila Nicosulfuron Oxasulfuron Primisulfuron-metila Prosulfuron Pirazosulfuron-etila Rimsulfuron Sulfometuron-metila Sulfosulfuron Tifensulfuron-metila Triasulfuron Tribenuron-metila Trifloxisulfuron Triflusulfuron-metila Tritosulfuron
Sulfonil uréia	Amidosulfuron Azimsulfuron Bensulfuron-metila Clorimuron-etila Clorsulfuron Cinosulfuron Ciclosulfamuron Etametsulfuron-metil Etoxisulfuron Flazasulfuron Flupirsulfuron-metil-Na

	<p>Foramsulfuron</p> <p>Halosulfuron-metila</p> <p>Imazosulfuron</p> <p>Iodosulfuron</p> <p>Mesosulfuron</p> <p>Metsulfuron-metila</p> <p>Nicosulfuron</p> <p>Oxasulfuron</p> <p>Primisulfuron-metila</p> <p>Prosulfuron</p> <p>Pirazosulfuron-etila</p> <p>Rimsulfuron</p> <p>Sulfometuron-metila</p> <p>Sulfosulfuron</p> <p>Tifensulfuron-metila</p> <p>Triasulfuron</p> <p>Tribenuron-metila</p> <p>Trifloxisulfuron</p> <p>Triflusulfuron-metila</p> <p>Tritosulfuron</p>
triazolopirimidina	<p>Cloransulam-metila</p> <p>Diclosulan</p> <p>Florasulam</p> <p>Flumetsulam</p> <p>Metosulam</p> <p>Penoxsulam</p>
Pirimidinil (tio) benzoato)	<p>Bispiribac-Na</p> <p>Piribenzoxim</p> <p>Piriftalid</p> <p>Piritiobac-Na</p>

	Piriminobac-metila
Sulfonil amino carbonil-triazolinona	Flucarbazona-Na Propoxicarbazona-Na
Triazina	Ametrina Atrazina Cianazina Desmetrina Dimetametria Prometon Prometrina Propazina Simazina Simetrina Terbumeton Terbutilazina Terbutrina Trietazina
Triazinona	Hexazinona Metamitron Metribuzin
Triazolinona	Amicarbazona
Uracil	Bromacil Lenacil Terbacil
Piridazinona	Pirazon = cloridazon
Fenil-carbamato	Desmedifam Fenmedifam
uréia	Clorobromuron Clorotoluron Cloroxuron

	Dimefuron Diuron Etidimuron Fenuron Fluometuron Isoproturon Isouron Linuron Metabenzthiazuron Metobromuron Metoxuron Monolinuron Neburon Siduron Tebutiuron
Amida	Propanil Pentanclor
Nitrila	Bromofenoxim Bromoxinil Ioxinil
Benzotiadiazinona	Bentazon
Fenil-piridazina	Piridato Piridafol
bipiridílio	Diquat Paraquat
Difenil éter	Acifluorfen-Na Bifenox Clometoxifen Fluoroglicofen-etil Fomesafen

	Halosafen Lacatofen Oxifluorfen
Fenil pirazol	Fluazolato Piraflufen-etila
N-fenilftalimida	Cinidon-etila Flumioxazin Flumiclorac-pentila
Tiadiazol	Flutiacet-metila Tidiazimin
Oxadiazol	Oxadiazon Oxadiargil
Triazolinona	Azafenidin Carfentrazona-etila Sulfentrazona
Oxazolidinediona	Pentoxazona
Pirimidindiona	Benzfendizona Butafenacil
Outro	Piraclonil Profluazol Flufenpir-etila
Piridazinona	Norflurazon
Piridinecarboxamida	Di-flufenican Picolinafen
Outro	Beflubutamid Fluridona Flurocloridona Flurtamona
Tricetona	Mesotriona Sulcotrione

Isoxazol	Isoxaclortol Isoxaflutol
Pirazol	Benzofenap Pirazolinato Pirazoxifen
Outro	Benzobiciclón
Triazol	Amitrol (inibição in vivo de licopeno ciclase)
Isoxazolidinona	Clomazone
Uréia	Fluometuron (vide C2)
Difenil éter	Aclonifen
Glicina	Glifosato Sulfosato
Ácido fosfínico	Glufosinato-amônio Bialafos = bilanafos
Carbamato	Asulam
Dinitroanilina	Benefin = benfluralin Butralin Dinitramina Etalfluralin Orizalin Pendimetalin Trifluralin
Fosforoamidato	Amiprofos-metil Butamifos
Piridina	Ditiopir Tiazopir
Benzamida	Propizamida = Pronamida

	Tebutam
Ácido benzóico	DCPA = clortal-dimetila
Carbamato	Clorprofam Profam Carbetamida
Cloroacetamida	Acetoclór Alaclór Butaclór Dimetaclór Dimetanamid Metazaclór Metolaclór Pentoxamid Pretilaclór Propaclór Propisoclór Tenilclór
Acetamida	Difenamid Napropamida Naproanilida
Oxiacetamida	Flufenacet Mefenacet
Tetrazolinona	Fentrazamida
Outro	Anilofos Cafenstrol Piperofos
Nitrila	Diclobenil Clortiamid
Benzamida	Isoxaben

Triazolocarboxamida	Flupoxam
Ácido carboxílico quinolina	Quinclorac
Dinitrofenol	DNOC Dinoseb Dinoterb
Tiocarbamato	Butirato Cicloato Dimepiperato EPTC Esprocarb Molinato Orbencarb Pebulate Prosulfocarb Tiobencarb = Bentiocarb Tiocarbazil Trialato Vernolato
Fosforoditioato	Bensulide
Benzofuran	Benfuresato Etofumesato
Ácido cloro-carbônico	TCA Dalapon Flupropanato
Ácido fenóxi carboxílico	Clomeprop 2,4-D 2,4-DB diclorprop = 2,4-DP MCPA

	MCPB Mecoprop = MCPP = CMPP
Ácido benzóico	Cloramben Dicamba TBA
Ácido piridina carboxílico	Clopiralid Fluroxipir Picloram Triclopir Aminopiralid
Ácido quinolina carboxílico	Quinclorac Quinmerac
Outro	Benazolin-etila
Ftalamato	Naptalam
Semicarbazona	Di flufenzopir-Na
Ácido arilaminopropiônico	Flamprop-M-metil t-isopropila
Pirazolio	Difenzoquat
Organoarsênico	DSMA MSMA
outro	Bromobutide (cloro)-flurenol cinmetilin cumiluron dazomet dimron = daimuron metil-dimuron= metil-dimron etobenzanid fosamina indanofan

	metam oxaziclomefona ácido oléico ácido pelargônico piributicarb
--	--

Em um aspecto adicional, a presente invenção provê um método de controlar ervas-daninhas compreendendo a aplicação de uma quantidade eficaz de forma herbicida de uma composição herbicida, ou uma composição herbicida
5 pronta, para uso como descrito aqui em uma área de terra compreendendo ervas daninhas e/ou na qual se deseja contra pré-emergente.

Composições líquidas da invenção podem ser aplicadas por pulverização, atomização, regar, introdução
10 na água de irrigação, ou qualquer outro meio apropriado para transmissão ou espalhamento do líquido.

A taxa de aplicação das composições da invenção dependerá de diversos fatores incluindo, por exemplo, o composto escolhido para uso, a identidade das plantas cujo
15 crescimento deve ser inibido, as formulações selecionadas para uso, se o composto deve ser aplicado para controle pré-emergente ou pós-emergente e se para absorção por raiz ou folhagem. Como guia geral, entretanto, uma taxa de aplicação de 0,01 a 20 quilogramas do composto da fórmula I
20 por hectare (com base em equivalente de ácido aromático) é apropriada enquanto de 0,1 a 10,0 quilogramas pode ser preferido.

Os compostos da fórmula I podem ser preparados por uma gama de métodos de esterificação genericamente
25 conhecidos na técnica. Transesterificação pode ser

utilizado para preparar compostos da fórmula I que são um monoéster do grupo da fórmula I por reação de um éster de metila ou etila do ácido aromático com álcool como glicerol na presença de um catalisador de base como hidróxido de potássio. A reação pode ser realizada em glicerol em excesso e em uma temperatura elevada, por exemplo, de 100° a 200°C sob uma atmosfera inerte. Alternativamente e mais preferivelmente esterificação ocorre por reação entre o ácido fenóxi e glicerol preferivelmente na presença de um catalisador apropriado como um catalisador ácido (por exemplo, um ácido sulfônico aromático) ou catalisador de base (por exemplo, hidróxido de potássio ou metóxido de sódio). A reação é preferivelmente conduzida em um solvente inerte como um alquil benzeno de ponto flash acima de 60,5°C.

As condições de reação e estequiometria podem ser utilizadas para controlar o preoprion relativo de produtos mono-, di- e tri-éster.

A presente invenção é descrita com referência aos seguintes exemplos. Deve ser entendido que os exemplos são ilustrativos e não limitadores da invenção descrita aqui.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Síntese de tri-(2,4D)-éster de glicerol

Um frasco de fundo redondo com quatro gargalos de 1 l equipado com adaptador Dean-Stark e termômetro foi carregado com 442,7 g de ácido 2,4D (2 mol), 200 g de Tolueno, 61,9 g de Glicerol (0,67 mol) e ácido para-toluenossulfônico (pTSA) 3,16 g.

A mistura foi mantida sob refluxo até que mais

nenhuma água se coletou no adaptador Dean-Stark. Isso demora aproximadamente 2 horas. A água destilada como azeotropo de água-tolueno 37 mL. A análise mostra 14,96% de ácido livre.

5 6 g de glicerol foram adicionados, e ácido livre caiu em outra hora para 8,88%.

3 adições de glicerol foram feitas mais para deixar ácido livre cair para 4,41%. A carga total de glicerol foi de 82,4 g (0,896 mol). Excesso de glicerol
10 destilou provavelmente com água.

Água total destilada 40 mL.

O tolueno foi extraído da mistura de reação a vácuo. A temperatura final 260°C. Vácuo 30 mmbar (estimado).

15 Massa de produto 466 g. O produto apareceu como uma mistura de ésteres contendo principalmente o tri-éster.

Deslocamentos químicos determinados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) são mostrados na tabela a seguir, onde "m" indica um pico de
20 multiplete, "s" indica um pico singlete e "dd" indica um pico "par par".

picos	Deslocamentos químicos
m	3,35
m	3,56
m	3,68
m	3,95
dd	4,14
dd	4,32
dd	4,43
s	4,48

s	4,97
m	5,09
m	5,34
m	7,1
dd	7,32
m	7,58

A seguinte composição foi determinada por NMR

Éster glicerol de 1-mono-(2,4D)	7,9%
Éster glicerol de 1,2-di-(d,24D)	16,1%
Éster glicerol de 1,2,3-tri-(2,4D)	49,3%
Éster glicerol de 2-mono-(2,4D)	19,1%
Éster glicerol de 1,3-di-(2,4D)	4,6%
Glicerol livre	2,2%
Tolueno	0,2%
2,4D livre	Não reportado

Exemplo 2

Síntese de éster Tetra (2,4D) de pentaeritritol

Um frasco de fundo redondo de quatro gargalos de 5 1L equipado com adaptador Dean-Stark e termômetro foi carregado com 442,7 g de ácido 2,4D (2 mol), 200 g de tolueno, 69,1 g de pentaeritritol (0,508 mol) e ácido para-toluenossulfônico 3,0 g.

A mistura foi mantida em refluxo até que água não 10 mais se coletou no adaptador Dean-Stark. Isso demora aproximadamente 2 horas. A água foi destilada como o azeotropo de água-tolueno 36 mL. A análise mostra 1,13% de ácido livre.

O tolueno foi extraído a partir da mistura de 15 reação a vácuo. A temperatura final foi 160°C Vácuo 30 mmbar (estimado).

Massa de produto 475 g. O produto era um cristal de cor clara.

Deslocamentos químicos determinados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) são mostrados na tabela a seguir, onde "m" indica um pico de multipletto, "s" indica um pico singletto e "dd" indica um pico "par par".

picos	Deslocamentos químicos
s	2,3
s	3,34
s	4,16
s	4,72
s	4,83
s	4,98
d	7,07
dd	7,26
d	7,56

A seguinte composição foi determinada por NMR de próton e carbono.

Éster tetraquis 2,4-D de pentaeritritol	94,3%
Éster tris 2,4D de pentaeritritol	3,1%
2,4D livre	1,7%
tolueno	0,9%

10

Exemplo 3

Éster tetra (Mecoprop-P) de pentaeritritol

O procedimento do exemplo 2 foi repetido exceto que ácido 2,4-D foi substituído com a quantidade molar correspondente de Mecoprop-P.

15

O produto foi examinado por NMR de próton e carbono e verificado conter os seguintes componentes:

Éster Tetraquis Mecoprop-P de pentaeritritol
87,6% peso/peso

Éster tris Mecoprop-P de pentaeritritol 4,9%
peso/peso

5	Mecoprop-P	2,9% peso/peso
	Tolueno	3,8% peso/peso
	pTSA	0,6% peso/peso
	outros	<0,5% peso/peso

Exemplo 4

10 O procedimento do exemplo 2 foi repetido exceto que ácido 2,4-D foi substituído com MCPA.

O produto foi examinado por NMR de próton e carbono e verificado conter os seguintes componentes:

15 Éster Tetraquis MCPA de pentaeritritol 87,9%
peso/peso

Éster tris MCPA de pentaeritritol 4,9% peso/peso

	MCPA	3,0% peso/peso
	Tolueno	3,1% peso/peso
	pTSA	0,8% peso/peso
20	outros	<0,5% peso/peso

Exemplo 5

Preparação da amostra

O éster glicerol 2,4-D do exemplo 1 (0,483 g/100 mL) e TERMUL 5459 (Huntsman) (1,0 g/100 mL) foram
25 dissolvidos em JEFFSOL AG-1540. TERMUL 5459 é um emulsificante de propoxilato etoxilato de álcool de alquila (C₁₂-C₁₈) fornecido por Huntsman. JEFFSOL AG-1540 é um solvente de carbonato de alquilenos fornecido por Huntsman.

Propagação na planta

30 Canola (Brassica napus) e cardo variegado

(*Silybum marianum*) foram semeados a 1 cm de profundidade em vasos com 10 cm de diâmetro, cheios de mistura de plantio em vaso (AS 3743). Uma semana após emergência da muda, as mudas foram afinadas para tamanho uniforme de uma muda por vaso. Canola foi germinada em uma estufa com temperatura controlada (14°C - 25°C) por 7 dias a seguir ao ar livre por 10 dias antes da aplicação da pulverização, para simular mais estreitamente as condições de campo. Cardo variegado foi germinado em uma estufa com temperatura controlada (14°C - 25°C) por 7 dias a seguir ao ar livre por 17 dias antes da aplicação da pulverização. Após a aplicação de herbicidas os vasos foram retornados à estufa até colheita em peso fresco.

Aplicação de herbicida

Formulações de herbicida foram aplicadas utilizando um pulverizador de trilha de laboratório encerrado adaptado com um bocal de ventoinha plano de 110° (Teejet XR1101-VS), em uma pressão de 100 kPa aplicando um volume de pulverização de 145L/ha.

Avaliação

As mudas foram colhidas por corte da folhagem na base imediatamente antes de pesar em uma balança eletrônica Sartorius Basic (faixa 0 - 4100 g) 24DAT.

	Canola Brassica napus		Cardo variegado Silybum marianum	
	média	Erro padrão	Média	Erro padrão
Dose g 2,4-D/ha				
0	18,85	1,23	28,85	1,08
50	15,65	0,79	28,88	1,79
100	14074	0,89	30,21	1,29

200	7,39	0,78	24,10	1,57
300	7,17	1,23	21,04	1,76
400	7,15	0,38	24,31	1,24
600	6,06		20,40	0,97

Os resultados listados na tabela são mostrados nos gráficos de coluna na figura 2 para tratamento de Canola Brassica napus e figura 3 para cardo variegado Silybum marianum.

5 Exemplo 6

Detalhes de formulação de concentrado de suspensão (SC)

Um concentrado de suspensão de um éster fenóxi da invenção como o di-(2,4-diclorofenóxi acetato) glicerídeo ou tetra-(2,4-diclorofenóxi acetato)-pentaeritritol pode ser preparado a partir dos seguintes constituintes nas quantidades especificadas.

Tabela 2

Éster fenóxi técnico (por exemplo éster tetraquis 2,4-D de pentaeritritol)	300 - 800	Ingrediente ativo
Propileno glicol	60±6	umectante/anti-congelamento
Glicerina	40±4	Umectante/anti-congelamento
TERSPERSE 2500 (Huntsman)	25±3	Tensoativo
TERSPERSE 4894 (Huntsman)	15±2	Tensoativo
Goma xantan por exemplo RHODOPOL 23 (Rhodia)	1,13±0,1	Modificador de viscosidade
20% solução de 1,2-benzisotiazolina-3-ona em	0,25±0,03	Biocida

dipropileno glicol por exemplo PROXEL GXL		
Polidimetil siloxano ANTIFOAM C (Dow Corning)	6±0,6	Antiespuma
água	Até 1 litro	Solvente

As etapas do processo podem ser resumidas como a seguir:

PREPARAÇÃO DE PRÉ-MISTURA

Carregar um recipiente limpo e seco com a água, adicionar o PROXEL GXL e RHODOPOL 23 e agitar vigorosamente sem retenção de ar até que todo RHODOPOL 23 tenha intumescido.

PREPARAÇÃO DE PASTA

Carregar com água e começar a agitar.

Carregar em ordem:

Propileno glicol

Glicerina

Tersperse 4894

Tersperse 2500

Antifoam C

Carregar o PHENOXY ESTER TECHNICAL, permitindo incorporação na pasta para obter uma mistura homogênea. Recircular via misturador em linha Silverson durante carregamento.

Quando todo o PHENOXY ESTER TECHNICAL tiver sido adicionado continuar a agitação por 15 minutos.

Transferir pasta para T2 através do misturador em linha Silverson e manter agitação lenta.

TRITURAÇÃO DE PASTA

Carregar o triturador com 295 kg de contas cerâmicas, isto é 65% de volume de triturador.

Iniciar trituração após reciclagem até que o tamanho de partícula exigido seja obtido a seguir fluxo de pasta direto para um tanque de produto acabado (T3 / T4).
5 Assegurar que a temp. de trituração não exceda 36 -40 graus.

Se a temperatura se elevar acima de 38 graus por mais de 5 minutos, ou a tração de corrente estiver próximo da classificação máxima, como uma primeira etapa para o triturador e remover 25 kg de contas. Iniciar trituração
10 novamente e repetir se necessário. Amostrar continuamente para verificar o tamanho de partícula.

Se a temp. de trituração for estável em aproximadamente 35 graus e tração de corrente estiver
15 confortavelmente abaixo da classificação máxima, adicionar mais 25 kg de contas e/ou aumentar a taxa de alimentação e monitorar o tamanho de partícula.

AJUSTE DE VISCOSIDADE

Quando a batelada for totalmente transferida,
20 carregar:

Premix [vide acima]

Agitar até que os dois componentes sejam totalmente incorporados.

Exemplo 7

25 Grânulos que podem ser dispersos em água de éster fenóxi da invenção como o tri-(2,4-diclorofenóxi acetato) glicerídeo ou tetra-(2,4-diclorofenóxi acetato) pentaeritritol podem ser preparados a partir dos seguintes constituintes nas quantidades especificadas.

Tabela 3: Detalhes de formulação de grânulo dispersável em água (WDG)

Technical de éster fenóxi (por exemplo, éster tetraquis 2,4-D de pentaeritritol)	50 - 92	Ingrediente ativo
Tersperse 2600 (Huntsman)	3 - 5	Dispersante
Terwet 1004 (Huntsman)	1 - 3	Wetter
Talco	1 - 40	Carga inerte
Água residual	0,5 - 1,0 (após secagem)	Aglutinante

PROCESSO DE PREPARAÇÃO

Estágio 1: mistura de materiais sólidos

5 O ativo, Tersperser 2600, Terwet 1004 & talco são intimamente misturados juntos certificando-se de que uma mistura homogênea seja obtida. Um misturador de fita pode ser utilizado.

Estágio 2: adição de água

10 A água é adicionada lentamente em quantidades pequenas e homogeneamente misturada com a mistura sólida. A quantidade de água adicionada à mistura é muito crítica para assegurar que a etapa de extrusão é tornada mais fácil.

15 Genericamente, dependendo da fonte técnica do ativo e tipo de meio de extrusão utilizado, aproximadamente 15% peso/peso de água serão suficientes para fornecer uma mistura que pode produzir grânulos que extrusam facilmente e dispersam totalmente.

20 Estágio 3 - extrusão

Um meio de extrusão de "cesto" é utilizado para compactar a mistura umedecida homogênea através de uma tela, resultando em grânulos do formato e diâmetro exigidos.

5 Estágio 4: secagem

Os grânulos são adicionados em um secador de leito de fluido em torno de 55°C - 60°C. O teor de água residual ideal deve ser aproximadamente 0,2 - 0,8% peso/peso. Coletar uma amostra do produto acabado.

10 Exemplo 8

Os pós umectáveis de um éster fenóxi da invenção como tri-(2,4-diclorofenóxi acetato) glicerídeo ou tetra-(2,4-diclorofenóxi acetato) pentaeritritol podem ser preparados a partir dos seguintes constituintes nas

15 quantidades específicas:

Tabela 4: pós de formulação de pós umectáveis

(WP)

Technical de éster fenóxi (por exemplo, éster tetraquis 2,4-D de pentaeritritol)	30 - 92	Ingrediente ativo
Tersperse 2600 (Huntsman)	3 - 5	Dispersante
Teric 157 ou Terwet 1004 (Huntsman)	1 - 3	Wetter
talco	Até 100%	Carga inerte

PROCESSO DE PREPARAÇÃO

O ingrediente ativo e todos os outros materiais

20 são misturados de modo a obter uma mistura homogênea. Um misturador de fita pode ser utilizado para obter a mistura homogênea. Um triturador seco é utilizado para co-triturar

todos os materiais juntos de modo a obter uma mistura homogênea.

Exemplo 9

Utilizando equações apresentadas por Woodrow, Seiber e Baker no periódico Environmental Science & Technology (1997, Volume 31, edição 2 na página 523), a perda volátil (fluxo de pesticida, Q) a partir de vários ésteres dos herbicidas de fenóxi 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxiacético) e MCPA (4-cloro-2-ácido metil fenóxi acético) são mostrados na tabela.

TABELA 5

Fenóxi	Éster	log Kow	V _P torr	V _P Pa	Koc	SW	Fluxo de Planta Q	Fluxo de Solo Q
2,4-D	etila	3.39	4.98E-04	5.00E-04	2.90E+02	8.02E+01	200.18	0.90
2,4-D	2-etilhexil	6.27	4.57E-06	6.63E-04	1.05E+04	3.47E-02	254.52	1089.03
2,4-D	Monoéster de glicerol	1.29	6.30E-09	9.14E-07	1.00E+01	1.04E+03	9.42E-01	1.36E-04
2,4-D	Diéster de glicerol	4.42	5.12E-13	7.43E-11	5.91E+02	4.01E-01	3.15E-04	1.64E-08
2,4-D	Triéster de glicerol	7.95	2.01E-15	2.92E-13	2.24E+07	5.55E-06	2.83E-06	6.51E-12
2,4-D	Tetra-éster de pentaeritritol	10.86	1.40E-18	1.86E-16	4.20E+09	9.30E-07	5.45E-09	2.02E-19
MCPA	Tetra-éster de pentaeritritol	10.47	4.32E-17	5.76E-15	4.16E+09	8.51E-07	1.01E-07	5.76E-17
MCPA	Triéster de glicerol	7.66	6.17E-12	8.23E-10	2.24E+07	7.13E-06	2.43E-03	1.44E-06
MCPA	Triéster de 1,2,4-butanotriol	8.15	3.05E-12	4.07E-10	4.13E+07	2.12E-06	1.33E-03	1.23E-06

A perda volátil (fluxo de pesticida, Q) para os ésteres selecionados de herbicidas fenóxi, segundo Woodrow, Seiber e Baker (1997).

Os resultados são traçados na figura 1.

O trabalho de Woodrow, Seiber e Baker provê correlações empíricas para estimar o fluxo (perda por área unitária em tempo de unidade) de pesticidas a partir de superfícies de planta, solo e água. Verificou-se que o

fluxo a partir de superfícies de planta era uma função de pressão de vapor. Verificou-se que o fluxo a partir do solo era uma função da pressão de vapor, coeficiente de absorção de solo (K_{oc}) e solubilidade de água (S_w), enquanto perda a

5 partir de água foi uma função de pressão de vapor e solubilidade de água.

Superfícies de planta são consideradas como sendo inertes com relação a interações com o pesticida. A perda volátil a partir de superfícies de planta é estimada pela

10 equação 1.

$$\ln(Q) = 11,76 + 0,85 \ln (VP)$$

Equação 1: perda volátil a partir de superfícies de planta

O pesticida pode absorver sobre o solo ou

15 dissolver em água no solo. A perda volátil a partir dos solos é estimada a partir da equação 2.

$$\ln(Q) = 28.14 + 1.60 \ln\left(\frac{VP}{K_{oc} S_w}\right)$$

20 Equação 2: perda volátil a partir de solos

A perda volátil a partir da água é estimada a partir da Equação 3.

$$\ln\left(\frac{Q}{c}\right) = 13.39 + 0.86 \ln\left(\frac{VP}{S_w}\right)$$

25

Equação 3: perda volátil a partir de água

Onde:

C é concentração de pesticida em água

Q é fluxo de pesticida ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$),

30

VP é pressão de vapor (Pa),

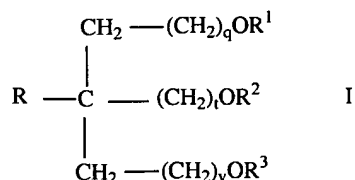
K_{oc} é coeficiente de absorção de solo (mL/g), e
 S_w é solubilidade de água (mg/L).

Finalmente, entende-se que várias outras
modificações e/ou alterações podem ser feitas sem se
5 afastar do espírito da presente invenção como delineado
aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição herbicida caracterizada por compreender pelo menos um composto da fórmula 1

5



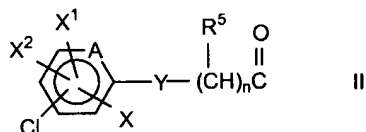
onde

R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio e do grupo $(\text{CH}_2)_m \text{OR}^4$;

m, q, t, e v (que são individualmente independentemente selecionados) são individualmente zero ou um;

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C_1 a C_4) e acila inferior (preferivelmente acila C_2 a C_4) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula I compreende pelo menos um grupo R^1 , R^2 , R^3 e R^4 que é da fórmula II

20



onde

25

A é N ou CH;

X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi;

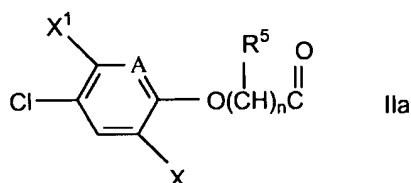
X^1 é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila;

30

X^2 é hidrogênio ou cloro;

R^5 é selecionado a partir de hidrogênio e metila;
 Y é oxigênio ou uma ligação; e
 n é a partir de 0 a 3.

2. Composição herbicida, de acordo com a
 5 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fórmula
 II está em conformidade com a fórmula IIa



10

onde

A é N ou CH e é preferivelmente CH;

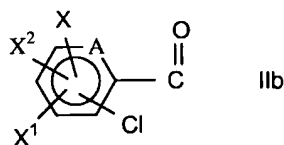
X é selecionado do grupo de halogênio
 (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e
 15 metila e mais preferivelmente cloro;

X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio
 (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre
 hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio; e

n é a partir de 1 a 3.

20

3. Composição herbicida, de acordo com a
 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grupo da
 fórmula II está em conformidade com a fórmula IIb



25

onde

A é N ou CH;

X é selecionado a partir do grupo que consiste em
 cloro, amino, metila e metóxi;

30

X^1 é selecionado a partir do grupo que consiste

em hidrogênio, cloro e metila; e

x^2 é hidrogênio ou cloro.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizada pelo fato de que o grupo da fórmula II é derivado de um ácido herbicida selecionado a partir do grupo que consiste em

2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxi acético),

2,4-DB ácido 2-(2,4-diclorofenóxi) butírico,

diclorprop ácido (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi)

10 propiônico,

diclorprop-P ácido (R)-2-(2,4-diclorofenóxi)

propiônico,

MCPA ácido 4-cloro-o-toliloxi acético,

MCPB ácido 4-(4-cloro-9-tolilóxi) butírico,

15 mecoprop ácido (RS)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)

propiônico,

mecoprop-P ácido (R)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)

butírico e

triclorpir ácido 3,5,6-tricloro-2-piridilóxi

20 acético.

dicamba ácido 3,6-dicloro-o-anisico

picloram ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico

clopiralid ácido 3,6-dicloropiridina-2-

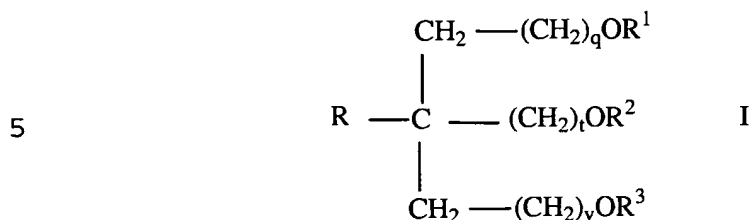
25 carboxílico

fluroxipir ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acético

aminopiralid ácido 4-amino-3,6-dicloro-2-piridinecarboxílico

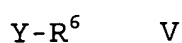
30 5. Composição, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que no composto da fórmula I pelo menos um de m, q, t e v é um



6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de
 10 que o composto é derivado de um álcool selecionado do grupo que consiste em glicerol, butano-1,2,4-triol, 2-(hidróxi metil) butano-1,4-diol, 3-(hidróxi metil) pentano-1,5-diol, pentano-1,3,5-triol, 2-(hidróxi metil) propano-1,2,3-triol, 2-(hidróxi metil) butano-1,2,4-triol, 2,2-bis(hidróximetil)
 15 butano)-1,4-diol, 3,3-bis(hidróxi metil) pentano-1,5-diol, 3-(hidróxi metil) pentano-1,3,5-triol e pentaeritritol.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que o composto da fórmula I para uso nas composições da
 20 invenção é preparado por um processo que compreende reagir um álcool da fórmula I onde R¹, R², R³ e R⁴ são selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C₁ a C₄), acila inferior (preferivelmente acila C₂ a C₄) e pelo menos um entre R¹,
 25 R², R³ e R⁴ presente no composto da fórmula I é hidrogênio com um ácido ou derivado do mesmo da fórmula V:



onde Y é o grupo da fórmula II e R⁶ é -OH ou um grupo de partida como halogênio ou acila opcionalmente na
 30 presença de um catalisador para fornecer um composto da

fórmula I onde pelo menos um entre R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é da fórmula II.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizada por compreender pelo menos um composto da fórmula I selecionado a partir do grupo que consiste em:

- 2,3-diidróxi-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 3,4-diidróxi-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,
 3-hidróxi metil-4-hidróxi-1-butil-2,4-
 10 diclorofenóxi acetato,
 2,3-diidróxi-2-hidróxi metil-1-propil-2,4-
 diclorofenóxi acetato,
 3,3-di(hidróxi metil)-4-hidróxi-1-butil-2,4-
 diclorofenóxi acetato,
 15 3,5-diidróxi-3-hidróxi metil-1-pentil-2,4-
 diclorofenóxi acetato,
 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil-2,4-
 diclorofenóxi acetato,
 2,3-diidróxi-1-propil 2-(2,4-diclorofenóxi)
 20 butirato,
 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 2-(2,4-
 diclorofenóxi) butirato,
 2,3-diidróxi-1-propil (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi)
 propionato,
 25 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil (RS)-2-
 (2,4-diclorofenóxi) propionato-4-cloro-o-ácido tolilóxi
 acético,
 2,3-diidróxi-1-propil-4-cloro-o-ácido
 tolilóxiacético,
 30 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil (RS)-2-

(4-cloro-o-tolióxi) propionato,

2,3-diidróxi-1-propil (RS)-2-(4-cloro-o-tolióxi)
propionato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil-3,5,6-
5 tricloro-2-piridilóxi acetato,

2,3-diidróxi-1-propil 3,5,6-tricloro-2-piridilóxi
acetato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 3,6-
dicloro-o-anisato,

10 2,3-diidróxi-1-propil 3,6-dicloro-o-anisato,

2,2-di(hidróxi metil) -3-hidróxi-1-propil 6-
dicloropiridina-2-carboxilato,

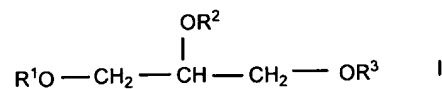
2,3-diidróxi-1-propil,6-dicloropiridina-2-
carboxilato,

15 2,2,-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 4-
amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acetato e

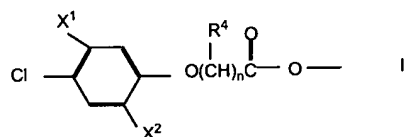
2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,5-dicloro-6-
flúor-2-piridilóxi acetato

20 2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,6-dicloro-2-
piridinecarboxilato.

9. Composição herbicida, caracterizada por
compreender pelo menos um composto da fórmula I



25 onde pelo menos um entre R^1 , R^2 e R^3 é um grupo da
fórmula II



30

onde

X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio;

X^2 é selecionado do grupo de hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

R^4 é selecionado entre hidrogênio e metila e preferivelmente é hidrogênio; e

n é a partir de 1 a 3,

onde os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são preferivelmente selecionados entre hidrogênio e alifático como alifático inferior (por exemplo, alifático C_1 a C_6) e alifático graxo (por exemplo alifático C_6 a C_{20}) e mais preferivelmente os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são individualmente hidrogênio.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a fórmula I é o mono glicerídeo, diglicerídeo, triglicerídeo do grupo ácido fenóxi ou uma mistura de dois ou mais dos mono, di e triglicerídeos.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o ácido fenóxi é selecionado do grupo que consiste em

2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxi acético),

25 2,4-DB ácido 2-(2,4-diclorofenóxi) butírico,
diclorprop ácido (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi) propiônico,

diclorprop-P ácido (R)-2-(2,4-diclorofenóxi) propiônico,

30 MCPA ácido 4-cloro-o-toliloxi acético,

MCPB ácido 4-(4-cloro-9-tolilóxi) butírico,
mecoprop ácido (RS)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)
propiónico,

mecoprop-P ácido (R)-2-(4-cloro-o-tolilóxi)
5 butírico e

dicamba ácido 3,6-dicloro-o-anisico

12. Composição, de acordo com qualquer uma das
reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11,
caracterizada por estar na forma de um concentrado para
10 diluição (por exemplo, diluição com água) ou na forma de
uma composição diluída pronta para aplicação em plantas.

13. Composição, de acordo com qualquer uma das
reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12,
caracterizada por estar na forma de um concentrado contendo
15 pelo menos 300 gramas por litro de composto da fórmula I
(baseado em equivalente de ácido correspondente), mais
preferivelmente pelo menos 400 g/L, ainda mais
preferivelmente pelo menos 500 g/L e mais preferivelmente
pelo menos 600 g/L (com base em equivalente de ácido
20 correspondente).

14. Composição herbicida, de acordo com qualquer
uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
12 ou 13, caracterizada por compreender

(i) um ou mais ésteres de ácido fenóxi da fórmula
25 I,

(ii) um solvente não volátil,

(iii) pelo menos um tensoativo, e

(iv) opcionalmente aditivos e meios auxiliares
costumeiros, como espessantes e agentes tixotrópicos,
30 agentes umectantes, agentes anti-derivação, adesivos,

agentes de penetração, conservantes e agentes de proteção contra congelamento, antioxidantes, cargas, substâncias de veículo, corantes, fragrâncias, antiespumas, fertilizantes, inibidores de evaporação, e agentes que influenciam o pH e a viscosidade.

15. Composição herbicida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizada por estar na forma de concentrados miscíveis em água líquidos que compreendem (cujas quantidades são expressas em uma base de peso) de 5 a 50% do(s) (composto(s) da fórmula I; 5 a 25% de tensoativo e 10 a 90%, de composição de solvente miscível em água, ou uma mistura de solvente miscível em água e/ou água.

16. Composição herbicida, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizada por estar na forma de um concentrado emulsificável que compreende que compreende 0,05 a 90% de composto(s) da fórmula I, de 0,1 a 20% de tensoativo e, preferivelmente, 39 a 98,99% de solvente orgânico.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o composto da fórmula I é selecionado do grupo que consiste em mono-, di-, tri- e tetra-2,4-D ésteres e mono-, di-, tri- e tetra MCPA ésteres.

18. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizada por compreender um veículo solvente tendo um ponto flash de pelo menos 60,5°C e preferivelmente pelo menos 65°C.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizada por compreender um solvente orgânico miscível em água aprótico.

5 20. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizada por compreender um veículo solvente não polar selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e
10 ésteres de óleos de planta ou misturas dos mesmos.

21. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, caracterizada por compreender pelo menos um hidrocarboneto selecionado de aromáticos
15 substituídos por alquila como mono-, di- e trialquil benzenos e alquil naftalenos e preferivelmente di- e trialquil benzenos C₈-C₁₂.

22. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
20 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizada pelo fato de que o solvente compreende um ou mais ésteres de óleos de planta como ésteres de alquila obteníveis a partir de ácidos graxos de cadeia média por esterificação com alcanóis como alcanóis inferiores (por exemplo, metanol ou
25 etanol) ou por transesterificação dos óleos de planta correspondentes preferivelmente na presença de um lipase.

23. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizada pelo
30 fato de que o solvente compreende um solvente orgânico

aprótico miscível em água que apresenta uma constante dielétrica de 2,5 ou mais a 25°C, preferivelmente de 2,7 a 4,0 a 25°C.

24. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizada pelo fato de que o solvente de veículo compreende pelo menos um selecionado entre amidas cíclicas, lactonas, carbonatos de alquila, polietileno glicóis, éteres de alquila de polietileno glicol, polipropileno glicóis e éteres de alquila de polipropileno glicol, lactato de isopropila, ou misturas dos mesmos e, preferivelmente N-metil pirrolidona, N-cicloexil pirrolidona e γ -butirolactona, γ -butirolactona, N-metil pirrolidona ou misturas dos mesmos.

25. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caracterizada por compreender um tensoativo selecionado do grupo que consiste em:

a) álcoois $C_{10} - C_{24}$ que podem ser alcoxilados, por exemplo, com 1-60 unidades de óxido de alquilenos, preferivelmente 1-60 EO e/ou 1-30 PO e/ou 1-15 BO em qualquer ordem. Os grupos de hidroxila terminal desses compostos podem ser capeados de forma terminal por um radical de alquila, cicloalquila ou acila tendo 1-24 átomos de carbono;

b) derivados aniônicos dos produtos descritos sob (a) na forma de carboxilatos de éter, sulfonatos, sulfatos e fosfatos e seus sais inorgânicos (por exemplo, metal

alcalino e metal alcalino terroso) e sais orgânicos (por exemplo, aqueles baseados em amina ou alcanol amina);

c) copolímeros que consistem em unidades EO, PO e/ou BO, como, por exemplo, copolímeros de bloco com um
5 peso molecular de 400 a 10^8 ;

d) alcoxilados de ácido graxo e triglicerídeo, ou óleos de planta alcoxilada e produtos de transesterificação de óleos de planta, por exemplo, ésteres de alquila, sais de ácidos carboxílicos, e ácidos policarboxílicos
10 alifáticos, cicloalifáticos e olefínicos e ésteres de ácido graxo alfa-sulfo;

e) alcoxilados de amida de ácido graxo, derivados de açúcar, como açúcares de amino e amido, poliglicosídeos de alquila ou como ésteres de sorbitano ou ésteres ou
15 éteres de ciclodextrina;

f) celulose ativa superficial, e os derivados de algina, pectina e guar; adutos de alquilenóxi baseados em polioliol, como

g) sulfossuccinatos, alcanossulfonatos,
20 sulfonatos de olefina e parafina,

h) sulfosuccinamatos,

i) aductos de óxido de alquilenóxi de aminas graxas, compostos de amônio quaternário tendo 8 a 22 átomos de carbono (C_8-C_{22});

25 j) compostos zwitteriônicos ativos superficiais, como tauridas, betaínas e sulfobetaínas;

k) compostos ativos superficiais com base em silicone e/ou silano;

l) compostos ativos superficiais per- ou
30 polifluorados;

m) sulfonamidas ativas em interface;

n) derivados poliacrílico e polimetacrílico ativos em interface;

o) poliamidas ativas superficiais, como gelatina
5 modifica ou ácido poliaspártico derivatizado e derivados dos mesmos;

p) compostos de polivinil ativos superficiais, como polivinil pirrolidona modificado, ou os acetatos de polivinila derivatizados, ou os butiratos, ou álcoois de
10 polivinila modificados;

q) polímeros ativos superficiais baseados em anidrido maléico e/ou produtos de reação de anidrido maléico, e anidrido maléico e/ou produtos de reação de copolímeros que incluem anidrido maléico;

15 r) derivados ativos superficiais de ceras de montana, polietileno e polipropileno;

s) fosfinatos e fosfonatos ativos superficiais;

t) tensoativos poli- ou peralogenados;

u) fenóis que podem ser alcoxilados, por exemplo,
20 éteres de alquil (C_1-C_4) fenila ou fenóis (poli)alcoxilados [isto é, éteres de fenol (poli) alquilenol glicol], por exemplo tendo 1 a 50 unidades de alquilenóxi na fração (poli)alquilenóxi, onde a fração de alquilenol preferivelmente em cada caso tem 1 a 4 átomos de carbono,
25 preferivelmente fenol reagido com 3 a 10 mol de óxido de alquilenol, (poli)alquil fenóis ou (poli) alquilfenol alcoxilatos [isto é, éteres de (poli) alquilenol glicol polialquil fenol], por exemplo com 1 a 12 átomos de carbono por radical de alquila e 1 a 150 unidades de alquilenóxi na
30 fração de polialquilenóxi, preferivelmente tri-n-butil

fenol ou triisobutil fenol reagido com 1 a 50 mol de óxido de etileno, poliaril fenóis ou alcóxilatos de poliaril fenol [isto é, éteres de (poli)alquileno glicol poliaril fenol], por exemplo éteres de polialquileno glicol tristiril fenol com 1 a 150 unidades de alquilenóxi na fração de polialquilenóxi, preferivelmente tristirilfenol reagido com 1 a 50 mol de óxido de etileno;

v) compostos que formalmente representam os produtos de reação das moléculas descritas sob 20) com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, e sais dos mesmos neutralizados com bases apropriadas, por exemplo, os ésteres fosfóricos acídicos de fenol trietoxilado, o éster fosfórico acídico de um nonilfenol reagido com 9 mols de óxido de etileno e éster fosfórico do produto de reação de 20 mols de óxido de etileno e 1 mol de tristirilfenol que foi neutralizado com trietanol amina; e

w) benzenossulfonatos, como alquil ou arilbenzenossulfonatos, por exemplo, (poli) alquil- e (poli) arilbenzenossulfonatos que são acídicos e neutralizados com bases apropriadas, por exemplo, tendo 1 a 12 átomos de carbono por radical de alquila ou tendo até 3 unidades de estireno no radical de poliarila, preferivelmente ácido dodecilbenzenossulfônico (linear) e sais solúveis em óleo do mesmo, como, por exemplo, o sal de cálcio do sal de isopropil amônio de ácido dodecil benzenossulfônico.

26. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 ou 25, caracterizada por compreender um tensoativo de éster de

fosfato que é preferivelmente selecionado entre:

(i) fosfatos de álcool como mono e di-fosfatos de alquila (por exemplo, N butil mono/di-fosfato) e ésteres de fosfato de alquila C₆ a C₁₀;

5 (ii) fosfatos de etoxilato de álcool como ésteres de fosfato de etoxilato de álcool C₈ a C₁₀, ésteres de fosfato etoxilato de álcool tridecila, ésteres de fosfato de etoxilato de álcool C₁₀ a C₁₅, ésteres de fosfato de cellosolve de butila, ésteres de fosfato etoxilato de
10 álcool de oleíla;

(iii) fosfatos de etoxilato de fenol alquila como éster de fosfato e etoxilato nonilfenol e sais dos mesmos e éster de fosfato etoxilato dinonil fenol;

(iv) ésteres de etoxilato de fosfato arila como
15 ésteres de fosfato etoxilato de fenol; e

(v) fosfatos de alquil amina como fosfato de trietil amônio.

27. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
20 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ou 26, caracterizada por estar na forma de uma composição diluída compreendendo ainda um fertilizante preferivelmente selecionado entre UAN e UAS.

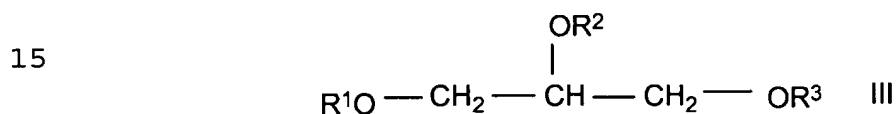
28. Método de controlar ervas daninhas
25 caracterizado por compreender fornecer uma composição de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 ou 27, opcionalmente diluindo-se a composição, preferivelmente, com água e aplicando uma quantidade
30 herbicidamente eficaz da composição herbicida em uma área

que compreende ervas-daninhas e/ou na qual se deseja controle pré-emergente.

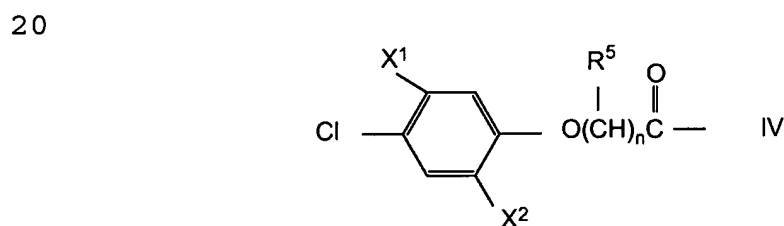
29. Método, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a composição é aplicada em
5 uma taxa de aplicação de 0,01 a 20 quilogramas de composto da fórmula I por hectare (baseado em equivalente de ácido fenóxi) e preferivelmente de 0,1 a 10,0 quilogramas por hectare.

30. Método, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 28 ou 29, caracterizado pelo fato de que a composição compreende ainda um herbicida adicional que é preferivelmente um herbicida de contato como glifosato.

31. Composto caracterizado por ter a fórmula III



onde pelo menos um entre R^1 , R^2 e R^3 é um grupo da fórmula IV



onde

25 X^1 é selecionado entre hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente entre hidrogênio e cloro e mais preferivelmente é hidrogênio;

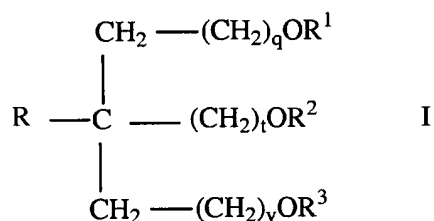
X^2 é selecionado do grupo de hidrogênio, halogênio (preferivelmente cloro) e metila, preferivelmente
30 cloro e metila e mais preferivelmente cloro;

R^4 é selecionado entre hidrogênio e metila e preferivelmente é hidrogênio; e

n é a partir de 1 a 3,

onde os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são preferivelmente selecionados entre hidrogênio e alifático como alifático inferior (por exemplo, alifático C_1 a C_4), e alifático graxo (por exemplo, alifático C_6 a C_{20}) e mais preferivelmente os grupos R^1 , R^2 e R^3 que não são da fórmula II são individualmente hidrogênio.

32. Composto caracterizado por ter a fórmula I



15

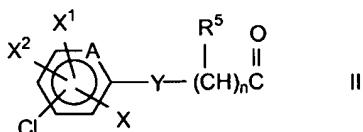
onde

R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio e do grupo $(\text{CH}_2)_m \text{OR}^4$;

m , q , t , e v e independentemente zero ou um;

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C_1 a C_4) e acila inferior (preferivelmente acila C_2 a C_4) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula I compreende pelo menos um grupo R^1 , R^2 , R^3 e R^4 que é da fórmula II

25



onde

30

A é N ou CH ;

X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi;

X¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, cloro e metila;

5 X² é hidrogênio ou cloro;

R⁵ é selecionado a partir de hidrogênio e metila;

Y é oxigênio ou uma ligação; e

n é a partir de 0 a 3.

33. Composto, de acordo com a reivindicação 32,
10 caracterizado pelo fato de que pelo menos um de m é um.

34. Composto, caracterizado por ser selecionado do grupo que consiste em:

2,3-diidróxi-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,

3,4-diidróxi-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,

15 3-hidróxi metil-4-hidróxi-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,

2,3-diidróxi-2-hidróxi metil-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,

20 3,3-di(hidróxi metil)-4-hidróxi-1-butil-2,4-diclorofenóxi acetato,

3,5-diidróxi-3-hidróxi metil-1-pentil-2,4-diclorofenóxi acetato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil-2,4-diclorofenóxi acetato,

25 2,3-diidróxi-1-propil 2-(2,4-diclorofenóxi) butirato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 2-(2,4-diclorofenóxi) butirato,

30 2,3-diidróxi-1-propil (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi) propionato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi) propionato-4-cloro-o-ácido tolilóxi acético,

2,3-diidróxi-1-propil-4-cloro-o-ácido
5 tolilóxiacético,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil (RS)-2-(4-cloro-o-tolióxi) propionato,

2,3-diidróxi-1-propil (RS)-2-(4-cloro-o-tolióxi) propionato,

10 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil-3,5,6-tricloro-2-piridilóxi acetato,

2,3-diidróxi-1-propil 3,5,6-tricloro-2-piridilóxi acetato,

15 2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 3,6-dicloro-o-anisato,

2,3-diidróxi-1-propil 3,6-dicloro-o-anisato,

2,2-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 6-dicloropiridina-2-carboxilato,

20 2,3-diidróxi-1-propil,6-dicloropiridina-2-carboxilato,

2,2,-di(hidróxi metil)-3-hidróxi-1-propil 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acetato e

2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,5-dicloro-6-flúor-2-piridilóxi acetato

25 2,3-diidróxi-1-propil 4-amino-3,6-dicloro-2-piridinecarboxilato.

35. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 ou 27,
30 caracterizada pelo fato de que a composição compreende pelo

menos um composto da fórmula I em forma de partículas sólidas.

36. Composição, de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que o composto da fórmula I em forma sólida foi submetido à redução de tamanho de partícula.

37. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 ou 36, caracterizada por estar em uma forma sólida selecionada do grupo que consiste em um pó, suspensão, como concentrado de suspensão, pepita e formulação de grânulo solúvel em água.

38. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 35, 36 ou 37, caracterizada por compreender uma formulação contendo sólidos, selecionada do grupo que consiste em (cujas quantidades são expressas em uma base de peso):

(i) concentrados de suspensão aquosa que compreendem de 5 a 70% em peso dos compostos da fórmula I, a partir de 2 a 15% de tensoativo;

(ii) pós umectáveis que compreendem de 5 a 90% dos compostos da fórmula I, de 2 a 20% de tensoativo e de 8 a 88% de veículo ou diluente sólido;

(iii) grânulos que podem ser dispersos em água que compreendem 1 a 90% dos compostos da fórmula I, 1 a 15% de tensoativo e de 5 a 95% de diluente sólido, e

(iv) pós solúveis em água ou dispersáveis em água que compreendem 5 a 90% de compostos da fórmula I, 2 a 30% de tensoativo e 0 a 88% de diluente sólido;

39. Composição, de acordo com a reivindicação 35, caracterizada por ser preparada por um processo

compreendendo triturar o composto sólido da fórmula I para reduzir o tamanho de partícula de modo que pelo menos 90% em peso do composto da fórmula I sejam não maiores do que 1000 microns preferivelmente não maior do que 500 microns e
5 mais preferivelmente pelo menos 90% em peso da composição é de tamanho de partícula não maior do que 200 microns.

40. Processo para preparar uma composição de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24,
10 25, 26 ou 27, caracterizado por compreender fornecer o éster da fórmula I em forma sólida, triturar o sólido para formar um herbicida em partículas, sólido; e opcionalmente formular o sólido em partículas com um ou mais selecionados entre veículos, adjuvantes e cargas.

15 41. Processo, de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o composto da fórmula I é triturado na presença de outros materiais que podem ser líquidos ou sólidos.

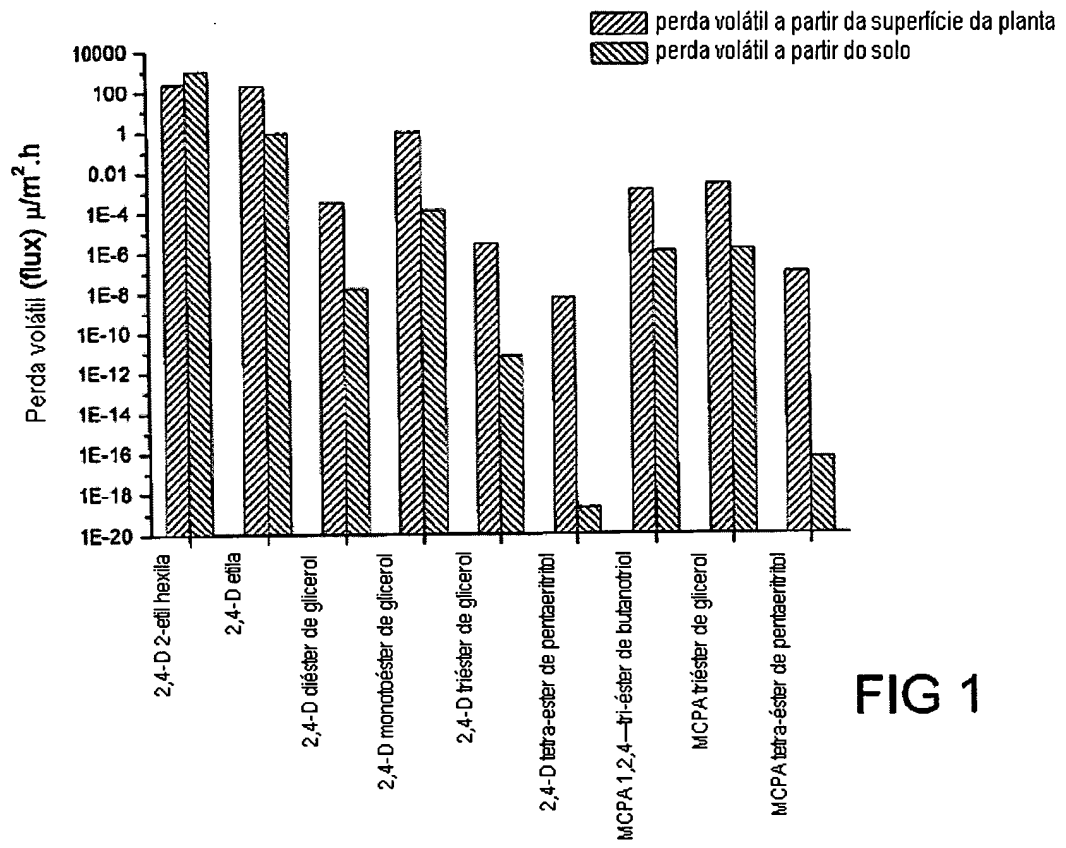


FIG 1

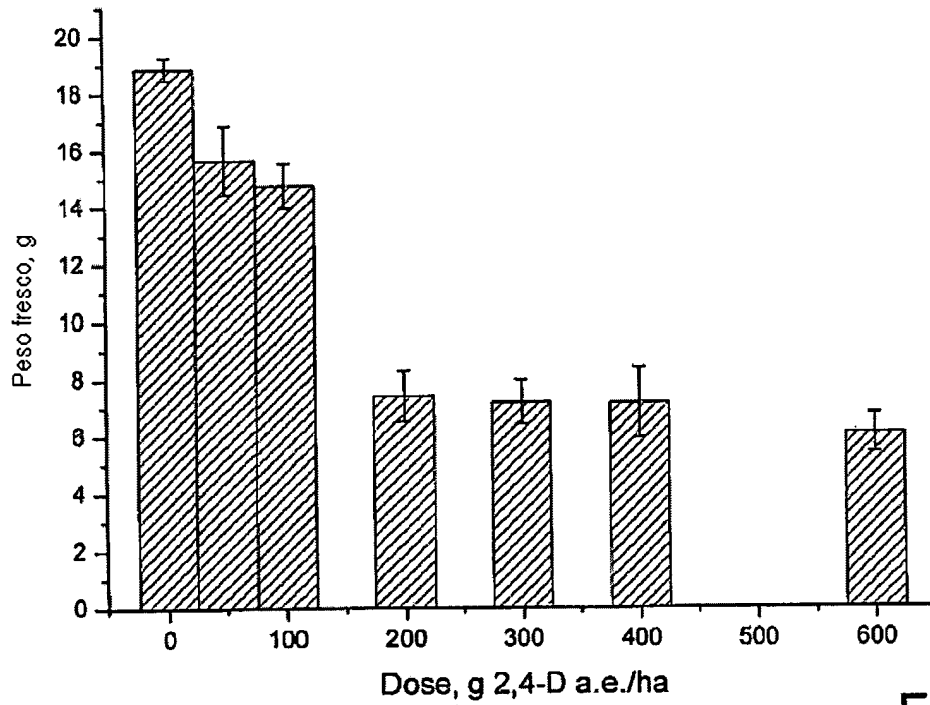


FIG 2

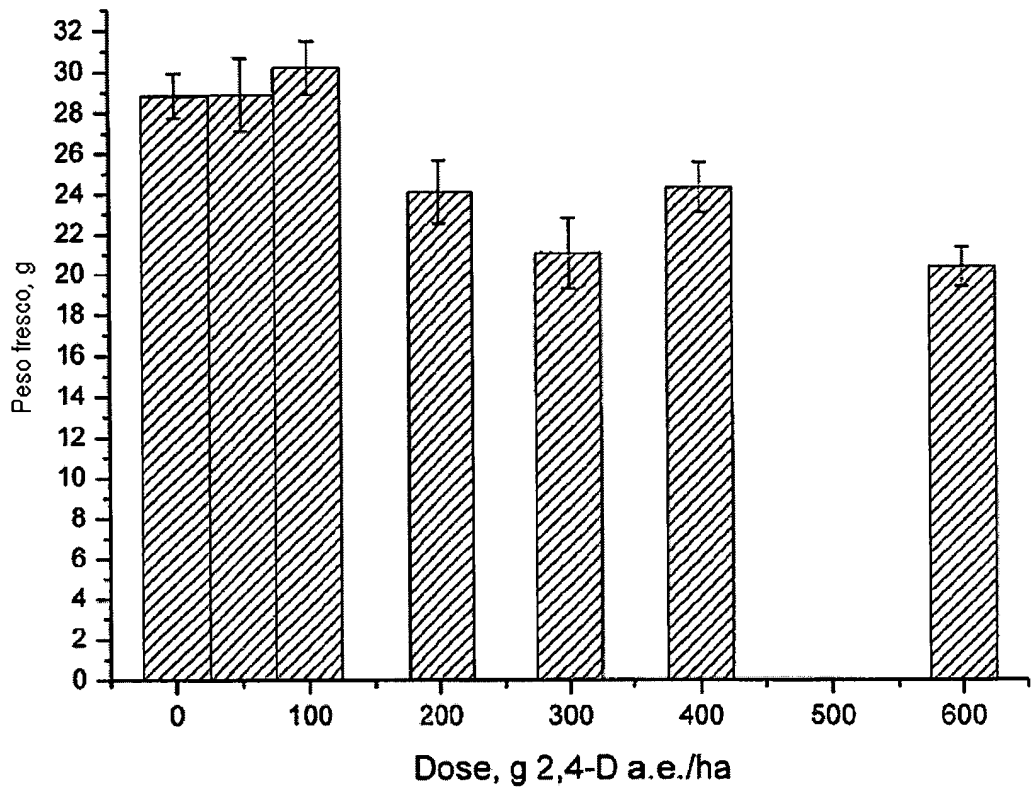


FIG 3

DERIVADOS DE ÉSTER GLICERÍDEOS DE COMPOSTOS HERBICIDAS E
COMPOSIÇÕES DOS MESMOS

Um composto e composição herbicida compreendendo pelo menos um composto da fórmula I onde R é
5 independentemente selecionado entre hidrogênio, e o grupo $(CH_2)_mOR^4$; m, q, t, e v são individualmente zero ou um; R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, alquila inferior (preferivelmente alquila C_1 a C_4) e acila inferior
10 (preferivelmente acila C_2 a C_4) e o grupo da fórmula II em que o composto da fórmula I compreende pelo menos um grupo R^1 , R^2 , R^3 e R^4 que é da fórmula II onde A é N ou CH; X é selecionado do grupo que consiste em cloro, amino, metila e metóxi; X^1 é selecionado a partir do grupo que consiste em
15 hidrogênio, cloro e metila; X^2 é hidrogênio ou cloro; R^5 é selecionado a partir de hidrogênio e metila; Y é oxigênio ou uma ligação; e n é a partir de 0 a 3.