



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

(11) BR 112015029271-2 B1



(22) Data do Depósito: 21/05/2014

(45) Data de Concessão: 20/10/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO PESTICIDA, PACOTE DE COMBINAÇÃO, UTILIZAÇÃO, MÉTODO DE AUMENTO DA EFICÁCIA E REDUÇÃO DA FITOTOXICIDADE DE COMPOSTOS DE ÁCIDO TETRÂMICO ATIVOS EM TERMOS PESTICIDAS, MÉTODO NÃO TERAPÉUTICO PARA COMBATER E CONTROLAR PRAGAS

(51) Int.Cl.: A01N 25/32; A01N 47/06; A01N 43/90.

(30) Prioridade Unionista: 23/05/2013 EP 13168923.4.

(73) Titular(es): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.

(72) Inventor(es): CHRISTIAN POPP; ANKE BUCHHOLZ; FABIENNE HATT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014060410 de 21/05/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/187847 de 27/11/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/11/2015

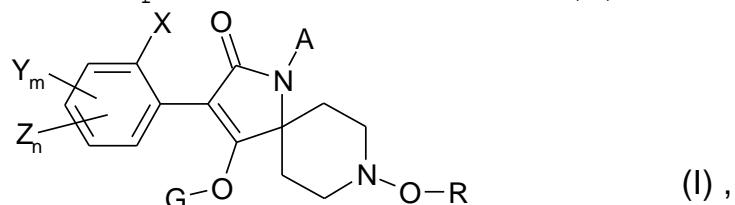
(57) Resumo: FORMULAÇÕES DE MISTURA EM TANQUE A invenção se relaciona com o uso de aditivos na preparação de misturas de pulverização de composições de proteção de culturas, em particular como aditivos para misturas em tanque de pesticidas específicos de acordo com a fórmula (I), misturas de pesticidas e composições de proteção de culturas compreendendo estes pesticidas. (I).

"COMPOSIÇÃO PESTICIDA, PACOTE DE COMBINAÇÃO, UTILIZAÇÃO, MÉTODO DE AUMENTO DA EFICÁCIA E REDUÇÃO DA FITOTOXICIDADE DE COMPOSTOS DE ÁCIDO TETRÂMICO ATIVOS EM TERMOS PESTICIDAS, MÉTODO NÃO TERAPÊUTICO PARA COMBATER E CONTROLAR PRAGAS"

Antecedentes da invenção

[001] A invenção se relaciona com o uso de aditivos na preparação de misturas de pulverização de composições de proteção de culturas, em particular como aditivos para misturas em tanque de pesticidas de ácido tetrâmico específicos de acordo com a fórmula (I).

[002] Os pesticidas de ácido tetrâmico aqui referidos são os pesticidas de fórmula (I)



em que

X, Y e Z, independentemente entre si, são C₁₋₄alquila, C₃₋₆cicloalquila, C₁₋₄haloalquila, C₁₋₄alcoxi, halogêneo, fenila ou fenila substituída com C₁₋₄alquila, C₁₋₄haloalquila, halogêneo ou ciano;

m e n, independentemente um do outro, são 0, 1, 2 ou 3 e m+n é 0, 1, 2 ou 3;

G é hidrogênio, um metal, amônio, sulfônio ou um grupo de latenciação;

R é hidrogênio, C₁₋₆alquila, C₁₋₆haloalquila, C₁₋₆cianoalquila, benzila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alcoxi(C₁₋₄)alquila ou um grupo selecionado de G; e

A é hidrogênio, C₁₋₆alquila, C₁₋₆haloalquila, C₃₋₆cicloalquila, C₃₋₆cicloalquila(C₁₋₄)alquila, ou C₃₋₆cicloalquila(C₁₋₄)alquila em que na fração cicloalquila um grupo metileno é substituído por O, S ou NR₀, onde R₀ é C₁₋₆alquila ou C₁₋₆alcoxi, ou A é C₂₋₆alquenila, C₂₋₆haloalquenila, C₃₋₆alquinila, C₁₋₆cianoalquila, benzila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alcoxi(C₁₋₄)alquila, oxetanila, tetraidrofuranila, tetraidropiranila, C₁₋₆alquilcarbonila, C₁₋₆alcoxcarbonila, C₃₋₆cicloalquilcarbonila, N-di(C₁₋₆alquil)carbamoila, benzoila, C₁₋₆alquilsulfonila, fenilsulfonila, C₁₋₄alquiltio(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alquilsulfinil(C₁₋₄)alquila ou C₁₋₄alquilsulfonil(C₁₋₄)alquila;

Ou A é O-A¹ onde A¹ é selecionado de um de A, como definido acima, ou furanil-(C₁₋₄)alquila, tetraidrotiofuranila, tetraidro-tiopiranila ou 1-(C₁₋₄)alcoxi-piperidin-4-ila ou um seu sal agroquimicamente aceitável ou N-óxido.

[003] Os compostos de fórmula (I) acima possuem propriedades inseticidas. Estes compostos têm um modo de ação sistêmico. Eles penetram na cutícula da folha e entram no sistema vascular da planta, movendo-se para cima e para baixo através da floema e xilema para novos tecidos de brotos, folhas e raízes. Esta "sistemicidade de 2 vias" resulta no controle eficaz de pragas ocultas em partes de plantas acima e abaixo do solo e no novo crescimento. Os insetos ingerem o ingrediente ativo quando se alimentam da planta. A eficácia dos compostos de acordo com a fórmula (I), ou seja, captação aumentada, pode ser aumentada ao

formular o ingrediente ativo em uma composição adequada para aplicação em culturas.

[004] Um tipo de formulação muitas vezes usada para ingredientes ativos agroquímicos são concentrados de suspensão. Formulações de concentrado de suspensão são suspensões estáveis de pesticida(s) sólido(s) em um fluido normalmente destinado a diluição antes de uso. Idealmente, a suspensão deve ser estável (ou seja, não deve assentar). As formulações de concentrado de suspensão são geralmente diluídas com água antes de pulverização normal por meio de bocais de pulverizadores. Outros tipos comuns de formulações incluem pós solúveis (SP), grânulos solúveis em água (SG), grânulos dispersíveis em água (WG), pós molháveis (WP), concentrados emulsificáveis (EC) e concentrados dispersíveis (DC), emulsão em água (EW), dispersão em óleo (OD) ou líquido solúvel (SL). Para além da ou das substâncias ativas (ou também chamadas ingrediente(s) ativo(s)), também podem estar presentes na formulação outros auxiliares como tensioativos, emulsificantes, dispersantes, agentes umectantes, anticongelantes, agentes antiespuma, biocidas, solventes, estabilizadores, antimicrobianos, pigmentos, tampões, substâncias tensioativas, etc.; tais substâncias são conhecidas pelos entendidos na técnica de formulação.

[005] Na proteção de culturas são usados normalmente aditivos, também chamados adjuvantes ou penetrantes, para melhorar a eficácia de ingredientes ativos da composições de proteção de culturas. Os adjuvantes são capazes de penetrar a camada de cera das folhas da planta, permitindo assim um

maior acesso dos ingredientes ativos sistêmicos às células epidérmicas da planta.

[006] Estes são adicionados à mistura de pulverização aquosa pouco antes de pulverizar separadamente à composição de proteção de culturas (adjuvantes de mistura em tanque) ou são incorporados diretamente no concentrado de composição de proteção de culturas juntamente com outros auxiliares (uma formulação integrada).

[007] Os adjuvantes de mistura em tanque são adicionados à água no mesmo tanque separadamente do ingrediente ativo formulado e são distribuídos dentro de toda a mistura de pulverização por agitação. Os adjuvantes de mistura de tanque podem ser adicionados a água antes ou depois do ingrediente ativo formulado.

[008] Muitos diferentes tipos de adjuvantes de mistura de tanque são conhecidos dos entendidos na técnica de formulações agroquímicas, por exemplo óleos minerais, óleos vegetais, óleos vegetais transesterificados, polisiloxanos, tensioativos orgânicos não iônicos, tensioativos iônicos, agentes tamponantes (ou acidificantes), ou polímeros como Nufilm 17, que é um polímero formando uma película emulsificável baseado em Pinoleno natural ou outros polímeros, baseado em Terpenos.

[009] Contudo, a formulação de compostos de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) envolve mais desafios do que apenas a simples melhoria da sua eficácia com adjuvantes. Uma sobredosagem de compostos de ácido tetrâmico (química ACCase) poderia levar a reações fitotóxicas em espécies de plantas sensíveis. É bem conhecido que existem

diferentes isoformas de carboxilase de acetil-CoA em plantas superiores. A estrutura completamente diferente de isoformas ACCase em plantas do tipo Gramineae e dicotiledôneas pode por exemplo explicar diferentes sensibilidades em relação a compostos de ácido tetrâmico (por exemplo, herbicidas ACCase) (ver Konishi et al. (1996) *Plant Cell Physiol.* 37, 117-122 e Schulte et al. (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 94, 3456-3470). Mas também podem existir, em culturas de dicotiledôneas, diferentes sensibilidades em famílias de plantas (por exemplo, Brassicaceae; ver Price et al. (2003) *Biochem. J.* 375, 415-423).

[010] Contudo, normalmente ao aplicar aditivos de mistura em tanque conhecidos (também aqui referidos como adjuvantes de mistura em tanque ou adjuvantes de mistura de tanque) para reduzir a fitotoxicidade, a eficácia do composto de ácido tetrâmico é normalmente comprometida. Ao aplicar aditivos de mistura de tanque que são conhecidos por aumentar a eficácia, é sabido que a fitotoxicidade é normalmente positivamente correlacionada, ou seja, quanto maior a eficácia, maior o risco de fitotoxicidade e vice-versa. Quanto menor a eficácia, menor o risco de fitotoxicidade.

[011] Assim, o problema técnico a ser resolvido é descobrir um adjuvante de mistura de tanque adequado que irá reduzir qualquer potencial fitotoxicidade do ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) para um nível aceitável, ao mesmo tempo que pelo menos mantém, se não maximizar, a eficácia do ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I).

[012] A solução para este problema não foi óbvio, uma vez que a maioria dos adjuvantes que aumentam a eficácia

geralmente também causaria um aumento na fitotoxicidade inerente do composto. Além disso, a mistura em tanque dos compostos de fórmula (I) e dos adjuvantes de mistura em tanque selecionados devem assegurar que os compostos de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) estão predominantemente na sua forma ceto-enol quando pulverizados no campo.

[013] Foi descoberto, surpreendentemente, que adjuvantes de polisiloxano são muito adequados como adjuvantes de mistura de tanque para os compostos de ácido tetrâmico de acordo com a invenção. De forma surpreendente, estes adjuvantes de polisiloxano resolvem dois grandes problemas dos ácidos tetrâmicos acima mencionados, ou seja, fitotoxicidade aceitável e eficácia máxima. Outros adjuvantes conhecidos dos técnicos da área não conseguiram resolver os dois problemas de forma adequada.

[014] É conhecido o uso destes tensioativos de polisiloxano de espalhamento, como, por exemplo, BREAK-THRU® S-240 ou BREAK-THRU® S-233, da Evonik GmbH, em combinação com um pesticida usado como uma melhoria na captação de pesticida pela planta e geralmente para um aumento na sua eficiência ou eficácia. A Patente U.S. No. 6,734,141 descreve que especialmente uma baixa tensão de superfície, e não necessariamente o espalhamento, é responsável por este aumento de eficácia. Contudo, nunca houve uma indicação que composições como Break-Thru permitem a redução de fitotoxicidade de compostos de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I).

[015] Os não peritos assumirão talvez que todos os agentes umectantes ou tensídeos comerciais (por exemplo, em

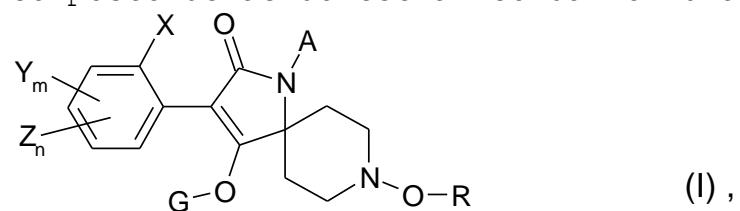
utilizações cosméticas ou como componente de composições de limpeza caseiras) promoverão a eficácia de pesticidas. Isto é errado e foi demonstrado em várias publicações, por exemplo em Pesticide Formulation and Adjuvant Technology, editado por Chester L. Foy e David W. Pritchard. CRC Press LLC, 1996, páginas 323-349).

[016] É por isso ainda surpreendente e não aparente que as substâncias da presente invenção possam reduzir a fitotoxicidade dos pesticidas de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I), ao mesmo tempo que mantêm e mesmo melhoram a eficácia dos ingredientes ativos. Dentro do contexto da invenção, foram testados vários adjuvantes; destes, surpreendentemente, especificamente apenas os polisiloxanos demonstraram ser adequados.

[017] Dois outros adjuvantes surpreendentemente bons para esta classe de químicos foram Geropon® DOS-PG e Trend® 90. Inesperadamente, estes também reduziram a fitotoxicidade, ao mesmo tempo que providenciaram eficácia aumentada dos compostos de ácido tetrâmico de fórmula (I).

Sumário da Invenção

[018] A invenção é assim uma composição compreendendo um composto de ácido tetrâmico da fórmula (I)



em que

X, Y e Z, independentemente entre si, são C₁₋₄alquila, C₃-cicloalquila, C₁₋₄haloalquila, C₁₋₄alcoxi, halogêneo, fenila

ou fenila substituída com C₁₋₄alquila, C₁₋₄haloalquila, halogêneo ou ciano;

m e n, independentemente um do outro, são 0, 1, 2 ou 3 e m+n é 0, 1, 2 ou 3;

G é hidrogênio, um metal, amônio, sulfônio ou um grupo de latenciação;

R é hidrogênio, C₁₋₆alquila, C₁₋₆haloalquila, C₁₋₆cianoalquila, benzila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alcoxi(C₁₋₄)alquila ou um grupo selecionado de G; e

A é hidrogênio, C₁₋₆alquila, C₁₋₆haloalquila, C₃₋₆cicloalquila, C₃₋₆cicloalquila(C₁₋₄)alquila, ou C₃₋₆cicloalquila(C₁₋₄)alquila em que na fração cicloalquila um grupo metileno é substituído por O, S ou NR₀, onde R₀ é C₁₋₆alquila ou C₁₋₆alcoxi, ou A é C₂₋₆alquenila, C₂₋₆haloalquenila, C₃₋₆alquinila, C₁₋₆cianoalquila, benzila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alcoxi(C₁₋₄)alquila, oxetanila, tetraidrofuranila, tetraidropiranila, C₁₋₆alquilcarbonila, C₁₋₆alcoxcarbonila, C₃₋₆cicloalquilcarbonila, N-di(C₁₋₆alquil)carbamoila, benzoila, C₁₋₆alquilsulfonila, fenilsulfonila, C₁₋₄alquiltio(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alquilsulfinil(C₁₋₄)alquila ou C₁₋₄alquilsulfonil(C₁₋₄)alquila;

Ou A é O-A¹ onde A¹ é selecionado de um de A, como definido acima, ou furanil-(C₁₋₄)alquila, tetraidro-tiofuranila, tetraidro-tiopiranila ou 1-(C₁₋₄)alcoxi-piperidin-4-ila; ou um seu sal agroquimicamente aceitável ou N-óxido de fórmula (I);

e um adjuvante de mistura de tanque selecionado de um ou mais polisiloxanos, Geropon® e Trend®90. De preferência, o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais

polisiloxanos. Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de um ou mais dos seguintes produtos comercialmente disponíveis:

- BREAK-THRU® S-240 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S-233 da Evonik GmbH (também conhecido como Complement Super® ou Etalfix Pro ®)
- BREAK-THRU® OE441 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE444 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE440 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S200 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S243 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S278 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S279 da Evonik GmbH
- Advance® da Evonik GmbH
- Union® da Evonik GmbH
- Silwet® L77 da Moventis Performance Material
- Silwet® 408 da Moventis Performance Material
- Silwet® 806 da Moventis Performance Material
- Silwet® 625 da Moventis Performance Material
- Silwet® ECO da Moventis Performance Material
- Silwet® 618 da Moventis Performance Material
- Silwet® 719 da Moventis Performance Material
- Silwet® 7500 da Moventis Performance Material
- Silwet® 560 da Moventis Performance Material
- Silwet® 641 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS312 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS429 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS508 da Moventis Performance Material
- Silwet® HAS604 da Moventis Performance Material

- Silwet® 7280 da Moventis Performance Material
- AgroSpred® 730 da Moventis Performance Material
- Sylgard® 309 da Dow AgroScience
- Q2-5211 da Dow AgroScience

[019] A invenção também abrange um pacote de combinação compreendendo uma combinação de um composto de acordo com a fórmula (I) e um adjuvante de mistura em tanque selecionado de um ou mais polisiloxanos em que um primeiro contentor contém o composto de acordo com a fórmula (I) e um segundo contentor contém o adjuvante selecionado de um ou mais polisiloxanos, Geropon® DOS-PG e Trend®90. De preferência, o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais polisiloxanos. Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de um ou mais dos produtos comercialmente disponíveis acima mencionados.

[020] Além disso, a invenção abrange o uso de um polisiloxano, Geropon® DOS-PG ou Trend®90 como um adjuvante de mistura em tanque para uma composição pesticida compreendendo um composto de ácido tetrâmico da fórmula (I). De preferência, o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais polisiloxanos. Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de um ou mais dos produtos comercialmente disponíveis acima mencionados.

[021] Além disso, a invenção abrange um método de aumentar a eficácia e reduzir a fitotoxicidade de compostos de ácido tetrâmico ativos em termos pesticidas de acordo com a fórmula (I), adicionando um adjuvante de mistura em tanque selecionado de um ou mais polisiloxanos, Geropon® DOS-PG e

Trend®90, aos compostos de ácido tetrâmico antes de aplicar os compostos ativos em termos pesticidas às culturas. De preferência, o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais polisiloxanos. Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de um ou mais dos produtos comercialmente disponíveis acima mencionados.

[022] Um método para combater e controlar pragas que compreende aplicar em uma praga, em um local de uma praga, ou em uma planta suscetível de ataque por uma praga, uma composição de acordo com a invenção.

[023] Um método de combater e controlar pragas que compreende as seguintes etapas:

- a) Obter um adjuvante de polisiloxano, Geropon® DOS-PG ou Trend®90 e um composto de ácido tetrâmico formulado de acordo com a fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou reivindicação 2;
 - b) Misturar o composto de ácido tetrâmico formulado de acordo com a fórmula (I) com o adjuvante para preparar uma composição pesticida para aplicação em uma cultura;
 - c) Aplicar a composição resultante a uma praga, a um local de uma praga ou a uma planta suscetível de ser atacada por uma praga;
- em que, preferencialmente, o composto de ácido tetrâmico na etapa a é formulado como um concentrado de suspensão, concentrado de emulsão, pó molhável, grânulo dispersível em água, grânulo solúvel ou pó solúvel. De preferência, o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais polisiloxanos. Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos

podem ser selecionados de um ou mais dos produtos comercialmente disponíveis acima mencionados.

[024] Geropon® DOS-PG é aqui definido como dioctilsulfosuccinato de sódio.

[025] Trend®90 é aqui definido como álcool isodecílico etoxilado.

[026] Em todas as formas de realização da invenção, o composto de ácido tetrâmico de Fórmula (I) pode ser formulado como um concentrado de suspensão, concentrado de emulsão, pó molhável, dispersão de óleo, emulsão em água, líquido solúvel, grânulo dispersível em água, grânulo solúvel ou pó solúvel.

Descrição Detalhada da Invenção

Compostos da fórmula (I)

[027] Nos compostos da fórmula (I), cada fração alquila ou sozinha ou como parte de um grupo maior é uma cadeia linear ou ramificada e é, por exemplo, metila, etila, *n*-propila, *n*-butila, *iso*-propila, *sec*-butila, *iso*-butila, e *tert*-butila.

[028] Os grupos alcoxi têm, preferencialmente, um comprimento de cadeia preferencial de 1 a 4 átomos de carbono. Alcoxi é, por exemplo, metoxi, etoxi, propoxi, *iso*-propoxi, *n*-butoxi, *iso*-butoxi, *sec*-butoxi e *tert*-butoxi. Tais grupos podem ser parte de um grupo maior tal como alcoxialquila e alcoxialcoxialquila. Os grupos alcoxialquila têm preferencialmente um comprimento de cadeia de 1 a 4 átomos de carbono. Alcoxialquila é, por exemplo, metoximetila, metoxietila, etoximetila, etoxietila, *n*-propoximetila, *n*-propoxietila ou *iso*-propoximetila.

[029] O halogênio é geralmente flúor, cloro, bromo ou iodo. Isto se aplica também, correspondentemente, a halogênio em combinação com outros significados, tais como haloalquila ou haloalcoxi.

[030] Os grupos haloalquila e haloalcoxi têm preferencialmente um comprimento de cadeia de 1 a 4 átomos de carbono. Haloalquila é, por exemplo, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, clorometila, diclorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-fluoroetila, 2-cloroetila, pentafluoroetila, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetila, 2,2,3,3-tetrafluoroetila e 2,2,2-tricloroetila; de preferência triclorometila, difluoroclorometila, difluorometila, trifluorometila e diclorofluorometila. Haloalcoxi é, por exemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, pentafluoroetoxi, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetoxi, 2,2,3,3-tetrafluoroetoxi e 2,2,2-tricloroetoxi; preferencialmente triclorometoxi, difluoroclorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi e diclorofluorometoxi.

[031] Os grupos de latenciação G são selecionados para permitir sua remoção por um ou uma combinação de processos bioquímicos, químicos ou físicos para originar compostos da fórmula (I) onde G é hidrogênio antes da, durante a, ou após a aplicação à área ou plantas tratadas. Exemplos destes processos incluem clivagem enzimática, hidrólise química e fotólise. Compostos transportando tais grupos G podem oferecer certas vantagens, tais como penetração melhorada da

cutícula das plantas tratadas, tolerância aumentada das culturas, compatibilidade ou estabilidade melhorada em misturas formuladas contendo outros herbicidas, fitoprotetores herbicidas, reguladores do crescimento de plantas, fungicidas ou inseticidas, ou lixiviação reduzida em solos.

[032] Tais grupos de latenciação são conhecidos na técnica, por exemplo, de WO08/071405, WO09/074314, WO09/049851, WO10/063670 e WO10/066780. O grupo de latenciação G é preferencialmente selecionado a partir dos grupos C₁-C₈alquila, C₂-C₈haloalquila, C₁-C₈fenilalquila (em que a fenila pode, opcionalmente, ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₁-C₈heteroarilalquila (em que a heteroarila pode, opcionalmente, ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₈alquenila, C₃-C₈haloalquenila, C₃-C₈alquinila, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g ou CH₂-X^f-R^h em que X^a, X^b, X^c, X^d, X^e e X^f são de forma independente um do outro oxigênio ou enxofre;

[033] R^a é H, C₁-C₁₈alquila C₂-C₁₈alquenila, C₂-C₁₈alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, C₂-C₈dialquilaminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcoxiciC₁-C₅alquila, C₃-C₅alqueniloxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilC₁-C₅oxialquila, C₁-C₅alquiltioC₁-

C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminoxiC₁-
 C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alcoxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₂-
 C₈dialquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-
 C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, C₃-C₆trialquilsililC₁-
 C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode ser
 opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila,
 C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-
 C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou
 por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila
 pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-
 C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio,
 C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano,
 ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila
 ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-
 C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro,
 heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃ alquila, C₁-
 C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano
 ou nitro,
 [034] R^b é C₁-C₁₈alquila, C₃-C₁₈alquenila, C₃-C₁₈alquinila,
 C₂-C₁₀haloalquila C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₂-
 C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, C₂-
 C₈dialquilaminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alcoxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alqueniloxiC₁-C₅alquila, C₃-
 C₅alquiniloxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-
 C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-
 C₅alquila,

C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminoxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcoxcarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈dialquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, C₃-C₆trialquilsililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₃-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃ alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro,

[035] R^c e R^d são, cada um, de forma independente de cada outro hidrogênio, C₁-C₁₀alquila, C₃-C₁₀alquenila, C₃-C₁₀alquinila, C₂-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, C₂-C₈dialquilaminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilaC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcoxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alqueniloxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquiniloxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-

C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminoxíC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcoxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈dialquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-C₂-C₅alquilaminoalquila, C₃-C₆trialquilasililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquilatio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro, difenilamino ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi,

C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro ou C_3- C_7 cicloalquilamino, di- C_3-C_7 cicloalquilamino ou C_3- C_7 cicloalcoxi ou R^c e R^d se podem juntar para formar um anel com 3 a 7 membros, sendo que contém, opcionalmente, um heteroátomo selecionado a partir de O ou S,

[036] R^e é C_1-C_{10} alquila, C_2-C_{10} alquenila, C_2-C_{10} alquinila, C_1-C_{10} haloalquila, C_1-C_{10} cianoalquila, C_1-C_{10} nitroalquila, C_1-C_{10} aminoalquila, C_1-C_5 alquilamino C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilamino C_1-C_5 alquila, C_3-C_7 cicloalquila C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alcoxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alqueniloxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alquiniloxi C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquiltio C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilsulfiniti C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilsulfoniti C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 alquilidenoaminox iC_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilcarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alcoxycarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquila, aminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilaminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_5 alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquila, $N-C_1-C_5$ alquilcarbonil- $N-C_1-C_5$ alquilamino C_1-C_5 alquila, C_3-C_6 trialquilsilil C_1-C_5 alquila, fenil C_1-C_5 alquila (em que a fenila pode ser opcionalmente substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfiniti, C_1-C_3 alquilsulfoniti, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroaril C_1-C_5 alquila (em que a heteroarila pode ser opcionalmente substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquilatio, C_1-C_3 alquilsulfiniti, C_1-C_3 alquilsulfoniti, halogênio, ciano, ou por nitro), C_2-C_5 haloalquenila, C_3-C_8 cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-

C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, difenilamino ou difenilamino substituído por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro ou C_3-C_7 cicloalquilamino, di C_3-C_7 cicloalquilamino ou C_3-C_7 cicloalcoxi, C_1-C_{10} alcoxi, C_1-C_{10} haloalcoxi, C_1-C_5 alquilamino ou C_2-C_8 dialquilamino

[037] R^f e R^g são, cada um, de forma independente um do outro, C_1-C_{10} alquila, C_2-C_{10} alquenila, C_2-C_{10} alquinila, C_1-C_{10} alcoxi, C_1-C_{10} haloalquila, C_1-C_{10} cianoalquila, C_1-C_{10} nitroalquila, C_1-C_{10} aminoalquila, C_1-C_5 alquilamino C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilamino C_1-C_5 alquila, C_3-C_7 cicloalquil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alcoxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alqueniloxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alquiniloxi C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquiltio C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilsulfinil C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 alquilidenoaminox iC_1-C_5 alquila, C_5 alquilsulfonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilcarbonil C_1-C_5 alquila, C_5 alcoxcarbonil C_1-C_5 alquila, aminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilaminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil C_1-C_5 alquila,

C₅alquilarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-C₂-C₅alquilaminoalquila, C₃-C₆trialquilsililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode, opcionalmente, ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila (em que a heteroarila pode, opcionalmente, ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, difenilamino, ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, ou C₃-C₇cicloalquilamino, diC₃-C₇cicloalquilamino ou C₃-C₇cicloalcoxi, C₁-C₁₀haloalcoxi, C₁-C₅alquilamino ou C₂-C₈dialquilamino, benziloxi ou fenoxi, em que os grupos benzila e fenila podem, por sua vez, ser substituídos por

C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, halogênio, ciano ou nitro, e

[038] R^h é C_1-C_{10} alquila, C_3-C_{10} alquenila, C_3-C_{10} alquinila, C_1-C_{10} haloalquila, C_1-C_{10} cianoalquila, C_1-C_{10} nitroalquila, C_2-C_{10} aminoalquila, C_1-C_5 alquilamino C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilamino C_1-C_5 alquila, C_3-C_7 cicloalquila C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alcoxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alqueniloxi C_1-C_5 alquila, C_3-C_5 alquiniloxi C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquiltio C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilsulfinil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilsulfonil C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 alquilidenoaminox C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilcarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alcoxicarbonil C_1-C_5 alquila, C_5 alquila, aminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil C_1-C_5 alquila, C_1-C_5 alquilcarbonilamino C_1-C_5 alquila, $N-C_1-C_5$ alquilcarbonil- $N-C_1-C_5$ alquilamino C_1-C_5 alquila, C_3-C_6 trialquilsilil C_1-C_5 alquila, fenil C_1-C_5 alquila (em que a fenila pode ser opcionalmente substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinila, C_1-C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroaril C_1-C_5 alquila (em que a heteroarila pode ser opcionalmente substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinila, C_1-C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), fenoxic C_1-C_5 alquila (em que a fenila pode ser opcionalmente substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinila, C_1-C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroariloxi C_1-C_5 alquila (em que a heteroarila

pode ser opcionalmente substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃ alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio ou por nitro, ou heteroarila, ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcoxi, C₁-C₃haloalcoxi, halogênio, ciano ou por nitro.

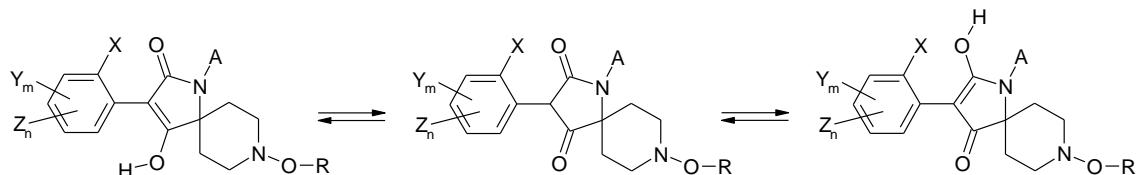
[039] Em particular, o grupo de latenciação G é um grupo -C(X^a)-R^a ou -C(X^b)-X^c-R^b, e os significados de X^a, R^a, X^b, X^c e R^b são conforme definidos acima.

[040] Em uma modalidade, o grupo de latenciação G é selecionado do grupo -C(=O)-R^a e -C(=O)-O-R^b; em que R^a é selecionado de hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, C₂-C₁₂alquenila, C₂-C₁₂alquinila, C₁-C₁₀haloalquila e R^b é selecionado de C₁-C₁₂alquila, C₂-C₁₂alquenila, C₂-C₁₂alquinila e C₁-C₁₀haloalquila. Em particular, R^a e R^b são selecionados do grupo consistindo em metila, etila, n-propila, *iso*-propila, n-butila, *iso*-butila, sec-butila, tert-butila, etenila e propenila, p.ex. 2-propen-1-ila.

[041] É preferencial que G seja hidrogênio, um metal, preferencialmente um metal alcalino ou metal alcalinoterroso, ou um grupo amônio ou sulfônio, onde hidrogênio é especialmente preferencial.

[042] Dependendo da natureza dos substituintes, os compostos da fórmula (I) podem existir em diferentes formas isoméricas. Quando G é hidrogênio, por exemplo, os compostos

da fórmula (I) podem existir em diferentes formas tautoméricas:



[043] Esta invenção abrange todos os isômeros e tautômeros e suas misturas em todas as proporções. Igualmente, quando os substituintes contêm ligações duplas, podem existir isômeros *cis* e *trans*. Estes isômeros estão, também, dentro do escopo dos compostos reivindicados da fórmula (I).

[044] A invenção se relaciona também com os sais agricolarmente aceitáveis que os compostos da fórmula (I) são capazes de formar com bases de metais de transição, metais alcalinos e metais alcalinoterrosos, aminas, bases de amônio quaternário ou bases de sulfônio terciário.

[045] Entre os formadores de sais de metais de transição, metais alcalinos e metais alcalinoterrosos, deve ser feita menção especial aos hidróxidos de cobre, ferro, lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio, e preferencialmente os hidróxidos, bicarbonatos e carbonatos de sódio e potássio.

[046] Exemplos de aminas adequadas para formação de sais de amônio incluem amônia bem como C₁-C₁₈alquilaminas, C₁-C₄hidroxialquilaminas e C₂-C₄alcoxialquilaminas primárias, secundárias e terciárias, por exemplo, metilamina, etilamina, *n*-propilamina, *i*-propilamina, os quatro isômeros de butilamina, *n*-amilamina, *i*-amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina,

octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina,
 metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina,
 metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina,
 etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina,
 dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*i*-
 propilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-*i*-
 amilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina,
 etanolamina, *n*-propanolamina, *i*-propanolamina, *N,N*-
 dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina,
 alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-
 dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-
 enilamina, propilenodiamina, trimetilamina, trietylamina,
 tri-*n*-propilamina, tri-*i*-propilamina, tri-*n*-butilamina,
 tri-*i*-butilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina,
 metoxietilamina e etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por
 exemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina,
 piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina e azepina;
 arilaminas primárias, por exemplo, anilinas, metoxianilinas,
 etoxianilinas, *o*-, *m*- e *p*-toluidinas, fenilenodiaminas,
 benzidinas, naftilaminas e *o*-, *m*- e *p*-cloroanilinas; mas
 especialmente trietylamina, *i*-propilamina e di-*i*-
 propilamina.

[047] Bases de amônio quaternário adequadas preferenciais para formação de sais correspondem, por exemplo, à fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, em que R_a , R_b , R_c e R_d são cada um independentemente dos outros hidrogênio ou C₁-C₄alquila. Bases de tetra-alquilamônio adequadas adicionais com outros ânions podem ser obtidas, por exemplo, por reações de troca aniônica.

[048] Bases de sulfônio terciário adequadas preferenciais para formação de sais correspondem, por exemplo, à fórmula $[SReRfRg]OH$, em que Re , Rf e Rg são cada um independentemente dos outros C₁-C₄ alquila. Hidróxido de trimetilsulfônio é especialmente preferencial. Bases de sulfônio adequadas podem ser obtidas a partir da reação de tioéteres, em particular dialquilsulfetos, com alquilhaletos, seguida por conversão em uma base adequada, por exemplo um hidróxido, por reações de troca aniônica.

[049] Os compostos da invenção podem ser preparados por uma variedade de métodos como descrito em detalhe, por exemplo, em WO09/049851, WO10/063670 e WO10/066780.

[050] Deve ser entendido que, naqueles compostos da fórmula (I) onde G é um metal, amônio ou sulfônio como mencionado acima e como tal representa um cátion, a carga negativa correspondente está largamente deslocalizada ao longo da unidade O-C=C-C=O.

[051] Os compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção incluem também os hidratos que podem ser formados durante a formação dos sais.

[052] Preferencialmente, nos compostos da fórmula (I), o substituinte R é hidrogênio, C₁₋₄alquila, C₁₋₄haloalquila, em particular metila, etila, *iso*-propila, *n*-propila, *tert*-butila, *sec*-butila, *iso*-butila, ou *n*-butila.

[053] Preferencialmente, X, Y e Z são selecionados, independentemente uns dos outros, de C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcoxi ou halogênio, em particular metila, etila, *iso*-propila, *n*-propila, metoxi, flúor, bromo ou cloro, quando m+n é 1, 2 ou 3, em particular, quando m+n é 1 ou 2.

[054] Alternativamente, Y e Z, independentemente uns dos outros, denotam C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcoxi, halogênio, em particular metila, etila, *iso*-propila, *n*-propila, metoxi, flúor, cloro, bromo, quando m+n é 1, 2 ou 3, em particular, quando m+n é 1 ou 2.

[055] Em uma modalidade particular, no composto da fórmula (I), quando m é 1, Y está em uma posição *ortho* e X e Y são, cada um independentemente, selecionados do grupo consistindo de metila, etila, *iso*-propila e *n*-propila.

[056] Em outra forma de realização, preferencialmente combinada com a forma de realização prévia, em que, quando n é 1 no composto da fórmula (I), Z está na posição *para* e é selecionado do grupo consistindo em fluoro, bromo e cloro, metila, etila, *iso*-propila e *n*-propila. Preferencialmente, Z é metila, flúor, bromo e cloro. Mais preferencialmente, Z é cloro ou metila.

[057] Em outra forma de realização, em que, no composto da fórmula (I), m e n são cada um 1, Y está em uma posição *ortho* e X e Y são independentemente selecionados do grupo consistindo em metila e etila, e Z está na posição *para* e é selecionado do grupo consistindo em flúor, bromo e cloro. Preferencialmente, X e Y estão cada um em uma posição *ortho* e são metila e preferencialmente Z está em uma posição *para* e é cloro ou metila.

[058] Nos compostos da fórmula (I), o substituinte A é preferencialmente hidrogênio, C₁₋₄alquila, C₁₋₄haloalquila, C₂₋₄alquenila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alquila, C₁₋₄alcoxi(C₁₋₄)alcoxi(C₁₋₄)alquila, tetraidrofuranila, tetraidropiranila, em particular metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-

butila, *iso*-butila, *sec*-butila, e *tert*-butila, trifluorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-fluoroetila, alila, metoximetila, etoximetila, metoxietila, metoxipropila, metoxietoximetila, metoximetoxietila, tetraidrofuran-2-ila, tetraidropiran-2-ila, tetraidrofuran-3-ila, tetraidropiran-4-ila.

[059] Em uma forma de realização, A é preferencialmente hidrogênio.

[060] Em outra forma de realização, A é preferencialmente C₁₋₄alquila. Em uma forma de realização preferencial, A é selecionado do grupo consistindo em metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *iso*-butila, *sec*-butila, *tert*-butila, metoximetila, etoximetila e metoxietila.

[061] Ainda em outra forma de realização, A é preferencialmente selecionado do grupo O-A¹, em que A¹ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *iso*-butila, *tert*-butila, metoximetila, etoximetila, metoxietila, metoxipropila, tetraidrofuran-2-ila, tetraidropiran-2-ila, tetraidrofuran-3-ila e tetraidropiran-4-ila. Preferencialmente, quando A é O-A¹, A¹ é hidrogênio, metila, etila, metoximetila, e tetraidrofuran-2-ila. Ainda mais preferencialmente, quando A é O-A¹, A¹ é metila ou etila. O mais preferencialmente, quando A é O-A¹, A¹ é metila.

[062] Em outro grupo preferencial de compostos da fórmula (I), R é um de hidrogênio, metila, etila ou trifluoroetila, trifluorometila, X é metila, etila ou metoxi, Y e Z, independentemente entre si, são metila, etila,

metoxi, fluoro, cloro ou bromo, G é hidrogênio ou -
(C=O)OCH₂CH₃ e A tem os significados que lhe foram atribuídos
acima.

[063] Em um grupo particularmente preferencial de compostos da fórmula (I), R é metila ou etila, X é metila, etila, metoxi, fluoro, bromo ou cloro, Y e Z, independentemente entre si, são metila, etila, metoxi, fluoro, cloro, ou bromo, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃ e A tem os significados que lhe foram atribuídos acima.

[064] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), R é metila ou etila, X é metila, etila, metoxi, fluoro, bromo ou cloro, Y e Z, independentemente entre si, são metila, etila, metoxi, fluoro, cloro, bromo, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃ e A é hidrogênio, metila, etila, isopropila, trifluorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-fluoroetila, tetraidrofuran-2-ilmetila, tetraidropiran-2-ilmetila, tetraidropiran-3-ilmetila, tetraidropiran-4-ilmetila, alila, metoximetila, etoximetila, metoxietila, metoxipropila, metoxietoximetila, metoximetoxietiltetraidrofuran-2-ila, tetraidropiran-2-ila, tetraidrofuran-3-ila ou tetraidropiran-4-ila.

[065] Em outro grupo preferencial de compostos da fórmula (I), R é metila, X é metila ou metoxi, Y e Z, independentemente entre si, são metila, etila, metoxi, cloro ou bromo, G é hidrogênio, metoxicarbonila ou propeniloxicarbonila ou -(C=O)OCH₂CH₃, e A é hidrogênio, metila, etila, metoxi, etoxi, metoximetila, tetraidrofuran-2-ila ou tetraidrofuran-3-ila.

[066] Em outro grupo preferencial de compostos da fórmula (I), R é metila, X é metila ou metoxi, Y e Z, independentemente entre si, são metila, etila, metoxi, cloro ou bromo, m é 1, n é 1, G é hidrogênio, metoxicarbonila ou propeniloxicarbonila ou -(C=O)OCH₂CH₃, e A é hidrogênio, metila, etila, metoximetila, tetraidrofuran-2-ila ou tetraidrofuran-3-ila.

[067] Em outro grupo preferencial de compostos da fórmula (I), A é hidrogênio ou C₁₋₄alquila ou C₁₋₄alcoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição orto e é metila, Z está na posição para e é metila, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[068] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é hidrogênio, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição orto e é metila, Z está na posição para e é metila, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[069] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é metila, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição orto e é metila, Z está na posição para e é metila, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[070] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é metoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição orto e é metila, Z está na posição para e é metila, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[071] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é etoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição orto e é metila, Z está na posição para e é metila, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[072] Em outro grupo preferencial de compostos da fórmula (I), A é hidrogênio ou C₁₋₄alquila ou C₁₋₄alcoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

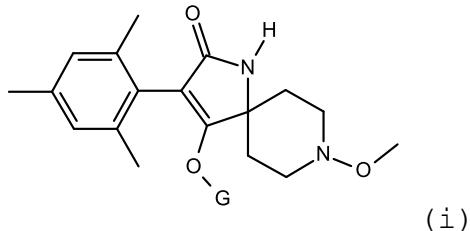
[073] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é hidrogênio, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

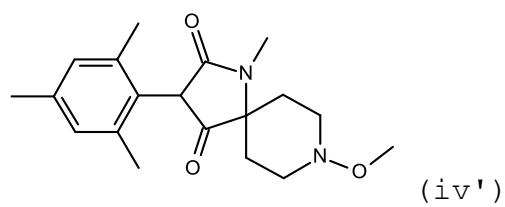
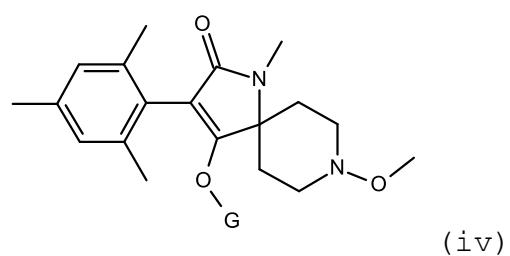
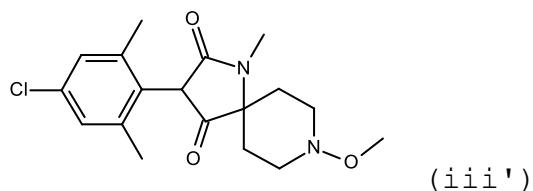
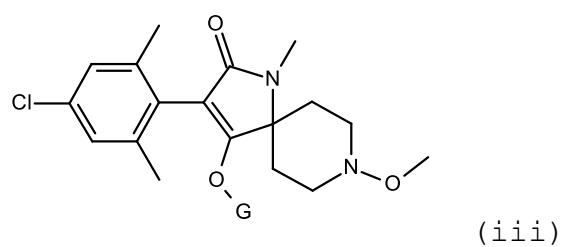
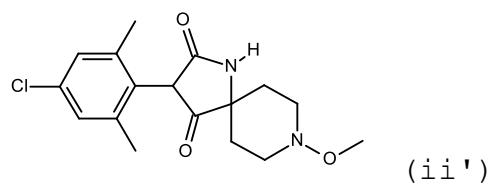
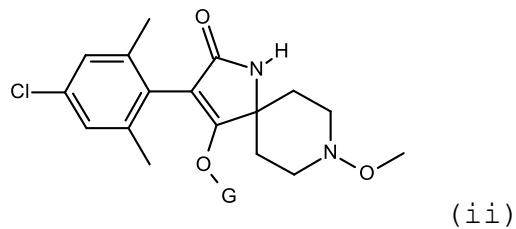
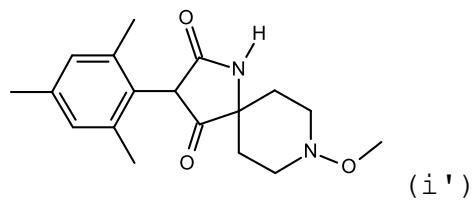
[074] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é metila, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

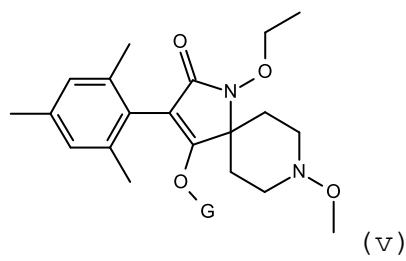
[075] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é metoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

[076] Em um grupo mais preferencial de compostos da fórmula (I), A é etoxi, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é hidrogênio ou -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila.

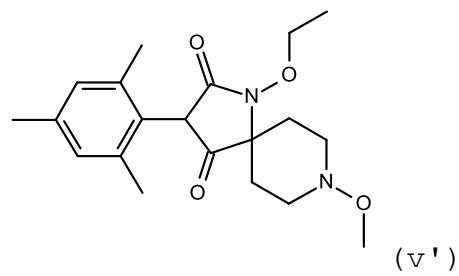
[077] Preferencialmente, os compostos da fórmula (I) são selecionados de:



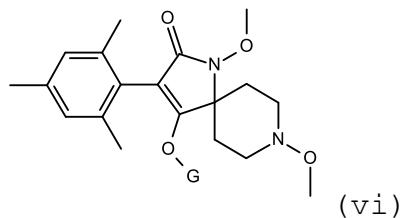




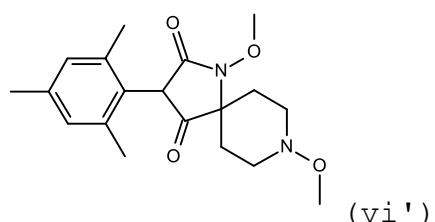
(v)



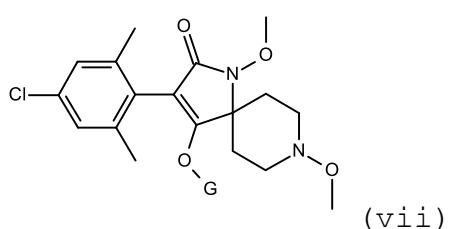
(v')



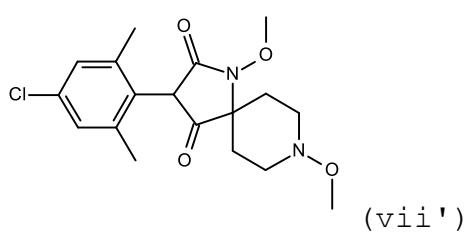
(vi)



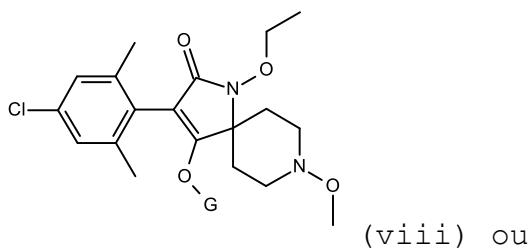
(vi')



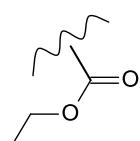
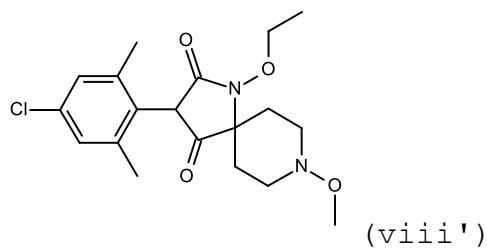
(vii)



(vii')



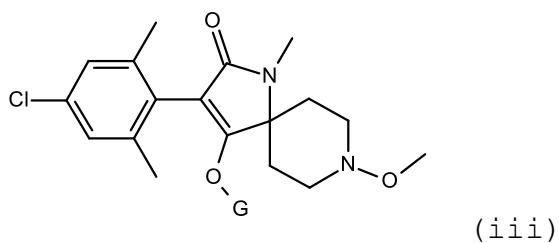
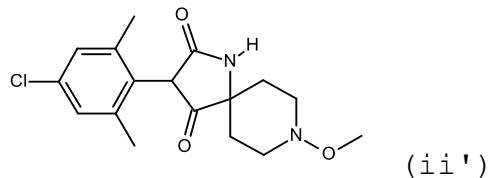
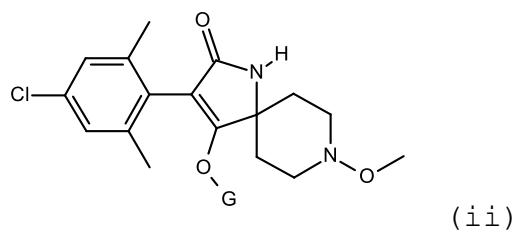
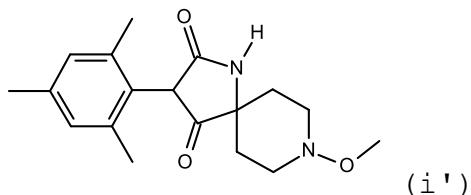
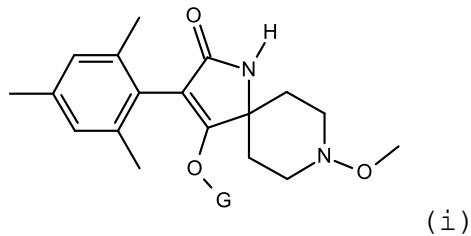
(viii) ou

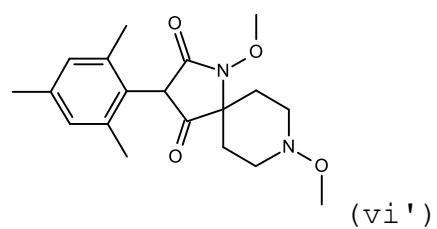
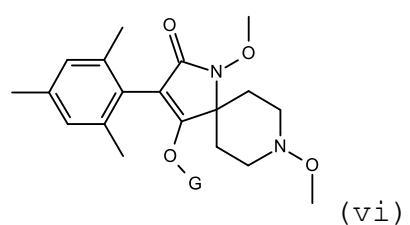
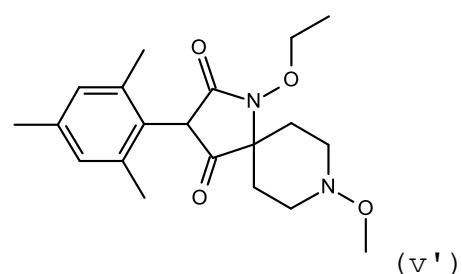
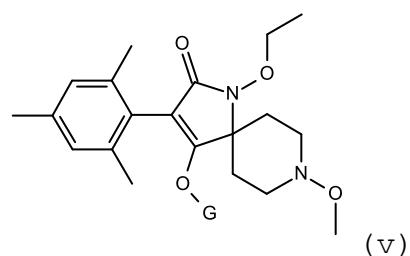
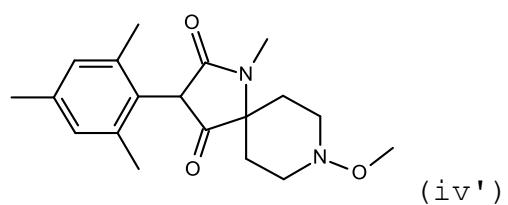
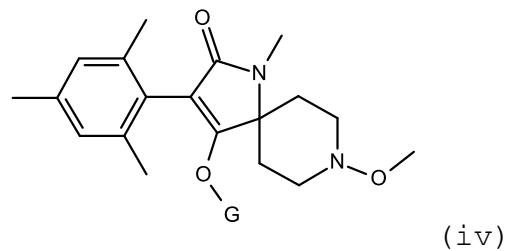
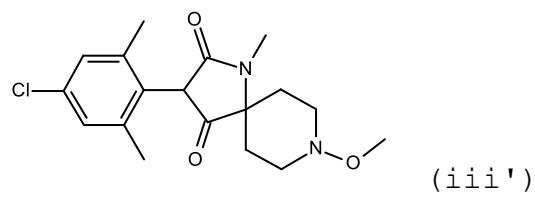


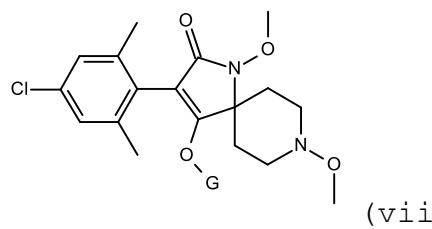
em que G é ou H.

[078] Mais preferencialmente, os compostos da fórmula

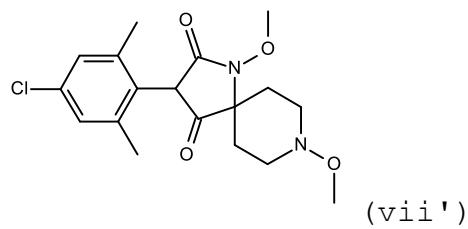
(I) são selecionados de:



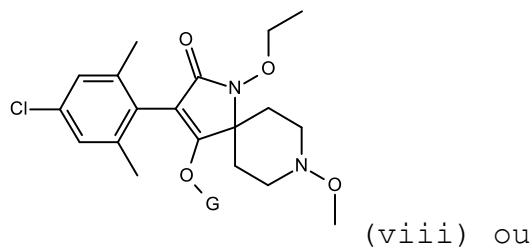




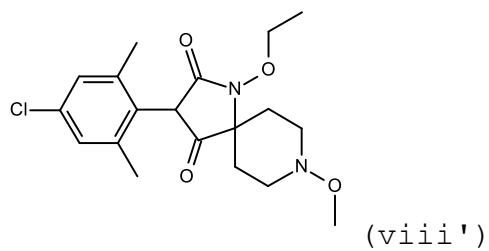
(vii)



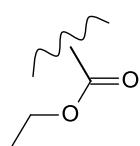
(vii')



(viii) ou



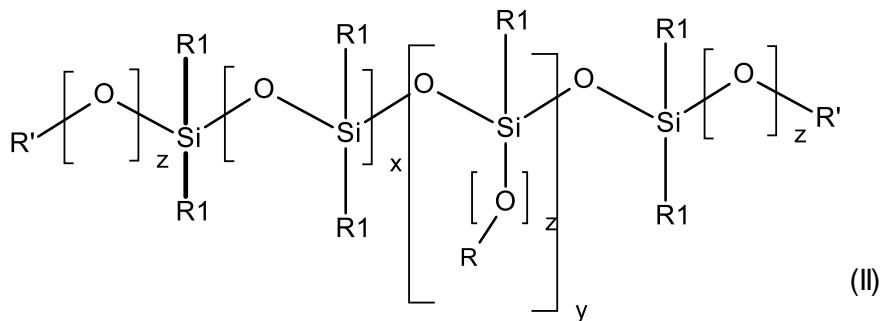
(viii')



em que G é .

O adjuvante de mistura em tanque

[079] Os polisiloxanos que podem ser usados em esta invenção incluem em particular também di- e trisiloxanos, organosilicones (também conhecidos como silicones organomodificados) e polisiloxanos hidrofílicos. Os polisiloxanos adequados como adjuvante de mistura em tanque de acordo com a invenção são preferencialmente os de fórmula (II) :



z é 0 ou 1

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O$ ($C_eH_{2e}O$)_pK ou $Si_nR1_{2n}O$ ($Si_eR1_{2e}O$)_pK

$R1$ são independentemente radicais alquila, alquenila ou alquinila com 1 a 4 átomos de carbono ou radicais arila

n é 1, 2, 3 ou 4

e é 1, 2, 3 ou 4

p é 0 ou superior

K é H , um radical alquila possuindo no máximo 4 átomos de carbono ou $SiR1_2R2$.

[080] Em uma forma de realização preferencial:

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O$ ($C_eH_{2e}O$)_pK

$R1$ são todos radicais alquila com 1 a 4 átomos de carbono

n é 1, 2, 3 ou 4

e é 1, 2, 3 ou 4

p é 0 ou superior

K é H ou um radical alquila possuindo no máximo 4 átomos de carbono.

[081] Em uma forma de realização mais preferencial:

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O(C_eH_{2e}O)_pK$

R1 são pelo menos 80% de radicais metila

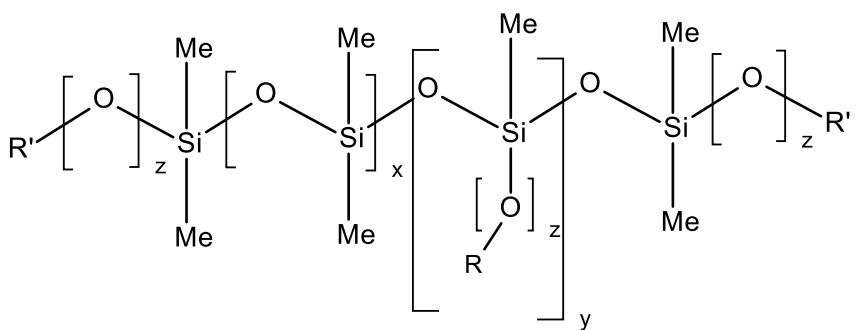
n é 1, 2, 3 ou 4

e é 1, 2, 3 ou 4

p é 0 ou superior

K é H ou um radical alquila possuindo no máximo 4 átomos de carbono.

[082] Em uma forma de realização ainda mais preferencial:



(II')

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O(C_6H_{2e}O)_pK$

R1 são todos radicais metila

n é 1, 2, 3 ou 4

e é 1, 2, 3 ou 4

p é 0 ou superior

K é H ou um radical alquila possuindo no máximo 4 átomos de carbono.

[083] Os polisiloxanos de fórmula (II) incluem em particular também di- e trisiloxanos, organosilicones e polisiloxanos hidrofílicos.

[084] De preferência, os polisiloxanos que são usados são óleos líquidos, mas também podem ser usados quando aplicados a transportadores sólidos.

[085] Polisiloxanos conhecidos que se encontram disponíveis comercialmente incluem, mas não se limitam a:

- BREAK-THRU® S-240 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S-233 da Evonik GmbH (também conhecido como Complement Super® ou Etalfix Pro ®)
- BREAK-THRU® OE441 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE444 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE440 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S200 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S243 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S278 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S279 da Evonik GmbH
- Advance® da Evonik GmbH

- Union® da Evonik GmbH
- Silwet® L77 da Moventis Performance Material
- Silwet® 408 da Moventis Performance Material
- Silwet® 806 da Moventis Performance Material
- Silwet® 625 da Moventis Performance Material
- Silwet® ECO da Moventis Performance Material
- Silwet® 618 da Moventis Performance Material
- Silwet® 719 da Moventis Performance Material
- Silwet® 7500 da Moventis Performance Material
- Silwet® 560 da Moventis Performance Material
- Silwet® 641 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS312 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS429 da Moventis Performance Material
- Silwet® HS508 da Moventis Performance Material
- Silwet® HAS604 da Moventis Performance Material
- Silwet® 7280 da Moventis Performance Material
- AgroSpred® 730 da Moventis Performance Material
- Sylgard® 309 da Dow AgroScience
- Q2-5211 da Dow AgroScience
- Tegopren® 5878
- Maxx®
- Du-Wett®
- Designer®

Etc.

[086] Mais preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de:

- BREAK-THRU® S-240 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S-233 da Evonik GmbH (também conhecido como Complement Super® ou Etalfix Pro ®)

- BREAK-THRU® OE441 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE444 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® OE440 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S200 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S243 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S278 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S279 da Evonik GmbH

[087] Muito preferencialmente, o ou os polisiloxanos podem ser selecionados de:

- BREAK-THRU® S-240 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S-233 da Evonik GmbH (também conhecido como Complement Super® ou Etalfix Pro ®)
- BREAK-THRU® OE441 da Evonik GmbH
- BREAK-THRU® S243 da Evonik GmbH

[088] Estes são adjuvantes conhecidos como superdisseminadores, aderentes, penetrantes, etc. Contudo, nenhum destes foi alguma vez conhecido como reduzindo o efeito potencialmente fitotóxico de ingredientes ativos. Particularmente, porque o aumento da eficácia levaria os entendidos na área a concluir que tais adjuvantes apenas aumentariam o risco fitotóxico.

[089] Assim, os polisiloxanos de acordo com a invenção (em particular correspondendo à fórmula II) podem alcançar, em utilização em concentrações de preferencialmente de 0,0001 a 10% em volume, preferencialmente de 0,001 a 5% em volume e particularmente preferencialmente de 0,01 a 1% em volume (correspondendo também a % em peso), fitotoxicidade reduzida, enquanto pelo menos mantendo a eficácia dos compostos de acordo com a invenção e mantendo os compostos

de ácido tetrâmico de fórmula (I) estáveis dentro da formulação.

[090] Para além de polisiloxanos, foi descoberto que, surpreendentemente, adjuvantes como Geropon® DOS-PG e Trend®90 também providenciam formulações que reduziram os riscos de fitotoxicidade, mas simultaneamente melhoraram a eficácia em pragas.

[091] Geropon® DOS-PG da Rhodia é um dioctilsulfosuccinato de sódio (geralmente em solução de água glicolada).

[092] Trend®90 da DuPont Solutions é uma composição compreendendo álcool isodecílico etoxilado.

[093] Contudo, mais preferencial são os polisiloxanos como acima descrito, uma vez que estes providenciam surpreendentemente os melhores resultados em termos de fitotoxicidade e eficácia.

[094] Tais adjuvantes de mistura em tanque podem também ser usados com ingredientes ativos formulados já compreendendo adjuvantes integrados.

Os ingredientes ativos formulados **antes** da mistura em tanque

[095] Em estas "composições pré-mistura", ou seja as composições antes da mistura em tanque com o adjuvante de mistura em tanque de acordo com a invenção, o ingrediente ativo é empregue na forma pura, um ingrediente sólido ativo por exemplo em um tamanho de partículas específico, ou, preferencialmente, em conjunto com - pelo menos - um dos auxiliares convencionalmente usados na técnica da formulação, tais como diluentes, solventes ou compostos de superfície ativa (tensioativos). O composto de acordo com a

fórmula (I) pode ser usado como um concentrado de suspensão (SC), como um concentrado de emulsão (EC), emulsão em água (EW), dispersão de óleo (OD), líquido solúvel (SL) ou como uma formulação sólida destinada a dispersão ou diluição (grânulos dispersíveis em água (WG), pó molhável (WP), grânulos solúveis em água (SG), pó solúvel (SP)). Em uma forma de realização, os compostos são aplicados como uma dispersão, por exemplo uma dispersão de formulações como um SC, WG ou WP.

[096] Exemplos de solventes adequados são: hidrocarbonetos aromáticos não hidrogenados ou parcialmente hidrogenados ou não hidrogenados, preferencialmente as frações C8 a C12 de alquilbenzenos, tais como misturas de xileno, naftalenos alquilados ou tetraidronaftaleno, hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, tais como parafinas ou ciclohexano, álcoois tais como etanol, propanol ou butanol, glicois e seus éteres e ésteres tais como propileno glicol, éter de dipropileno glicol, etileno glicol ou éter de etileno glicol de monometila ou éter de etileno glicol de monoetila, cetonas, tais como ciclohexanona, isoforona ou álcool de diacetona, solventes fortemente polares, tais como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetila ou N,N-dimetilformamida, água, óleos vegetais não epoxidados ou epoxidados, tais como óleo de colza, rícino, coco ou soja não epoxidado ou epoxidado, e óleos de silicone.

[097] Transportadores sólidos que são usados, por exemplo, para poeiras e pós dispersíveis são, regra geral, minerais naturais triturados tais como calcita, talco, caulim, montmorilonita ou atapulgita. Para melhorar as

propriedades físicas, é também possível adicionar sílicas altamente dispersíveis ou polímeros absorvíveis altamente dispersíveis. Transportadores absorvíveis particulados adequados para grânulos são tipos porosos, tais como pedrapomes, brita de tijolo, sepiolita ou bentonita, e materiais transportadores não absorvíveis adequados são calcita ou areia. Adicionalmente, um grande número de materiais granulados de natureza orgânica ou inorgânica pode ser usado, em particular dolomita ou resíduos cominuídos de plantas. Outros possíveis transportadores são materiais feitos de carboidratos, tais como lactose ou amido.

[098] Os compostos de superfície ativa adequados são, dependendo do tipo de ingrediente ativo a ser formulado, tensioativos não iônicos, catiônicos e/ou aniônicos ou misturas de tensioativos que tenham boas propriedades emulsificantes, dispersantes e molhantes. Os tensioativos mencionados em baixo são somente para serem considerados como exemplos; um grande número de tensioativos adicionais que são convencionalmente usados na técnica de formulação e adequados de acordo com a invenção é descrito na literatura relevante.

[099] Tensioativos não iônicos adequados são, especialmente, derivados de éter de poliglicol de álcoois alifáticos ou cicloalifáticos, de ácidos graxos saturados ou insaturados ou de fenóis de alquila que podem conter aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos éter de glicol e aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono no radical de hidrocarboneto (ciclo)alifático ou aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono na

fração de alquila dos fenóis de alquila. São também adequados adutos solúveis em água de óxido de polietileno com polipropileno glicol, etilenodiaminopolipropilenoglicol ou polipropilenoglicol de alquila tendo 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono na cadeia de alquila e aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos de éter de etileno glicol e aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos de éter de propileno glicol. Normalmente, os compostos acima mencionados contêm 1 a aproximadamente 5 unidades de etileno glicol por unidade de propileno glicol. Exemplos que podem ser mencionados são nonilfenoxipolietoxietanol, éter de poliglicol de óleo de rícino, adutos de óxido de polietileno/polipropileno glicol, tributilfenoxipolietoxietanol, polietileno glicol ou octilfenoxipolietoxietanol. São também adequados ésteres de ácidos graxos de polioxietileno sorbitana, tais como trioleato de polioxietileno sorbitana.

[0100] Os tensioativos catiônicos são, especialmente, sais de amônio quaternário que têm geralmente pelo menos um radical alquila de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como substituintes e como substituintes adicionais radicais alquila inferior (halogenados ou não halogenados) ou hidroxialquila ou alquila. Os sais estão preferencialmente na forma de haletos, metilsulfatos ou etilsulfatos. Exemplos são cloreto de esteariltrimetilamônio e brometo de benzilbis(2-cloroetil)etilamônio.

[0101] Exemplos de tensioativos aniónicos adequados são sabões solúveis em água ou compostos de superfície ativa sintéticos solúveis em água. Exemplos de sabões apropriados

são os sais de amônio (substituídos ou não substituídos), alcalinoterrosos ou alcalinos de ácidos graxos tendo aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tais como os sais de sódio ou potássio de ácido oleico ou esteárico, ou de misturas de ácidos graxos naturais que são obteníveis, por exemplo, a partir de óleo de coco ou pinho; tem de ser feita também menção dos tauratos de metila de ácidos graxos. No entanto, tensioativos sintéticos são usados mais frequentemente, em particular sulfonatos graxos, sulfatos graxos, derivados de benzimidazol sulfonados ou sulfonatos de alquilarila. Em regra, os sulfonatos graxos e sulfatos graxos estão presentes como sais de amônio (substituídos ou não substituídos), alcalinoterrosos ou alcalinos e têm geralmente um radical alquila de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, sendo também entendida alquila como incluindo a fração alquila de radicais acila; exemplos que podem ser mencionados são os sais de sódio ou cálcio do ácido lignossulfônico, do éster dodecilsulfúrico ou de uma mistura de sulfatos de álcool graxo preparada a partir de ácidos graxos naturais. Este grupo inclui também os sais dos ésteres sulfúricos e ácidos sulfônicos de adutos de óxido de etileno/álcool graxo. Os derivados de benzimidazol sulfonados contêm preferencialmente 2 grupos sulfonila e um radical de ácido graxo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Exemplos de alquilarilsulfonatos são os sais de sódio, cálcio ou trietanolamônio do ácido decilbenzenossulfônico, do ácido dibutilnaftalenossulfônico ou de um condensado de ácido naftalenossulfônico/formaldeído. São também possíveis, além

do mais, fosfatos adequados, tais como sais do éster fosfórico de um aduto de *p*-nonilfenol/(4-14)óxido de etileno, ou fosfolípidos. Outros fosfatos apropriados são triésteres do ácido fosfórico com álcoois alifáticos ou aromáticos e/ou diésteres de ácidos alquilfosfônicos com álcoois alifáticos ou aromáticos, que são adjuvantes do tipo oleoso de alto desempenho. Estes triésteres foram descritos, por exemplo, em WO0147356, WO0056146, EP-A-0579052 ou EP-A-1018299 ou estão comercialmente disponíveis sob os seus nomes químicos. Triésteres de ácido fosfórico preferenciais para uso nas composições são fosfato de tris-(2-etilhexil), fosfato de tris-*n*-octila e fosfato de tris-butoxietila, onde fosfato de tris-(2-etilhexil) é o mais preferencial. Diésteres de ácidos alquilfosfônicos adequados são bis-(2-etilhexil)-(2-etilhexil)-fosfonato, bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato, dibutil-butil fosfonato e bis(2-etilhexil)-tripropileno-fosfonato, em que bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato é particularmente preferencial.

[0102] Os compostos de acordo com a fórmula (I) podem adicionalmente ser formulados para incluir um adjuvante integrado compreendendo um óleo de origem vegetal ou animal, um óleo mineral, ésteres de alquila de tais óleos ou misturas de tais óleos e derivados de óleo. A quantidade de adjuvante integrado é geralmente de 0,01 a 50%, com base na mistura de pulverização. Por exemplo, o adjuvante integrado pode ser selecionado a partir de óleos minerais ou um óleo de origem vegetal, por exemplo óleo de colza tal como ADIGOR® e MERO®, azeite ou óleo de girassol, óleo vegetal emulsificado, tal

como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquila de óleos de origem vegetal, por exemplo os derivados de metila, ou um óleo de origem animal, tal como óleo de peixe ou sebo de vaca. Um adjuvante integrado preferencial são, por exemplo, componentes ativos essencialmente 80% em peso de ésteres de alquila de óleos de peixe e 15% em peso de óleo de colza metilado, e também 5% em peso de emulsificantes e modificadores de pH habituais. Adjuvantes integrados especialmente preferenciais compreendem ésteres de alquila de ácidos graxos C₈-C₂₂, especialmente os derivados de metila de ácidos graxos C₁₂-C₁₈, por exemplo os ésteres de metila de ácido láurico, ácido palmítico e ácido oleico, sendo importantes. Aqueles ésteres são conhecidos como laurato de metila (CAS-111-82-0), palmitato de metila (CAS-112-39-0) e oleato de metila (CAS-112-62-9). Um derivado de éster de metila de ácido graxo preferencial é Emery® 2230 e 2231 (Cognis GmbH). Aqueles e outros adjuvantes integrados são também conhecidos do Compendium of Herbicide Adjuvants, 5^a Edição, Southern Illinois University, 2000.

[0103] A aplicação e ação dos adjuvantes podem ser adicionais melhoradas por sua combinação com substâncias de superfície ativa, tais como tensioativos não iônicos, aniônicos ou catiônicos. Exemplos de tensioativos aniônicos, não iônicos e catiônicos adequados são listados nas páginas 7 e 8 de WO 97/34485. Substâncias de superfície ativa preferenciais são tensioativos aniônicos do tipo dodecilbenzilsulfonato, especialmente os seus sais de cálcio, e também tensioativos não iônicos do tipo etoxilato de álcool graxo. É dada preferência especial a álcoois graxos

$C_{12}-C_{22}$ etoxilados tendo um grau de etoxilação de 5 a 40. Exemplos de tensioativos comercialmente disponíveis são os tipos Genapol (Clariant AG). A concentração das substâncias tensioativas em relação ao aditivo total é geralmente de 1 a 30% por peso. Exemplos de aditivos de óleo que consistem em misturas de óleos ou óleos minerais ou seus derivados com tensioativos são Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, Suíça) e Actipron® (BP Oil UK Limited, RU).

[0104] Além do mais, a adição de um solvente orgânico à mistura de tensioativo pode contribuir para uma intensificação adicional da ação. Solventes adequados são, por exemplo, Solvesso® (ESSO) e Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). A concentração de tais solventes pode ser de 10 a 80% por peso do peso total. Tais aditivos de óleos, que podem estar em mistura com solventes, são descritos, por exemplo, em US-A-4 834 908. Um aditivo de óleo comercialmente disponível divulgado aí é conhecido pelo nome MERGE® (BASF Corporation). Um aditivo de óleo adicional que é preferencial de acordo com a invenção é SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

[0105] Adicionalmente aos aditivos de óleo listados acima, de modo a intensificar a atividade das composições é também possível que formulações de alquilpirrolidonas (p.ex., Agrimax®) sejam adicionadas à mistura de pulverização. Formulações de malhas sintéticas, tais como, por exemplo, poliacrilamida, compostos de polivinila ou poli-1-p-menteno (p.ex., Bond®, Courier® ou Emerald®) podem ser também usadas. Soluções que contêm ácido propiônico, por exemplo Eurokem Pen-e-trate®, podem ser também misturadas

na mistura de pulverização como agentes intensificadores da atividade.

[0106] Como regra, as composições antes da mistura no tanque com o adjuvante de mistura em tanque compreendem 0,1 a 99%, especialmente 0,1 a 95% de ingrediente ativo e 5 a 99,9% de um tensioativo (% em cada caso significando porcentagem em peso). Em baixo estão os teores de ingredientes ativos, tensioativos e onde apropriado solvente de formulações típicas de ingredientes ativos.

[0107] Ao passo que composições de pré-mistura concentradas tendem a ser preferenciais para bens comerciais, o consumidor final usa em regra composições diluídas (que são preparadas diluindo os concentrados SC com solventes, aquosos ou não aquosos) que têm concentrações do ingrediente ativo significativamente mais baixas. As composições preferidas são compostas particularmente como segue (% = porcentagem em peso) :

Concentrados de suspensão:

ingrediente ativo: 5 a 75%, preferencialmente 10 a 50%, mais preferencialmente 10 a 40%

água: 94 a 24%, preferencialmente 88 a 30%

tensioativo: 1 a 40%, preferencialmente 2 a 30%

Pós molháveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 90%, de preferência 1 a 80%, com maior preferência 25 a 75%

tensioativo: 0,5 a 20%, preferencialmente 1 a 15%

veículo sólido: 5 a 99%, preferencialmente 15 a 98%

Granulados molháveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 30%, de preferência 3 a 25%, com maior preferência 3 a 15%

veículo sólido: 99,5 a 70%, preferencialmente 97 a 85%

Concentrados emulsionáveis:

ingrediente ativo: 1 a 95%, de preferência 5 a 50%, com maior preferência 5 a 20%

tensioativo: 1 a 30%, preferencialmente 10 a 20%

solvente: 5 a 98%, preferencialmente 70 a 85%

[0108] De preferência, o termo "ingrediente ativo" se refere a um dos compostos de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I), em particular fórmulas (i) - (v) e (i') a (v'). Também se refere a misturas do composto da fórmula (I), em particular um composto selecionado das referidas (i)-(v) e (i') a (v'), com outros inseticidas, fungicidas, herbicidas, fitoprotetores, adjuvantes e afins, cujas misturas são especificamente divulgadas em baixo.

[0109] As composições podem também compreender auxiliares sólidos ou líquidos adicionais, tais como estabilizantes, por exemplo óleos vegetais não epoxidados ou epoxidados (por exemplo, óleo de coco, óleo de colza ou óleo de soja epoxidado), antiespumantes, por exemplo óleo de silicone, conservantes, reguladores da viscosidade, ligantes e/ou agentes de adesividade; fertilizantes, em particular

fertilizantes contendo nitrogênio tais como nitratos de amônio e ureia, como descrito em WO08/017388, que podem intensificar a eficácia dos compostos inventivos; ou outros ingredientes ativos para alcançar efeitos específicos, por exemplo sais de amônio ou fosfônio, em particular haletos, (hidrogeno)sulfatos, nitratos, (hidrogeno)carbonatos, citratos, tartaratos, formiato e acetatos, como descrito em WO07/068427 e WO07/068428, que podem também intensificar a eficácia dos compostos inventivos e que podem ser usados em combinação com intensificadores da penetração tais como ácidos graxos alcoxilados; bactericidas, fungicidas, nematicidas, ativadores de plantas, moluscicidas ou herbicidas.

[0110] Os métodos de aplicação para as composições, isto é, os métodos de controle de pragas do tipo acima mencionado, tal como pulverização, atomização, cobertura, dispersão ou derramamento - que são para ser selecionados para se adequarem aos objetivos desejados das circunstâncias predominantes - e o uso das composições para controle de pragas do tipo acima mencionado são também assunto da invenção. Taxas típicas de concentração estão entre 0,1 e 1000 ppm, preferencialmente entre 0,1 e 500 ppm, de ingrediente ativo. A taxa de aplicação por hectare é geralmente 1 a 2000 g de ingrediente ativo por hectare, em particular 10 a 1000 g/ha, preferencialmente 10 a 600 g/ha.

[0111] Um método preferencial de aplicação na área de proteção de culturas é aplicação à folhagem das plantas (aplicação foliar), sendo possível selecionar frequência e

taxa de aplicação para atender ao perigo de infestação com a praga em questão.

[0112] De modo a aplicar um composto da fórmula I como um inseticida, acaricida, nematicida ou moluscicida a uma praga, um lócus da praga, ou a uma planta suscetível de ataque por uma praga, um composto da fórmula I é usualmente formulado em uma composição que inclui, adicionalmente ao composto da fórmula I, um diluente ou transportador inerte adequado. A composição formulada é então misturada em tanque com o adjuvante de mistura em tanque da invenção, de preferência um polisiloxano, mais preferencialmente um polisiloxano de acordo com a fórmula (II) antes do tratamento da cultura.

[0113] Prefere-se que todas as composições (formulações tanto sólidas quanto líquidas) compreendam, em peso, 0,0001 a 95%, de maior preferência 1 a 85%, por exemplo, 5 a 60%, de um composto da fórmula I. A composição é geralmente utilizada para o controle de pragas de modo que um composto da fórmula I é aplicado a uma taxa de 0,1 g a 10 kg por hectare, preferencialmente de 1 g a 6 kg por hectare, e mais preferencialmente de 1 g a 1 kg por hectare.

[0114] Em outro aspecto, a presente invenção fornece uma composição inseticida, acaricida, nematicida ou moluscicida que compreende uma quantidade eficaz como inseticida, acaricida, nematicida ou moluscicida de um composto da fórmula I, o adjuvante de mistura em tanque de acordo com a invenção, (por exemplo, um polisiloxano, de preferência de acordo com a fórmula (II)) e um transportador adequado ou diluente do mesmo.

[0115] Ainda em um aspecto adicional a invenção fornece um método de combate e controle de pragas em um locus que compreende tratar as pragas ou o locus das pragas com uma quantidade eficaz como inseticida, acaricida, nematicida ou moluscicida de uma composição que compreende um composto da fórmula I e um ou mais adjuvantes de mistura em tanque, de preferência polisiloxano, mais preferencialmente polisiloxano de acordo com a fórmula (II).

[0116] As composições podem ser escolhidas de um número de tipos de formulação, que são então dispersas ou diluídas e misturadas com o adjuvante de mistura em tanque de polisiloxano antes da aplicação no campo, por exemplo, pós solúveis (SP), grânulos solúveis em água (SG), grânulos dispersíveis em água (WG), pós molháveis (WP), concentrados emulsificáveis (EC), concentrados dispersíveis (DC) e concentrados de suspensão (SC).

[0117] Os pós solúveis (SP) podem ser preparados por mistura de um composto de Fórmula I com um ou mais sais inorgânicos solúveis em água (tais como bicarbonato de sódio, carbonato de sódio ou sulfato de magnésio) ou um ou mais sólidos orgânicos solúveis em água (tais como um polissacarídeo) e, opcionalmente, um ou mais agentes molhantes, um ou mais agentes dispersantes, ou uma mistura dos referidos agentes para melhorar a dispersibilidade/solubilidade em água. A mistura é depois triturada em um pó fino. Composições similares podem ser também granuladas para formar grânulos solúveis em água (SG).

[0118] Os pós molháveis (WP) podem ser preparados por mistura de um composto da fórmula I com um ou mais diluentes

ou transportadores sólidos, um ou mais agentes molhantes e, preferencialmente, um ou mais agentes de dispersão e, opcionalmente, um ou mais agentes de suspensão para facilitar a dispersão em líquidos. A mistura é depois triturada em um pó fino. Composições similares podem ser também granuladas para formar grânulos dispersíveis em água (WG).

[0119] Os concentrados dispersíveis (DC) podem ser preparados por dissolução de um composto da fórmula I em água ou um solvente orgânico, tal como uma cetona, álcool ou éter de glicol. Estas soluções podem conter um agente tensioativo (por exemplo para melhorar a diluição em água ou prevenir a cristalização em um tanque de pulverização).

[0120] Os concentrados emulsificáveis (EC) ou emulsões óleo-em-água (EW) podem ser preparados por dissolução de um composto da fórmula I em um solvente orgânico (opcionalmente contendo um ou mais agentes molhantes, um ou mais agentes emulsificantes ou uma mistura dos referidos agentes). Solventes orgânicos adequados para uso em EC incluem hidrocarbonetos aromáticos (tais como alquibenzenos ou alquilnaftalenos, exemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 e SOLVESSO 200; SOLVESSO é uma Marca Registrada), cetonas (tais como ciclohexanona ou metilciclohexanona) e álcoois (tais como álcool benzílico, álcool furfurílico ou butanol), N-alquilpirrolidonas (tais como N-metilpirrolidona ou N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos graxos (tais como dimetilamidas de ácidos graxos C₈-C₁₀) e hidrocarbonetos clorados. Um produto EC pode emulsionar espontaneamente após adição a água, para produzir uma emulsão com estabilidade suficiente para permitir a aplicação por pulverização

através de equipamento apropriado. A preparação de uma EW envolve obtenção de um composto da fórmula I, na forma de um líquido (se não for um líquido à temperatura ambiente, pode ser fundido a uma temperatura razoável, tipicamente abaixo de 70 °C) ou em solução (por sua dissolução em um solvente apropriado) e depois emulsificação do líquido ou solução resultante em água contendo um ou mais SFAs, sob elevado cisalhamento, para produzir uma emulsão. Solventes adequados para uso em EW incluem óleos vegetais, hidrocarbonetos clorados (tais como clorobenzenos), solventes aromáticos (tais como alquilbenzenos ou alquilnaftalenos) e outros solventes orgânicos apropriados que tenham uma baixa solubilidade em água.

[0121] Concentrados de suspensão (SC) podem compreender suspensões aquosas ou não aquosas de partículas sólidas insolúveis finamente divididas de um composto da fórmula I. SCs podem ser preparados por meio de moagem, em um moinho de esferas ou esférulas, do composto sólido da fórmula I em um meio adequado, opcionalmente com um ou mais agentes de dispersão, para produzir uma suspensão de partículas finas do composto. Podem estar incluídos na composição um ou mais agentes molhantes e um agente de suspensão para reduzir a taxa à qual as partículas sedimentam. Alternativamente, um composto da fórmula I pode ser moído a seco e adicionado a água, contendo os agentes descritos aqui anteriormente, para preparar o produto final desejado.

[0122] O concentrado em suspensão à base de óleo (OD) pode ser preparado similarmente por suspensão de partículas sólidas insolúveis finamente divididas de um composto da

fórmula I em um fluido orgânico (por exemplo, pelo menos um óleo mineral ou óleo vegetal). Os ODs podem compreender adicionalmente pelo menos um promotor da penetração (por exemplo, um álcool etoxilado ou um composto relacionado), pelo menos um tensioativo não iônico e/ou pelo menos um tensioativo aniônico, e opcionalmente pelo menos um aditivo do grupo de emulsificantes, agentes antiespumantes, conservantes, antioxidantes, corantes e/ou materiais de enchimento inertes. Um OD destina-se a e é adequado para a diluição com água antes do uso para produzir uma solução de aspersão com estabilidade suficiente para permitir a aplicação por aspersão através de equipamento apropriado.

[0123] As composições de acordo com a invenção são preparadas de um modo conhecido *per se*, na ausência de auxiliares, por exemplo, por trituração, crivagem e/ou compressão de um ingrediente ativo sólido e na presença de pelo menos um auxiliar, por exemplo, por mistura íntima e/ou trituração do ingrediente ativo com o auxiliar (auxiliares). Estes processos para a preparação das composições e o uso dos compostos I para a preparação destas composições são também um assunto da invenção. Concentrados de suspensão (SC) podem compreender suspensões aquosas ou não aquosas de partículas sólidas insolúveis finamente divididas de um composto da fórmula I. SCs podem ser preparados por meio de moagem, em um moinho de esferas ou esférulas, do composto sólido da fórmula I em um meio adequado, opcionalmente com um ou mais agentes de dispersão, para produzir uma suspensão de partículas finas do composto. Podem estar incluídos na composição um ou mais agentes molhantes e um agente de

suspensão para reduzir a taxa à qual as partículas sedimentam. Alternativamente, um composto da fórmula I pode ser moído a seco e adicionado a água, contendo os agentes descritos aqui anteriormente, para preparar o produto final desejado.

[0124] Uma composição da presente invenção pode incluir um ou mais aditivos para aprimorar o desempenho da composição (por exemplo, ao aprimorar molhagem, retenção ou distribuição em superfícies; resistência à chuva em superfícies tratadas; ou absorção ou mobilidade de um composto da fórmula I). Tais aditivos incluem agentes de superfície ativa (SFAs), aditivos de pulverização baseados em óleos, por exemplo certos óleos minerais, óleos vegetais ou óleos vegetais naturais (tais como óleo de soja e colza), e combinações destes com outros adjuvantes biointensificadores (ingredientes que podem auxiliar ou modificar a ação de um composto da fórmula I). Um maior efeito do composto da fórmula I pode ser alcançado, por exemplo, acrescentando sais de amônio e/ou fosfônio e/ou, opcionalmente, pelo menos um potencializador da penetração, como álcoois graxos alcoxilados (por exemplo, metil éster de óleo de colza) ou ésteres de óleos vegetais.

[0125] Agentes molhantes, agentes dispersantes e agentes emulsificantes podem ser agentes de superfície ativa (SFAs) do tipo catiônico, aniônico, anfotérico ou não iônico.

[0126] Os SFA do tipo catiônico adequados incluem compostos de amônio quaternário (por exemplo, brometo de cetiltrimetilamônio), imidazolinas e sais de aminas.

[0127] Os SFA aniónicos adequados incluem sais de metais alcalinos de ácidos graxos, sais de monoésteres alifáticos do ácido sulfúrico (por exemplo, laurilsulfato de sódio), sais de compostos aromáticos sulfonados (por exemplo, dodecilbenzenossulfonato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de cálcio, sulfonato de butilnaftaleno e misturas de di-*iso*-propil e tri-*iso*-propilnaftalenosulfonatos de sódio), éter sulfatos, éter sulfatos de álcool (por exemplo, lauret-3-sulfato de sódio), éter carboxilatos (por exemplo, lauret-3-carboxilato de sódio), ésteres de fosfato (produtos da reação entre um ou mais álcoois graxos e ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) ou pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por exemplo, a reação entre álcool laurílico e ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estes produtos podem ser etoxilados), sulfossuccinamatos, parafina ou olefina sulfonatos, tauratos e lignossulfonatos.

[0128] Os SFA do tipo anfotérico adequados incluem betainas, propionatos e glicinatos.

[0129] Os SFA apropriados do tipo não-iônico incluem os produtos de condensação de óxidos de alquíleno, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou misturas desses, com álcoois graxos (como álcool oleílico ou álcool cetílico) ou com alquilfenóis (como octilfenol, nonilfenol ou octilcresol); ésteres parciais derivados de ácidos graxos de cadeia longa ou anidridos de hexitol; produtos de condensação desses ésteres parciais com óxido de etileno; polímeros em bloco (compreendendo óxido de etileno e óxido de propileno); alanolamidas; ésteres simples (por exemplo,

ésteres de polietilenoglicol e ácido graxo); óxidos de aminas (por exemplo, óxido de lauril dimetil amina); e lecitinas.

[0130] Agentes de suspensão adequados incluem coloides hidrofílicos (tais como polissacarídeos, polivinilpirrolidona ou carboximetilcelulose de sódio) e argilas expansíveis (tais como bentonita ou atapulgita).

[0131] Um composto da fórmula I pode ser aplicado por qualquer um dos meios conhecidos de aplicação de compostos pesticidas. Por exemplo, pode ser formulado como um SC, EC, WG, WP, SG, SP, SL, OD, EW diluído e misturado com o adjuvante de mistura em tanque de polisiloxano e depois aplicado, às pragas ou a um local das pragas (tal como um habitat das pragas, ou uma planta em crescimento passível de ser infestada pelas pragas) ou a qualquer parte da planta, incluindo a folhagem, talos, ramos ou raízes, diretamente ou pode ser pulverizado, aplicado por imersão, aplicado como um vapor ou aplicado através de distribuição ou incorporação de uma composição (tal como uma composição em um saco solúvel em água) em solo ou em um ambiente aquoso.

[0132] Um composto da fórmula I pode ser também injetado em plantas ou pulverizado sobre vegetação usando técnicas de pulverização eletrodinâmica ou outros métodos de baixo volume.

[0133] Composições para uso como preparações aquosas (soluções ou dispersões aquosas) são geralmente fornecidas na forma de um concentrado contendo uma elevada proporção do ingrediente ativo, sendo o concentrado adicionado a água antes do uso. É frequentemente requerido na presente invenção que estes concentrados que são SC, SC, EC, WG, WP, SG ou SP,

SL, OD, EW suportem armazenamento durante períodos prolongados e que, após tal armazenamento, sejam capazes de adição à água para formar preparações aquosas que permaneçam homogêneas durante um período de tempo suficiente para permitir que sejam aplicadas por equipamento convencional de pulverização. Tais preparações aquosas podem conter quantidades variáveis de um composto da fórmula I (por exemplo, 0,0001 a 10%, por peso) dependendo do propósito para o qual serão usadas.

Outros ingredientes ativos

[0134] A composição ou pacote de combinação da invenção, para além do composto de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I), pode incluir ainda ingredientes ativos adicionais. Outros ingredientes ativos podem incluir acaricidas (AC), algicidas (AL), atrativos (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HE), inseticidas (IN), agentes de combate a caracóis e lesmas (moluscicidas, MO), nematicidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST), viricidas (VI), reguladores do crescimento (PG), agentes de fortalecimento de plantas (PS), micronutrientes (MI) e macronutrientes (MA).

[0135] Pesticidas preferidos são HB, FU, IN, PG, MI e particularmente HB, FU, IN.

[0136] Alguns ingredientes ativos ou organismos ativos são listados, por exemplo, em "The Pesticide Manual", 14^a edição, 2006, The British Crop Protection Council, ou em "The Manual of Biocontrol Agents", 2004, The British Crop Protection Council.

[0137] O presente pedido, contudo, não se limita a estes ingredientes ativos aqui, mas inclui também ingredientes ativos mais modernos ainda não citados na monografia anteriormente mencionada.

[0138] O grupo de herbicidas inclui, a título de exemplo, mas não se limitando a estes, produtos com os seguintes ingredientes ativos ou misturas de ingredientes ativos: acetocloro, acifluorfeno, aclonifeno, acroleína, alacloro, ametrina, amitrol, asulam, atrazina, benazolina, bensulfuronmetila, bentazona, benzofenap, bialafos, bifenox, bromacil, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinila, butacloro, butafenacila, clometoxifeno, clorambeno, ácido cloroacético, clorbromuron, clorimuron-etila, clorotolurona, clomitrofeno, clorotolurona, clortaldimetila, clomazona, clodinafop, clopiralida, clomeprop, cianazina, 2,4-D, 2,4-DB, dimurona, dalapon, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenil, dicloroprop, diclofop, difenzoquat, diflufenican, dimefurona, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, diquat, diuron, endotal, etametsulfuron-metila, etofumesan, fenac, fenclorim, fenoxyprop, fenoxyprop-etila, flamprop-metila, flazasulfurona, fluazifop, fluazifop-p-butila, flumetsulam, flumiclorac-penila, fluoroglicofeno, flumetsulam, flumeturona, flumioxazina, flupoxam, flupirsulfurona, flupropanato, fluridona, fluoroxipir, flurtamona, fomasafeno, fosamina, glufosinato, glifosato e seus sais, (por exemplo, alquilamônio ou sais de metal alcalino), haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, iodosulfurona,

ioxinil, isoproturon, isoxabeno, isoxapirifop, lactofeno, lenacil, linurona, MCPA, MCPB, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metazacloro, metabenztiazurona, metalacloro, ácido metilarsénico, metolacloro, metobenzurona, metosulam, mesosulfurona, metamitrona, metsulfurona, naproanilida, naptalam, neburona, nicosulfurona, ácido nonanoico, norflurazona, orizalina, oxadiaazona, oxifluorfeno, paraquat, pendimetalina, fenmedifam, picloram, picolinafeno, pretilacloro, prodiamina, prometona, prometrina, propacloro, propazina, propisocloro, propizamida, pirazolinato, pirazosulfuron-etila, piributicarb, piridato, quinchlorac, quizalofop-etila, quizalofop-P, quinchlorac, rimsulfurona, sidurona, simazina, simetrina, ácido sulfâmico, sulfonilureia, 2,3,6-TBA, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, ácido tricloroacético, triclopir, trietazina, tenilcloro, tiazopir, tralcoxidim, trifuralina, tritosulfurona, e seus sais e misturas.

[0139] Em outra forma de realização da invenção, os herbicidas são herbicidas ariloxifenoxipropiónicos que incluem clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxyprop, fenoxyprop-P, fentiaprop, fluziafop, fluziafop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop, e seus sais e misturas.

[0140] Exemplos de ingredientes ativos fungicidas ativos que são combinados em produtos de composição de proteção de culturas sozinhos ou em uma mistura com outros ingredientes ativos são: azoxistrobina, benalaxila, benomila, bitertanol, borax, bromocuonazol, sec-butilamina, captafol, captano,

polissulfureto de cálcio, carbendazim, quinometionato, clorotalonil, clozolinato, cobre e seus derivados, sulfato de cobre, ciprodinil, ciproconazol, diclofluanid, diclorofeno, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorfe, diniconazol, ditianona, epoxiconazol, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenchexamida, fenpiclonila, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, fluazinam, fludioxonila, fluoroimida, fluquinconazol, flusulfamida, flutolanila, folpet, fosetila, furalaxila, guazatina, hexaclorobenzeno, hexaconazol, sulfato de hidroxiquinolina, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprodionae, casugamicina, cresoxim-metila, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronila, cloreto de mercúriome, metam, metalaxila, metconazol, metiram, nabam, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel, nuarimol, oxadixila, oxina-cobre, ácido oxolinico, penconazol, pencicuron, picoxistrobina, ftalida, polioxina B, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, pirifeno, piraclostrobina, piroquilon, quintozeno, espiroxamina, enxofre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metila, tiram, tolclofos-metila, tolilfluanida, triadimefona, triadimenol, triazóxido, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, vinclozolina, zineb, ziram, seus sais e misturas.

[0141] Em outra forma de realização da invenção, os fungicidas são estrobilurina e classes de fungicidas relacionadas de químicas que incluem azoxistrobina, enestrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, cresoxim-metila, trifloxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobina,

orisastrobina, famoxadona, fluoxastrobina, fenamidona, piribencarb, ciazofamida, amisulbrom, e suas misturas; estes fungicidas e suas misturas são usados em cereais (trigo, cevada, centeio, triticale, arroz) para controlar doenças de culturas.

[0142] Exemplos de ingredientes ativos (sozinhos ou em misturas) de inseticidas são: abamectina, acefato, acetamiprida, acrinatrina, amitraz, azadiractina, azametifos, azinfos-metila, azociclotina, bensultap, bifentrina, bromopropilato, buprofezina, butoxicarboxima, cartap, clorfenapir, clorfensona, clorfluazurona, clofentezina, coumafos, ciflutrina, beta-ciflutrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, teta-cipermetrina, ciromazina, DDT, deltametrina, diafentiurona, dicofol, dicrotofos, difentiurona, diflubenzurona, dimetoato, benzoato de emamectina, endosulfano, esfenvalerato, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenoxicarb, fenpiroximato, fipronila, fluazurona, fluciclooxurona, flufenoxurona, tau-fluvalinato, formetanato, furatiocarb, halofenozida, gama-HCH, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, cianeto de hidrogênio, imidacloprida, lufenurona, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomila, metoxicloro, mevinfos, milbemectina, óleos minerais, monocrotofos, nicotina, nitenpiram, novalurona, ometoato, compostos organofósforos, oxamila, oxidemeton-metila, pentaclorofenol, fosfamidona, pimetrozina, permetrina, profenofos, piridabeno, óleo de colza, resmetrina, rotenona, espinosad, sulfluramida, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurona,

tetraclorvinfos, tetradifona, tetrametrina, tiametoxam, tiociclam, tiodicarb, tralometrina, triclorfona, friflumurona, trimetacarb, vamidotion, e seus sais e misturas.

[0143] Exemplos de ingredientes ativos em produtos do grupo de reguladores de crescimento são: 6-benzilaminopurina, clormequat, clorfônio, cimectacarb, clofencet, cloxifonac, cianamida, ciclanilida, daminozida, dikegulac, etefona, flumetralina, forclorfenurona, ácido giberílico, inabenfida, ácido indolilbutirônico, 2-(1-naftil)acetamida, mepiquat, paclobutrazol, ácido N-fenil-ftalamínico, tidiazurona, trinexapac-etiluniconzol, e seus sais e misturas.

[0144] Os parceiros de mistura do composto da fórmula I podem, ainda, estar na forma de ésteres ou sais, conforme mencionado, por exemplo, em The Pesticide Manual, 12^a Edição (BCPC), 2000.

[0145] Outros parceiros de mistura para os compostos desta invenção de acordo com a fórmula (I) são mencionados nos seguintes pedidos: WO2009/049851, WO2010/066780, WO2010/063670 e são aqui incorporados por referência. Parceiros de mistura particularmente preferidos são citados em PCT/EP2012/073890, PCT/EP2013/050790, PCT/EP2013/050792, PCT/EP2013/050793 e PCT/EP2013/050794 e também são aqui incorporados por referência.

[0146] Nutrientes de plantas e micronutrientes de planta que são aplicados em forma líquida em preparação líquida em formas altamente diversas sozinhos ou em combinação com outros nutrientes ou em combinação com composições de

proteção de culturas são por exemplo nitrogênio (em fertilizantes de nitrogênio), fosfato, potássio, cálcio, magnésio, manganês, boro, cobre, ferro (em fertilizantes de ferro), selênio, cobalto, zinco, que podem também estar presentes, por exemplo, como óxidos, sulfatos ou carbonatos e outros que são conhecidos sob o nome micronutrientes.

[0147] Quando aplicado às plantas úteis, o composto de fórmula (I) é geralmente aplicado a uma taxa de 1 a 1000 g de i.a./ha e opcionalmente com 1 a 2000 g de i.a./ha, de um segundo ingrediente ativo, dependendo da classe de químico do referido segundo ingrediente ativo. De preferência, quando aplicado às plantas úteis, o composto de fórmula (I) é geralmente aplicado a uma taxa de 1 a 500 g de i.a./ha e opcionalmente com 1 a 1000 g de i.a./ha, de um segundo ingrediente ativo, dependendo da classe de químico do referido segundo ingrediente ativo. Mais preferencialmente, quando aplicado às plantas úteis, o composto de fórmula (I) é geralmente aplicado a uma taxa de 1 a 250 g de i.a./ha e opcionalmente com 1 a 500 g de i.a./ha, de um segundo ingrediente ativo, dependendo da classe de químico do referido segundo ingrediente ativo.

Usos

[0148] O pacote de combinação refere-se à combinação de um composto de acordo com a fórmula (I) e um adjuvante selecionado de um ou mais polisiloxanos em que um primeiro contentor contém o composto de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) e um segundo contentor contém o adjuvante selecionado de um ou mais polisiloxanos. O composto de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) do primeiro contentor

e o adjuvante de polisiloxano são misturados conjuntamente antes da aplicação nas culturas.

[0149] A composição se refere ao composto de ácido tetrâmico formulado já diluído misturado com o adjuvante de polisiloxano, pronto para aplicação nas culturas.

[0150] A composição e pacote de combinação de acordo com a invenção podem ser usados em várias plantas para alvejar várias pragas diferentes.

[0151] A presente invenção refere-se, ainda, a um método para controlar insetos, ácaros, nematódeos ou moluscos, que compreende aplicar a uma praga, a um local de uma praga, ou a uma planta suscetível de ataque por uma praga, uma combinação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)); sementes compreendendo uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo de acordo com a fórmula (II)); e um método compreendendo revestir uma semente com uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)).

[0152] Compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) podem ser providenciados e/ou usados em quantidades que sejam capazes de controlar pragas de forma eficiente sem causar fitotoxicidade nas plantas. Por exemplo, a presente invenção inclui misturas pesticidas compreendendo um composto de fórmula (I) e um ou mais polisiloxanos em quantidades relativas suficientes para aumentar a eficácia da fórmula (I) sozinha e a fitotoxicidade do composto; composições agrícolas compreendendo uma mistura de um composto de fórmula

(I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em quantidades relativas suficientes para aumentar a eficácia da fórmula (I) sozinha e a fitotoxicidade do composto; e utilização de uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em quantidades efetivas para combater pragas animais; um método de combater pragas animais que comprehende contactar as pragas animais, seu hábito, local de reprodução, fonte de alimento, planta, semente, solo, área, material ou ambiente no qual as pragas animais estão crescendo ou podem crescer, ou os materiais, plantas, sementes, solos, superfícies ou locais a serem protegidos de um ataque ou infestação animal, com uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz; um método para proteger culturas de ataque ou infestação por pragas animais que comprehende contactar uma cultura com uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz; um método para a proteção de sementes de insetos do solo e das raízes e brotos de plântulas contra insetos foliares e de solo, que comprehende contactar, previamente à semeadura e/ou após a pré-germinação, com uma mistura de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz; um método para controlar insetos, ácaros, nematódeos ou moluscos, que comprehende aplicar a uma praga, a um local de uma praga, ou a uma planta suscetível de ataque por uma praga, uma combinação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em

uma quantidade eficaz. As misturas de A e B serão normalmente aplicadas em uma quantidade eficaz em termos inseticidas, acaricidas, nematicidas ou moluscicidas. Na aplicação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)), eles podem ser aplicados simultaneamente ou separadamente.

[0153] As misturas da presente invenção podem ser usadas para controlar infestações de pragas de insetos tais como *Lepidoptera*, *Diptera*, *Hemiptera*, *Thysanoptera*, *Orthoptera*, *Dictyoptera*, *Coleoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* e *Isoptera*, e também outras pragas invertebradas, por exemplo, pragas de ácaros, nematódeos e moluscos. Insetos, ácaros, nematódeos e moluscos são aqui coletivamente referidos como pragas. As pragas que podem ser controladas usando os compostos da invenção incluem aquelas pragas associadas à agricultura (cujo termo inclui o cultivo de culturas para produtos alimentares e fibrosos), horticultura e pecuária, animais de estimação, silvicultura e o armazenamento de produtos de origem vegetal (como frutos, grãos e madeira); aquelas pragas associadas a danos em estruturas feitas pelo homem e a transmissão de doenças humanas e animais; e também pragas incômodas (como moscas). As misturas da invenção são particularmente eficazes contra insetos, ácaros e/ou nematódeos.

[0154] De acordo com a invenção, "plantas úteis" com as quais a mistura de acordo com a invenção pode ser aplicada, compreendem tipicamente as seguintes espécies de plantas: videiras; cereais, tais como trigo, cevada, centeio ou aveia; beterraba, tal como beterraba sacarina ou beterraba

forrageira; frutas, tais como pomos, frutas com caroço ou frutas moles, por exemplo, maçãs, peras, ameixas, pêssegos, amêndoas, cerejas, morangos, framboesas ou amoras; plantas leguminosas, tais como feijão, lentilhas, ervilhas ou soja; plantas oleaginosas, tais como colza, mostarda, papoula, azeitonas, girassóis, coco, plantas do óleo de rícino, grãos de cacau ou amendoins; plantas cucurbitáceas, tais como abobrinhas, pepinos ou melões; plantas de fibras, tais como algodão, linho, cânhamo ou juta; frutas cítricas, tais como laranjas, limões, toranjas ou tangerinas; legumes e hortaliças, tais como espinafre, alface, espargos, repolhos, cenouras, cebolas, tomates, batatas, cucurbitáceas ou páprica; lauraceae, tais como abacates, canela ou cânfora; milho; tabaco; nozes; café; cana-de-açúcar; chá; videiras; lúpulos; durião; bananas; plantas de borrachas naturais; grama ou plantas ornamentais, tais como flores, arbustos, árvores folhosas ou perenes, por exemplo, coníferas. Esta lista não representa qualquer limitação.

[0155] O termo "plantas úteis" é para ser entendido como incluindo também plantas úteis que foram tornadas tolerantes a herbicidas como bromoxinil ou classes de herbicidas (tais como, por exemplo, inibidores de HPPD, inibidores de ACCase inibidores de ALS, por exemplo, primissulfurona, prossulfurona e trifloxissulfurona, inibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfato-sintase), inibidores de GS (glutamina sintetase)) como um resultado de métodos convencionais de melhoramento ou engenharia genética. Um exemplo de uma cultura que foi tornada tolerante a imidazolinonas, p. ex. imazamox, por métodos convencionais

de melhoramento (mutagênese) é a colza de verão Clearfield® (Canola). Exemplos de culturas que foram tornadas tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas por métodos de engenharia genética incluem variedades de milho resistentes a glifosato e glufosinato comercialmente disponíveis sob as marcas registradas RoundupReady®, Herculex I® e LibertyLink®.

[0156] O termo "plantas úteis" deve ser entendido como incluindo também plantas úteis que foram tão transformadas pelo uso de técnicas de DNA recombinante em que elas são capazes de sintetizar uma ou mais toxinas seletivamente atuantes, tais como são conhecidas, por exemplo, a partir de bactérias produtoras de toxinas, especialmente aquelas do gênero *Bacillus*.

[0157] As toxinas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, proteínas inseticidas, por exemplo, proteínas inseticidas de *Bacillus cereus* ou *Bacillus popilliae*; ou proteínas inseticidas de *Bacillus thuringiensis*, tais como δ-endotoxinas, p.ex., Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9c, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), p.ex., Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A; ou proteínas inseticidas de bactérias colonizadoras de nematódeos, por exemplo *Photorhabdus spp.* ou *Xenorhabdus spp.*, tais como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas produzidas por animais, tais como toxinas de escorpiões, toxinas de aracnídeos, toxinas de vespas e outras neurotoxinas específicas de insetos; toxinas produzidas por fungos, tais como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tais como lectinas de

ervilha, lectinas de cevada ou lectinas de campânulas brancas; aglutininas; inibidores de proteinases, tais como inibidores de tripsina, inibidores de serina proteases, inibidores de patatina, cistatina, papaina; proteínas inativadoras de ribossomo (RIP), tais como ricina, RIP de milho, abrina, lufina, saporina ou briodina; enzimas do metabolismo de esteroides, tais como 3-hidroxiesteroide-oxidase,ecdisteroide-UDP-glicosil-transferase, colesterol oxidases, inibidores da ecdisona, HMG-COA-reductase, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio ou cálcio, esterase do hormônio juvenila, receptores de hormônio diurético, estilbeno sintase, bibenzil sintase, quitinases e glucanases.

[0158] No contexto da presente invenção são para serem entendidas por δ -endotoxinas, por exemplo Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9C, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), por exemplo Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A, também expressamente toxinas híbridas, toxinas truncadas e toxinas modificadas. Toxinas híbridas são produzidas de modo recombinante por uma nova combinação de diferentes domínios dessas proteínas (ver, por exemplo, WO 02/15701). Um exemplo de uma toxina truncada é uma Cry1Ab truncada, que é expressa no milho Bt11 da Syngenta Seed SAS, como descrito abaixo. No caso de toxinas modificadas, um ou mais aminoácidos da toxina ocorrendo naturalmente estão substituídos. Em tais substituições de aminoácidos, preferencialmente sequências de reconhecimento de proteases não naturalmente presentes são inseridas na toxina, tal como, por exemplo, no caso de Cry3A055, uma sequência de

reconhecimento da catepsina G é inserida em uma toxina Cry3A (ver WO 03/018810).

[0159] Exemplos de tais toxinas ou plantas transgênicas capazes de sintetizar tais toxinas são divulgados, por exemplo, em EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 e WO 03/052073.

[0160] Os processos para a preparação de tais plantas transgênicas são geralmente conhecidos da pessoa especialista na técnica e são descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima. Os ácidos desoxirribonucleicos do tipo CryI e sua preparação são conhecidos, por exemplo, de WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 e WO 90/13651.

[0161] A toxina contida nas plantas transgênicas confere às plantas tolerância a insetos prejudiciais. Tais insetos podem ocorrer em qualquer grupo taxonômico de insetos, mas são especialmente de forma habitual encontrados nos besouros (*Coleoptera*), insetos de duas asas (*Diptera*) e borboletas (*Lepidoptera*).

[0162] São conhecidas plantas transgênicas que contêm um ou mais genes que codificam uma resistência inseticida e expressam uma ou mais toxinas, e algumas delas estão comercialmente disponíveis. Exemplos de tais plantas são: YieldGard® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry1Ab e uma toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry9c); Herculex I® (variedade de milho que expressa uma

toxina Cry1Fa2 e a enzima fosfinotricina N-acetiltransferase (PAT) para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio); NuCOTN 33B® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac e uma toxina Cry2Ab); VipCOT® (variedade de algodão que expressa uma Vip3A e uma toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedade de batata que expressa uma toxina Cry3A); NatureGard® e Protecta®.

[0163] Exemplos adicionais de tais culturas transgênicas são:

1. **Milho Bt11** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab truncada. O milho Bt11 também expressa transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

2. **Milho Bt176** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab. O milho Bt176 também expressa transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

3. **Milho MIR604** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro

C/FR/96/05/10. Milho que foi tornado resistente a insetos através da expressão transgênica de uma toxina Cry3A modificada. Esta toxina é Cry3A055 modificada por inserção de uma sequência de reconhecimento de protease catepsina G. A preparação de tais plantas de mais transgênicas é descrita em WO 03/018810.

4. **Milho MON 863** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. O MON 863 expressa uma toxina Cry3Bb1 e tem resistência a certos insetos *Coleoptera*.

5. **Algodão IPC 531** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **Milho 1507** da Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Milho geneticamente modificado para a expressão da proteína Cry1F para alcançar resistência a certos insetos *Lepidoptera* e à proteína PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

7. **Milho NK603 × MON 810** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste em variedades de milho híbrido convencionalmente melhoradas por cruzamento das variedades geneticamente modificadas NK603 e MON 810. O milho NK603 × MON 810 expressa transgenicamente a proteína CP4 EPSPS, obtida a partir da cepa CP4 de *Agrobacterium sp.*, que confere tolerância ao herbicida Roundup® (contém glifosato), e igualmente uma toxina Cry1Ab obtida a partir da *Bacillus*

thuringiensis subsp. *kurstaki* que fornece tolerância a certos *Lepidoptera*, incluindo a broca europeia do milho.

[0164] Culturas transgênicas de plantas resistentes a insetos são também descritas em BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basileia, Suíça) Relatório 2003, (<http://bats.ch>).

[0165] O termo "plantas úteis" é para ser entendido como incluindo também plantas úteis que foram tão transformadas pelo uso de técnicas de DNA recombinante que elas são capazes de sintetizar substâncias antipatogênicas tendo uma ação seletiva, tais como, por exemplo, as assim chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRPs, ver p.ex. EP-A-0 392 225). Exemplos de tais substâncias antipatogênicas e plantas transgênicas capazes de sintetizar tais substâncias antipatogênicas são conhecidos, por exemplo, de EP-A-0 392 225, WO 95/33818 e EP-A-0 353 191. Os métodos de produção de tais plantas transgênicas são geralmente conhecidos da pessoa perita na técnica e são descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima.

[0166] As substâncias antipatogênicas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio e cálcio, por exemplo as toxinas virais KP1, KP4 ou KP6; estilbeno sintases; bibenzil sintases; quitinases; glucanases; as assim chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRPs; ver p.ex. EP-A-0 392 225); substâncias antipatogênicas produzidas por microrganismos, por exemplo antibióticos de peptídeo ou antibióticos heterocíclicos (ver p.ex. WO 95/33818) ou

fatores de proteína ou polipeptídeo envolvidos na defesa de plantas contra patogênicos (os assim chamados "genes de resistência a doenças de plantas", como descrito em WO 03/000906).

[0167] Plantas úteis de elevado interesse em conexão com a presente invenção são cereais; soja; milho; algodão; arroz; colza; girassóis; cana-de-açúcar; frutas pomáceas; frutas com caroço; citrinos; amendoins; batatas; café; chá; morangos; grama; videiras e legumes e hortaliças, como tomates, cucurbitáceas e alface.

[0168] É pretendido que o termo "lócus" de uma planta útil, como usado aqui, abranja o local onde as plantas úteis estão crescendo, onde são semeados os materiais de propagação das plantas úteis ou onde serão colocados no solo os materiais de propagação das plantas úteis. Um exemplo de um tal local é um campo, no qual estão crescendo plantas de cultivo.

[0169] O termo "material de propagação da planta" é entendido como denotando partes generativas de uma planta, tais como sementes, que podem ser usadas para a multiplicação desta última, e material vegetativo, tal como estacas ou tubérculos, por exemplo, batatas. Podem ser mencionados, por exemplo, sementes (no sentido estrito), raízes, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas e partes de plantas. Podem ser também mencionadas plantas germinadas e plantas jovens que são para serem transplantadas após a germinação ou após a emergência do solo. Estas plantas jovens podem ser protegidas antes da transplantação por meio de um tratamento total ou parcial por imersão. Preferencialmente, "material de

"propagação de plantas" é entendido como denotando sementes. Inseticidas que são de interesse particular para tratamento de sementes incluem tiametoxam, imidacloprida e clotianidina.

[0170] Um aspeto adicional da presente invenção é um método de proteção de substâncias naturais de origem animal e/ou vegetal, que foram tiradas do ciclo de vida natural, e/ou suas formas processadas contra ataque de pragas, que compreende aplicação às referidas substâncias naturais de origem animal e/ou vegetal ou suas formas processadas de uma combinação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz.

[0171] De acordo com a presente invenção, o termo "substâncias naturais de origem vegetal, que foram tiradas do ciclo de vida natural" denota plantas ou suas partes que foram coletadas do ciclo de vida natural e que estão na forma recém-coletada. Exemplos de tais substâncias naturais de origem vegetal são caules, folhas, tubérculos, sementes, frutos ou grãos. De acordo com a presente invenção, o termo "forma processada de uma substância natural de origem vegetal" é entendido como denotando uma forma de uma substância natural de origem vegetal que é o resultado de um processo de modificação. Tais processos de modificação podem ser usados para transformar a substância natural de origem vegetal em uma forma mais armazenável de uma tal substância (um bem de armazenamento). Exemplos de tais processos de modificação são pré-secagem, umedecimento, esmagamento, Trituração, moagem, compressão ou tostagem. Estando também

sob a definição de uma forma processada de uma substância natural de origem vegetal é a madeira, quer na forma de madeira em bruto, tal como madeira para construção, postes de electricidade e barreiras, ou na forma de artigos acabados, tais como móveis ou objetos feitos de madeira.

[0172] De acordo com a presente invenção, o termo "substâncias naturais de origem animal, que foram tiradas do ciclo de vida natural e/ou suas formas processadas" é entendido como denotando material de origem animal tal como pele, couros, couro, peles, pelos e semelhantes.

[0173] Uma forma de realização preferencial é um método de proteção de substâncias naturais de origem vegetal, que foram tiradas do ciclo de vida natural, e/ou suas formas processadas contra ataque de pragas, que compreende aplicação às referidas substâncias naturais de origem animal e/ou vegetal ou suas formas processadas de uma combinação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz para aumentar a eficácia e reduzir a fitotoxicidade de compostos de acordo com a fórmula (I).

[0174] Uma modalidade de realização preferida adicional é um método para proteger frutos, preferencialmente pomos, frutos com caroço, frutos moles e frutos cítricos, que foram obtidos a partir do ciclo natural da vida, e/ou suas formas processadas, que compreende aplicar a tais frutos e/ou suas formas processadas uma combinação de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz.

[0175] A composição e pacotes de combinação de acordo com a presente invenção são além do mais particularmente eficazes contra as seguintes pragas: *Myzus persicae* (afídeo), *Aphis gossypii* (afídeo), *Aphis fabae* (afídeo), *Lygus* spp. (capsídeos), *Dysdercus* spp. (capsídeos), *Nilaparvata lugens* (fulgoromorfos), *Nephrotettixcincticeps* (pulga), *Nezara* spp. (percevejos), *Euschistus* spp. (percevejos), *Leptocorisa* spp. (percevejos), *Frankliniella occidentalis* (tripes), *Tripes* spp. (tripes), *Leptinotarsa decemlineata* (besouro-dabatata), *Anthonomus grandis* (bicudo do algodoeiro), *Aonidiella* spp. (cochonilhas), *Trialeurodes* spp. (moscas brancas), *Bemisia tabaci* (mosca branca), *Ostrinia nubilalis* (broca europeia do milho), *Spodoptera littoralis* (curuquerê do algodoeiro), *Heliothis virescens* (lagarta da maçã), *Helicoverpa armigera* (lagarta da espiga do milho), *Helicoverpa zea* (lagarta da espiga do milho), *Sylepta derogata* (cigarreiro do algodão), *Pieris brassicae* (borboleta branca da couve), *Plutella xylostella* (traça das crucíferas), *Agrotis* spp. (lagartas rosca), *Chilo suppressalis* (broca do arroz), *Locusta migratoria* (acrídio), *Chortiocetes terminifera* (acrídio), *Diabrotica* spp. (lagartas da raiz), *Panonychus ulmi* (ácaro vermelho), *Panonychus citri* (ácaro purpúreo), *Tetranychus urticae* (ácaro-aranha de duas manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (aranhiço vermelho comum), *Phyllocoptura oleivora* (ácaro da falsa ferrugem), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro branco), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (carapato de boi), *Dermacentor variabilis* (carapato americano do cão), *Ctenocephalides felis* (pulga do gato),

Liriomyza spp. (lagarta mineira), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucillia* spp. (moscas varejeiras), *Blattella germanica* (barata), *Periplaneta americana* (barata), *Blatta orientalis* (barata), térmitas de Mastotermitidae (por exemplo, *Mastotermes* spp.), de Kalotermitidae (por exemplo, *Neotermes* spp.), de Rhinotermitidae (por exemplo, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratus*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, e *R. santonensis*) e de Termitidae (por exemplo, *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (formiga de fogo), *Monomorium pharaonis* (formiga faraó), *Damalinia* spp. e *Linognathus* spp. (piolhos mordedores e sugadores), *Meloidogyne* spp. (nematódeos dos nódulos das raízes), *Globodera* spp. e *Heterodera* spp. (nematódeos formadores de cistos), *Pratylenchus* spp. (nematódeos formadores de lesões), *Rhodopholus* spp. (nematódeos cavernícolas da banana), *Tylenchulus* spp. (nematódeos dos citrinos), *Haemonchus contortus* (nematódeo de ruminantes), *Caenorhabditis elegans* (verme enguia-do-vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematódeos gastrointestinais) e *Deroceras reticulatum* (lesma), *Diaphorina* spp (psilídeos), *Cacopsylla* spp (psilídeos) e *Paratriozza* ou *Bacteriocera* (psilídeos).

[0176] Em outra forma de realização, a composição e pacotes de combinação de acordo com a presente invenção são também particularmente eficazes contra as seguintes pragas: da ordem *Acarina*, por exemplo,

Acalitus spp., Aculus spp., Acaricalus spp., Aceria spp., Acarus siro, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia spp., Calipitrimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides spp., Eotetranychus spp., Eriophyes spp., Hemitarsonemus spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus spp., Ornithodoros spp., Polyphagotarsone latus, Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Phytonemus spp., Polyphagotarsonemus spp., Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp., Tarsonemus spp. e Tetranychus spp.;

da ordem Anoplura, por exemplo,

Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. e Phylloxera spp.;

da ordem Coleoptera, por exemplo,

Agriotes spp., Amphimallon majale, Anomala orientalis, Anthonomus spp., Aphodius spp., Astylus atromaculatus, Ataenius spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cerotoma spp., Conoderus spp., Cosmopolites spp., Cotinis nitida, Curculio spp., Cyclocephala spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Diloboderus abderus, Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus arator, Hypothenemus hampei, Lagria vilosa, Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Liogenys spp., Maecolaspis spp., Maladera castanea, Megascelis spp., Melighetes aeneus, Melolontha spp., Myochrous armatus, Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phyllophaga spp., Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhyssomatus aubtilis, Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Somaticus spp., Sphenophorus

spp., Sternechus subsignatus, Tenebrio spp., Tribolium spp.
e Trogoderma spp.;
da ordem Diptera, por exemplo,
Aedes spp., Anopheles spp., Antherigona soccata, Bactrocea
oleae, Bibio hortulanus, Bradysia spp., Calliphora
erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp.,
Cuterebra spp., Dacus spp., Delia spp., Drosophila
melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Geomyza
tripunctata, Glossina spp., Hypoderma spp., Hypopbosca spp.,
Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca
spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia
hyoscyami, Phobia spp., Rhagoletis spp., Rivelia
quadrifasciata, Scatella spp., Sciara spp., Stomoxys spp.,
Tabanus spp., Tannia spp. e Tipula spp.;
da ordem Hemiptera, por exemplo,
Acanthocoris scabrador, Acrosternum spp., Adelphocoris
lineolatus, Amblypelta nitida, Bathycoelia thalassina,
Blissus spp., Cimex spp., Clavigralla tomentosicollis,
Creontiades spp., Distantiella theobroma, Dichelops furcatus,
Dysdercus spp., Edessa spp., Euchistus spp., Eurydema
pulchrum, Eurygaster spp., Halyomorpha halys, Horcias
nobilellus, Leptocoris spp., Lygus spp., Margarodes spp.,
Murgantia histrionic, Neomegalotomus spp., Nesidiocoris
tenuis, Nezara spp., Nysius simulans, Oebalus insularis,
Piesma spp., Piezodorus spp., Rhodnius spp., Sahlbergella
singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophara spp., Thyanta
spp., Triatoma spp., Vatiga illudens;
Acyrthosium pisum, Adalges spp., Agalliana ensigera,
Agonoscena targionii, Aleurodicus spp., Aleurocanthus spp.,

Aleurolobus barodensis, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Amarasca biguttula*, *Amritodus atkinsoni*, *Aonidiella spp.*, *Aphididae*, *Aphis spp.*, *Aspidiotus spp.*, *Aulacorthum solani*, *Bactericera cockerelli*, *Bemisia spp.*, *Brachycaudus spp.*, *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla spp.*, *Cavariella aegopodii Scop.*, *Ceroplastes spp.*, *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Cicadella spp.*, *Cofana spectra*, *Cryptomyzus spp.*, *Cicadulina spp.*, *Coccus hesperidum*, *Dalbulus maidis*, *Dialeurodes spp.*, *Diaphorina citri*, *Diuraphis noxia*, *Dysaphis spp.*, *Empoasca spp.*, *Eriosoma larigerum*, *Erythroneura spp.*, *Gascardia spp.*, *Glycaspis brimblecombei*, *Hyadaphis pseudobrassicae*, *Hyalopterus spp.*, *Hyperomyzus pallidus*, *Idioscopus clypealis*, *Jacobiasca lybica*, *Laodelphax spp.*, *Lecanium corni*, *Lepidosaphes spp.*, *Lopaphis erysimi*, *Lyogenys maidis*, *Macrosiphum spp.*, *Mahanarva spp.*, *Metcalfa pruinosa*, *Metopolophium dirhodum*, *Myndus crudus*, *Myzus spp.*, *Neotoxoptera sp.*, *Nephrotettix spp.*, *Nilaparvata spp.*, *Nippolachnus piri Mats.*, *Odonaspis ruthae*, *Oregma lanigera Zehnter*, *Parabemisia myricae*, *Paratriozza cockerelli*, *Parlatoria spp.*, *Pemphigus spp.*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella spp.*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera spp.*, *Planococcus spp.*, *Pseudaulacaspis spp.*, *Pseudococcus spp.*, *Pseudatomoscelis seriatus*, *Psylla spp.*, *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidiotus spp.*, *Quesada gigas*, *Recilia dorsalis*, *Rhopalosiphum spp.*, *Saissetia spp.*, *Scaphoideus spp.*, *Schizaphis spp.*, *Sitobion spp.*, *Sogatella furcifera*, *Spissistilus festinus*, *Tarophagus Proserpina*, *Toxoptera spp.*, *Trialeurodes spp.*, *Tridiscus sporoboli*,

Trionymus spp., Trioza erytreae, Unaspis citri, Zygina flammigera, Zyginidia scutellaris;
 da ordem Hymenoptera, por exemplo,
Acromyrmex, Arge spp., Atta spp., Cephus spp., Diprion spp.,
Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp., Slenopsis invicta, Solenopsis spp. e Vespa spp.;
 da ordem Isoptera, por exemplo,
Coptotermes spp., Cornitermes cumulans, Incisitermes spp., Macrotermes spp., Mastotermes spp., Microtermes spp., Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate;
 da ordem Lepidoptera, por exemplo,
Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyresthia spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp., Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp., Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculifera, Grapholita spp., Hedya nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp., Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera

scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp., Noctua spp., Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp., Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogata, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, e Yponomeuta spp.;

da ordem *Mallophaga*, por exemplo,

Damalinea spp. e *Trichodectes spp.*;

da ordem *Orthoptera*, por exemplo,

Blatta spp., *Blattella spp.*, *Gryllotalpa spp.*, *Leucophaea madera*, *Locusta spp.*, *Neocurtilla hexadactyla*, *Periplaneta spp.*, *Scapteriscus spp.*, e *Schistocerca spp.*;

da ordem *Psocoptera*, por exemplo,

Liposcelis spp.;

da ordem *Siphonaptera*, por exemplo,

Ceratophyllus spp., *Ctenocephalides spp.* e *Xenopsylla cheopis*;

da ordem *Thysanoptera*, por exemplo,

Calliothrips phaseoli, *Frankliniella spp.*, *Heliothrips spp.*, *Hercinothrips spp.*, *Parthenothrips spp.*, *Scirtothrips aurantii*, *Sericothrips variabilis*, *Taeniothrips spp.*, *Thrips spp.*;

da ordem *Thysanura*, por exemplo,
Lepisma saccharina.

[0177] Os ingredientes ativos de acordo com a invenção podem ser usados para controle, i.e., contenção ou destruição, de pragas do tipo acima mencionado que ocorrem em particular em plantas, especialmente em plantas úteis e plantas ornamentais na agricultura, na horticultura e em florestas, ou em órgãos, tais como frutos, flores, folhagem, caules, tubérculos ou raízes, de tais plantas, e em alguns casos mesmo órgãos de plantas que são formados em um momento posterior permanecem protegidos contra estas pragas.

[0178] As misturas da invenção podem ser usadas para controle de pragas em várias plantas, incluindo soja, alfafa, brássicas (p.ex. bróculos, couve, couve-flor), ou culturas oleaginosas, tais como colza, mostarda, cabola, papoilas, azeitonas, girassóis, coco, rícino, cacau ou amendoins, ou batatas (incluindo batatas-doce), amêndoas, legumes com frutos (p.ex., tomates, pimenta, pimenta-chili, beringela, etc.), vegetais folhosos (alface, espinafre), legumes com bulbo (e.g. cebola, alho-poró, etc.), uvas, frutos, por exemplo pomoideas, frutos de caroço ou frutos macios (p.ex., maçãs, peras, ameixas, pêssegos, nectarinas, amêndoas, cerejas, etc.) ou bagas, por exemplo, morangos, framboesas ou amoras.

[0179] Outras culturas alvo adequadas são, em particular, cereais, como trigo, cevada, centeio, aveia, arroz, mais ou sorgo; beterraba, como beterraba de açúcar ou forrageira; culturas leguminosas, como feijões, lentilhas, ervilhas, amendoins ou soja; cucurbitáceas, como abóboras, pepinos,

abobrinha ou melões; plantas de fibras, como algodão, linho, cânhamo ou juta; citrinos, como laranjas, limões, toranja ou tangerinas; vegetais, como espinafre, alface, espargos, repolhos, cenouras, cebolas ou pimentões; Lauraceae, como abacate, *Cinnamomum* ou cânfora; e também tabaco, nozes (por exemplo, nozes pecã, noz), café, cana-de-açúcar, chá, pimenta, videiras, frutos tropicais (por exemplo, papaia, manga), lúpulo, a família das bananas, plantas de látex e plantas ornamentais. As misturas da invenção podem ser também aplicadas em gramado, relvado e pastos.

[0180] As misturas da invenção podem ser usadas em soja para controlar, por exemplo, *Elasmopalpus lignosellus*, *Diloboderus abderus*, *Diabrotica speciosa*, *Sternechus subsignatus*, *Formicidae*, *Agrotis ypsilon*, *Julus spp.*, *Anticarsia gemmatalis*, *Megascelis spp.*, *Procornitermes spp.*, *Gryllotalpidae*, *Nezara viridula*, *Piezodorus spp.*, *Acrosternum spp.*, *Neomegalotomus spp.*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Edessa spp.*, *Liogenys fuscus*, *Euchistus heros*, broca do caule, *Scaptocoris castanea*, *phyllophaga spp.*, *Pseudoplusia includens*, *Spodoptera spp.*, *Bemisia tabaci*, *Agriotes spp.*, *Aphis sp* (por exemplo, *Aphis glycines*). As misturas da invenção são preferencialmente usadas em soja para controlar *Diloboderus abderus*, *Diabrotica speciosa*, *Nezara viridula*, *Piezodorus spp.*, *Acrosternum spp.*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Euchistus heros*, *phyllophaga spp.*, *Agriotes sp*, *Aphis sp*.

[0181] As misturas da invenção podem ser usadas em milho para controlar, por exemplo, *Euchistus heros*, *Dichelops furcatus*, *Diloboderus abderus*, *Elasmopalpus lignosellus*,

Spodoptera frugiperda, *Nezara viridula*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Agrotis ypsilon*, *Diabrotica speciosa*, *Heteroptera*, *Procornitermes ssp.*, *Scaptocoris castanea*, *Formicidae*, *Julus ssp.*, *Dalbulus maidis*, *Diabrotica virgifera*, *Mocis latipes*, *Bemisia tabaci*, *heliothis spp.*, *Tetranychus spp.*, *thrips spp.*, *phyllophaga spp.*, *scaptocoris spp.*, *Liogenys fuscus*, *Spodoptera spp.*, *Ostrinia spp.*, *Sesamia spp.*, *Agriotes spp.*, *Aphis sp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em milho para controlar *Euchistus heros*, *Dichelops furcatus*, *Diloboderus abderus*, *Nezara viridula*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Tetranychus spp.*, *thrips spp.*, *phyllophaga spp.*, *scaptocoris spp.*, *Agriotes spp.*, *Aphis sp.*

[0182] As misturas da invenção podem ser usadas em cana-de-açúcar para controlar, por exemplo, *Sphenophorus spp.*, térmicas, *Mahanarva spp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em cana-de-açúcar para controlar térmicas, *Mahanarva spp.*

[0183] As misturas da invenção podem ser usadas em alfafa para controlar, por exemplo, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Colias eurytheme*, *Collops spp.*, *Empoasca solana*, *Epitrix*, *Geocoris spp.*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Spissistilus spp.*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em alfafa para controlar *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Empoasca solana*, *Epitrix*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Trichoplusia ni*.

[0184] As misturas da invenção podem ser usadas em brássicas para controlar, por exemplo, *Plutella xylostella*, *Pieris spp.*, *Mamestra spp.*, *Plusia spp.*, *Trichoplusia ni*, *Phyllotreta spp.*, *Spodoptera spp.*, *Emoasca solana*, *thrips spp.*, *Spodoptera spp.*, *Delia spp.*, *Brevicoryne sp.*, *Macrosiphum sp.*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em brássicas para controlar *Plutella xylostella*, *Pieris spp.*, *Plusia spp.*, *Trichoplusia ni*, *Phyllotreta spp.*, *thrips sp.*.

[0185] As misturas da invenção podem ser usadas em colza, por exemplo, canola, para controlar, por exemplo, *Meligethes spp.*, *Ceutorhynchus napi*, *Psylloides spp.*.

[0186] As misturas da invenção podem ser usadas em batatas, incluindo batatas-doces, para controlar, por exemplo, *Emoasca spp.*, *Leptinotarsa spp.*, *Diabrotica speciosa*, *Phthorimaea spp.*, *Paratriozza spp.*, *Maladera matrida*, *Agriotes spp.*, *Bemisia sp.*, *Myzus sp.*, *Macrosiphum sp.*, *Aphis sp.*, *Aulacorthum sp.*, *Rhopalosiphum sp.*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em batatas, incluindo batatas-doces, para controlar *Emoasca spp.*, *Leptinotarsa spp.*, *Diabrotica speciosa*, *Phthorimaea spp.*, *Paratriozza spp.*, *Agriotes spp.*, *Bemisia sp.*, *Myzus sp.*, *Macrosiphum sp.*, *Aphis sp.*, *Aulacorthum sp.*, *Rhopalosiphum sp.*.

[0187] As misturas da invenção podem ser usadas em algodão para controlar, por exemplo, *Aphis gossypii*, *Anthonomus grandis*, *Pectinophora spp.*, *heliothis spp.*, *Spodoptera spp.*, *Tetranychus spp.*, *Emoasca spp.*, *thrips spp.*, *Bemisia tabaci*, *Lygus spp.*, *phyllophaga spp.*, *Scaptocoris spp.*. As

misturas da invenção são preferencialmente usadas em algodão para controlar *Aphis gossypii*, *Anthonomus grandis*, *Tetranychus spp.*, *Empoasca spp.*, *thrips spp.*, *Lygus spp.*, *phyllophaga spp.*, *Scaptocoris spp.*

[0188] As misturas da invenção podem ser usadas em arroz para controlar, por exemplo, *Nilaparvata lugens*, *Leptocorisa spp.*, *Cnaphalocrosis spp.*, *Chilo spp.*, *Scirpophaga spp.*, *Lissorhoptrus spp.*, *Oebalus pugnax*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em arroz para controlar *Nilaparvata lugens*, *Leptocorisa spp.*, *Lissorhoptrus spp.*, *Oebalus pugnax*.

[0189] As misturas da invenção podem ser usadas em café para controlar, por exemplo, *Brevipalpus sp*, *Hypothenemus Hampei*, *Perileucoptera Coffeella*, *Tetranychus spp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em café para controlar *Hypothenemus Hampei*, *Perileucoptera Coffeella*, *Brevipalpus sp.* As misturas da invenção podem ser usadas em citrinos para controlar, por exemplo, *Panonychus citri*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Brevipalpus spp.*, *Diaphorina citri*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Unaspis spp.*, *Ceratitis capitata*, *Phyllocnistis spp.*, *Brevipalpus sp.* *Aonidiella sp*, *Parlatoria sp*, *Ceroplastes sp*, *Planococcus sp*, *Pseudococcus sp.*, *Tetranychus sp.*, *Aphis sp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em citrinos para controlar *Panonychus citri*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Brevipalpus spp.*, *Diaphorina citri*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Phyllocnistis spp.*, *Brevipalpus sp.*, *Aonidiella sp*, *Parlatoria sp*, *Ceroplastes sp*, *Planococcus sp*, *Pseudococcus sp.*, *Tetranychus sp.*, *Aphis sp.*

[0190] As misturas da invenção podem ser usadas em amêndoas para controlar, por exemplo, *Amyelois transitella*, *Tetranychus spp.*.

[0191] As misturas da invenção podem ser utilizadas em legumes com frutos, incluindo tomates, pimenta, chili, berinjela, pepino, *Cucurbita* etc, para o controle de *Myzus sp.*, *Aphis sp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Polyphagotarsonemus spp.*, *Aculops spp.*, *Empoasca spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.*, *Tuta absoluta*, *Liriomyza spp.*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes spp.*, *Paratrhoiza spp.*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella spp.*, *Anthonomus spp.*, *Phyllotreta spp.*, *Amrasca spp.*, *Epilachna spp.*, *Halyomorpha spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Leucinodes spp.*, *Neoleucinodes spp.* As misturas da invenção são utilizadas de preferência em legumes com frutos, incluindo tomates, pimenta, chili, berinjela, pepino, *Cucurbita* etc, para o controle de, por exemplo, *Myzus sp.*, *Aphis sp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Polyphagotarsonemus spp.*, *Aculops spp.*, *Empoasca spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.*, *Tuta absoluta*, *Liriomyza spp.*, *Paratrhoiza spp.*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella spp.*, *Amrasca spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Leucinodes spp.*, *Neoleucinodes spp.*.

[0192] As misturas da invenção podem ser usadas em chá para controlar, por exemplo, *Pseudaulacaspis spp.*, *Empoasca spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Caloptilia theivora*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em chá para controlar *Empoasca spp.*, *Scirtothrips spp.*.

[0193] As misturas da invenção podem ser usadas em legumes com bulbo, incluindo cebola, alho-poró, etc., para

controlar, por exemplo, *thrips spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.*. As misturas da invenção são preferencialmente usadas em legumes com bulbo, incluindo cebola, alho-poró, etc., para controlar *thrips spp.*

[0194] As misturas da invenção podem ser usadas em uvas para controlar, por exemplo, *Empoasca spp.*, *Lobesia spp.*, *Frankliniella spp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Rhipiphorothrips Cruentatus*, *Eotetranychus Willamettei*, *Erythroneura Elegantula*, *Scaphoides spp.*, *Pseudococcus sp.*, *Planococcus sp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em uvas para controlar *Frankliniella spp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Rhipiphorothrips Cruentatus*, *Scaphoides spp.*, *Pseudococcus sp.*, *Planococcus sp.*.

[0195] As misturas da invenção podem ser usadas em pomoideas, incluindo maçãs, peras, etc., para controlar, por exemplo, *Cacopsylla spp.*, *Psylla spp.*, *Panonychus ulmi*, *Cydia pomonella*, *Quadraspidiotus sp.*, *Lepidosaphes sp.*, *Aphis sp.*, *Dysaphis sp.*, *Eriosoma sp.* As misturas da invenção são preferencialmente utilizadas em frutos pomáceos, incluindo maçãs, peras, etc., para o controle de *Cacopsylla spp.*, *Psylla spp.*, *Panonychus ulmi*, *Quadraspidiotus sp.*, *Lepidosaphes sp.*, *Aphis sp.*, *Dysaphis sp.*, *Eriosoma sp.*.

[0196] As misturas da invenção podem ser usadas em frutos de caroço para controlar, por exemplo, *Grapholita molesta*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Frankliniella spp.*, *Tetranychus spp.*, *Myzus sp.* As misturas da invenção são preferencialmente usadas em frutos de caroço para controlar

Scirtothrips spp., *thrips spp.*, *Frankliniella spp.*,
Tetranychus spp., *Myzus sp.*

[0197] A quantidade de um pacote com uma composição e combinação da invenção que será aplicada, dependerá de vários fatores, tais como os compostos usados; o alvo do tratamento, tal como, por exemplo, plantas, solo ou sementes; o tipo de tratamento, tal como, por exemplo, pulverização, empoeiramento ou tratamento de sementes; a finalidade do tratamento, tal como, por exemplo, profilática ou terapêutica; o tipo de praga que será controlada ou o tempo de aplicação.

[0198] A invenção proporciona também misturas adequadas para gestão de resistência. Em particular, as misturas de acordo com a invenção são adequadas para controle de insetos, por exemplo da ordem *Hemiptera*, tais como afídeos (p.ex., *Myzus spp.*), que são resistentes a inseticidas neonicotinoides. O método compreende aplicação aos referidos insetos resistentes a neonicotinoides de uma mistura de acordo com a invenção.

[0199] As misturas da invenção são particularmente aplicáveis ao controle de insetos resistentes a neonicotinoides (e resistência a neonicotinoides em insetos) da ordem *Hemiptera*, tais como: *Acyrthosiphum pisum*, *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis frangulae*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis nasturtii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraecola*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brevicoryne brassicae*, *Diuraphis noxia*, *Dysaphis devecta*, *Dysaphis plantaginea*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus pruni*, *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum avenae*,

Macrosiphum euphorbiae, *Macrosiphum rosae*, *Myzus cerasi* F.,
Myzus nicotianae, *Myzus persicae*, *Nasonovia ribisnigri*,
Pemphigus bursarius, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum insertum*
Wa., *Rhopalosiphum maidis* Fitch, *Rhopalosiphum padi* L.,
Schizaphis graminum Rond., *Sitobion avenae*, *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricola*, *Phylloxera vitifoliae*,
Acyrtosiphon dirhodum, *Acyrtosiphon solani*, *Aphis forbesi*,
Aphis grossulariae, *Aphis idaei*, *Aphis illinoensis*, *Aphis maidiradicis*, *Aphis ruborum*, *Aphis schneideri*, *Brachycaudus persicaecola*, *Cavariella aegopodii* Scop., *Cryptomyzus galeopsidis*, *Cryptomyzus ribis*, *Hyadaphis pseudobrassicae*,
Hyalopterus amygdali, *Hyperomyzus pallidus*, *Macrosiphoniella sanborni*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus malisuctus*, *Myzus varians*, *Neotoxoptera sp*, *Nippolachnus piri* Mats., *Oregma lanigera* Zehnter, *Rhopalosiphum fitchii* Sand., *Rhopalosiphum nymphaeae*, *Rhopalosiphum sacchari* Ze, *Sappaphis piricola* Okam. + T, *Schizaphis piricola*, *Toxoptera theobromae* Sch, e *Phylloxera coccinea*,

[0200] *Aleurodicus dispersus*, *Aleurocanthus spiniferus*, *Aleurocanthus woglumi*, *Aleurodicus cocois*, *Aleurodicus destructor*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus floccosus*, *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolli*, *Dialeurodes citri*, *Dialeurodes citrifolli*, *Parabemisia myricae*, *Trialeurodes packardi*, *Trialeurodes ricini*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trialeurodes variabilis*,

[0201] *Agonoscena targionii*, *Bactericera cockerelli*, *Cacopsylla pyri*, *Cacopsylla pyricola*, *Cacopsylla pyrisuga*, *Diaphorina citri*, *Glycaspis brimblecombei*, *Paratrionza cockerelli*, *Troza erytreae*,

[0202] *Amarasca biguttula biguttula*, *Amritodus atkinsoni*, *Cicadella viridis*, *Cicadulina mbila*, *Cofana spectra*, *Dalbulus maidis*, *Empoasca decedens*, *Empoasca biguttula*, *Empoasca fabae*, *Empoasca vitis*, *Empoasca papaya*, *Idioscopus clypealis*, *Jacobiasca lybica*, *Laodelphax striatellus*, *Myndus crudus*, *Nephotettix virescens*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella saccharicida*, *Perkinsiella vastatrix*, *Recilia dorsalis*, *Sogatella furcifera*, *Tarophagus Proserpina*, *Zygina flammigera*,

[0203] *Acanthocoris scabrador*, *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathycoelia thalassina*, *Blissus leucopterus*, *Clavigralla tomentosicollis*, *Edessa meditabunda*, *Eurydema pulchrum*, *Eurydema rugosum*, *Eurygaster Maura*, *Euschistus servus*, *Euschistus tristigmus*, *Euschistus heros*, *Helopeltis antonii*, *Horcias nobilellus*, *Leptocorisa acuta*, *Lygus lineolaris*, *Lygus hesperus*, *Murgantia histrionic*, *Nesidiocoris tenuis*, *Nezara viridula*, *Oebalus insularis*, *Scotinophara coarctata*.

[0204] Exemplos específicos de Hemiptera resistentes a neonicotinoides incluem *Bemisia tabaci*, *Myzus persicae*, *Nilaparvata lugens*, *Aphis gossypii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Bactericera cockerelli*.

[0205] Preferencialmente, os insetos resistentes a neonicotinoides são um ou mais de, por exemplo, *Acyrtosiphum pisum*, *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis frangulae*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis nasturtii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraecola*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brevicoryne brassicae*, *Diuraphis*

noxia, Dysaphis devecta, Dysaphis plantaginea, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus pruni, Lipaphis erysimi, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphum rosae, Myzus cerasi F., Myzus nicotianae, Myzus persicae, Nasonovia ribisnigri, Pemphigus bursarius, Phorodon humuli, Rhopalosiphum insertum Wa, Rhopalosiphum maidis Fitch, Rhopalosiphum padi L., Schizaphis graminum Rond., Sitobion avenae, Toxoptera aurantii, Toxoptera citricola, Phylloxera vitifoliae, Bemisia tabaci, Myzus persicae, Nilaparvata lugens, Aphis gossypii, Trialeurodes vaporariorum, Bactericera cockerelli.

[0206] Mais preferencialmente, os insetos resistentes a neonicotinoides são um ou mais de, como exemplo, *Bemisia tabaci, Myzus persicae, Nilaparvata lugens, Aphis gossypii, Trialeurodes vaporariorum, Bactericera cockerelli.*

[0207] O método da invenção compreende aplicar às plantas úteis, ao local das mesmas ou ao material de propagação das mesmas, na forma de uma mistura ou separadamente, uma quantidade agregada eficaz de um composto da fórmula (I) e um ou mais polisiloxanos.

[0208] As combinações de acordo com a invenção têm uma ação sistêmica e podem ser usadas como pesticidas para tratamento de folhas e solo.

[0209] Com a composição e pacote de combinação de acordo com a invenção, é possível inibir ou destruir as pragas que ocorrem em plantas ou em partes de plantas (frutos, flores, folhas, talos, tubérculos, raízes) em diferentes plantas úteis, enquanto ao mesmo tempo as partes de plantas que

crescem posteriormente são também protegidas contra ataque por pragas.

[0210] A composição e pacote de combinação são de interesse particular para o controle de pragas em várias plantas úteis ou suas sementes, especialmente em culturas de campo tais como batatas, tabaco e beterrabas-sacarinhas, e trigo, centeio, cevada, aveia, arroz, milho, gramados, algodão, soja, colza, culturas de leguminosas, girassol, café, cana-de-açúcar, frutos e plantas ornamentais em horticultura e viticultura, em vegetais tais como pepinos, feijões e cucurbitáceas.

[0211] A composição e pacote de combinação de acordo com a invenção são aplicadas por tratamento das pragas, das plantas úteis, do seu lócus, do seu material de propagação, das substâncias naturais de origem vegetal e/ou animal, que foram tiradas do ciclo de vida natural, e/ou suas formas processadas, ou dos materiais industriais ameaçados por ataques de pragas, com uma composição e pacote de compostos de fórmula (I) e polisiloxano (por exemplo, de acordo com a fórmula (II)) em uma quantidade eficaz.

[0212] A composição ou pacote de combinação de acordo com a invenção podem ser aplicadas antes ou após a infecção ou contaminação das plantas úteis, do seu material de propagação, das substâncias naturais de origem vegetal e/ou animal, que foram tiradas do ciclo de vida natural, e/ou suas formas processadas, ou dos materiais industriais pelas pragas.

[0213] A composição ou pacote de combinação de acordo com a invenção podem ser usadas para controle, i.e., contenção

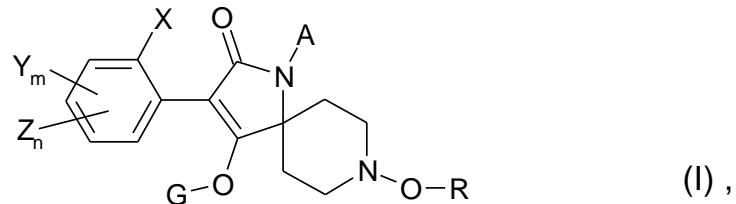
ou destruição, de pragas do tipo mencionado acima que ocorrem em plantas úteis em agricultura, em horticultura e em florestas, ou em órgãos de plantas úteis, tais como frutos, flores, folhagem, caules, tubérculos ou raízes, e em alguns casos mesmo os órgãos de plantas úteis que são formados em um momento posterior permanecem protegidos contra estas pragas.

[0214] As formulações de acordo com a invenção e o processo para a sua preparação são descritos a título de exemplo de seguida sem a invenção poder ser considerada como estando limitada a estas formas de realização exemplares.

[0215] Quando forem mencionados em baixo intervalos, fórmulas gerais ou classes de compostos estes destinam-se a incluir não apenas os intervalos ou grupos correspondentes, mas também intervalos parciais ou grupos parciais de compostos que podem ser obtidos por remoção de valores individuais (intervalos) ou compostos.

EXEMPLOS

[0216] Os exemplos seguintes foram realizados com um composto de acordo com a fórmula (I) da invenção



em que A é metila, m é 1, n é 1, X é metila, Y está na posição *ortho* e é metila, Z está na posição *para* e é cloro, G é -(C=O)OCH₂CH₃, R é metila. Este composto é referido como Composto (C) em baixo.

1. Sistema de Teste "Eficácia - controle de afídeos (*Myzus persicae*) na couve chinesa"

[0217] As eficáncias do Composto (C) formuladas como formulação SC em combinação com diferentes adjuvantes disponíveis comercialmente são avaliadas em este teste. O teste foi preparado como "teste translaminar", ou seja, folhas maduras e horizontalmente expostas de plantas de couve chinesa foram pulverizadas no topo a uma taxa de 20g AI/ha. Logo após aplicação (2 h AA), uma população mista de *Myzus persicae* foi infestada no lado inferior das folhas aplicadas. Três plantas por tratamento foram mantidas sob condições de estufa (22 °C, 14h de regime de luz, ca. 60% h.r.). A eficácia translaminar (mortalidade de afídeos) foi calculada com a ajuda da fórmula de Abbot 6 DAA. Resultados (média de 3 replicados) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: A eficácia translaminar do Composto (C) com diferentes adjuvantes 6 DAA

Adjuvante de mistura em tanque	mg adj / L	% Mortalida de., corr.	ST.DEV.
Controle		0,0	0,0
Sem adjuvante		36,7	32,1
EW400	200	97,8	1,5
Atplus 463®	500	99,0	0,5
Atplus 463®	1000	99,3	0,8
Actirob B®	500	98,8	0,8
Actirob B®	1000	98,7	0,6
Trend 90®	500	95,8	0,8

Geropon DOS-PG®	200	99,3	0,8
Breakthru®S233	500	98,2	0,6
Breakthru®S240	500	97,0	1,8

[0218] Breakthru S233 e S240 são adjuvantes de mistura em tanque de polisiloxano de acordo com a invenção. Especificamente Breakthru® S233 é um trisiloxano não iônico e Breakthru® S240 é um trisiloxano modificado por poliéster.

[0219] Geropon® DOS-PG é um dioctilsulfosuccinato de sódio em solução de água glicolada da Rhodia.

Trend 90® = álcool isodecílico etoxilado (tensioativos orgânicos não iônicos) da DuPont

EW400 = emulsão de metiléster de óleo de colza (óleo vegetal esterificado). Isto é aqui usado como o padrão.

Atplus 463® = 60% de óleo de parafina, 40% de oleato POE-sorbitol, POE-álcool tridecílico (óleos minerais)

Actirob B® = 95,2%p/p metiléster de óleo de colza (óleo vegetal esterificado)

[0220] Na ausência de um adjuvante, o controle de afídeos translaminares foi fraco enquanto a adição de um adjuvante resultou em controle total de afídeos com todos os adjuvantes. Assim, pode ser observado que para o controle de afídeos que se alimentam no lado inferior das folhas, são necessários adjuvantes para melhorar a eficácia translaminar do composto ativo.

2. Sistema de Teste "Couve - segurança da cultura (fitotoxicidade)"

[0221] A segurança da cultura do Composto (C) formulado como formulação SC em combinação com diferentes adjuvantes disponíveis comercialmente foi avaliada em plantas de couve chinesa. Este teste foi feito em paralelo com o teste 1 e as plantas foram de qualidade idêntica. Foram pulverizadas plantas inteiras com as respectivas soluções de teste a uma taxa de 200g AI/ha que é dez vezes superior à taxa de eficácia no teste 1. A segurança da cultura dos adjuvantes sozinhos (sem ingrediente ativo) foi também avaliada para mostrar que estes não provocam inherentemente reações fitotóxicas na planta. A taxa de adjuvante na formulação em branco (sem ingrediente ativo) foi ajustada para a respectiva taxa AI. A folhagem tratada foi avaliada 7 DAA e 14 DAA quanto a sinais de fitotoxicidade. Durante este período, três plantas por tratamento foram mantidas sob condições de estufa (25 °C, 14h de regime de luz, ca. 60% h.r.). A fitotoxicidade foi avaliada como área por folha afetada: 0% significa que não foram detectados sintomas fitotóxicos e 50% significa metade das reações fitotóxicas demonstradas na área da folha como lesões, etc.

[0222] Resultados médios de fitotoxicidade dos adjuvantes de mistura em tanque sozinhos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Segurança de cultura de adjuvantes de mistura em tanque sozinhos em couve chinesa 7 e 14 DAA

Adjuvante de mistura em tanque	mg adj / L	% fito DAA	% fito DAA
Controle		0,0	0,0
EW400	200	0,0	0,0
Atplus® 463	500	0,0	0,0
Atplus®463	1000	0,0	0,0
Actirob® B	500	0,0	0,0
Actirob® B	1000	0,0	0,0
Breakthru® S 233	500	0,0	0,0
Breakthru® S 240	500	0,0	0,0
Trend® 90	500	0,0	0,0
Geropon® DOS-PG	800	0,0	0,0

[0223] Na Tabela 2, é mostrado que adjuvantes sozinhos não causam quaisquer reações fitotóxicas nas plantas.

[0224] Resultados médios de fitotoxicidade dos diferentes adjuvantes de mistura em tanque misturados com Composto (C) são mostrados Tabela 3.

Tabela 3 Segurança de cultura de diferentes adjuvantes de mistura em tanque com Composto (C)

Adjuvante de mistura em tanque	mg adj / L	% fito DAA	% fito DAA
Controle		0	0
Sem adjuvante		0,0	1,3

EW400	200	30,0	30,0
Atplus® 463	1000	30,0	30,0
Actirob® B	1000	31,7	33,3
Breakthru® S 233	500	0,0	3,0
Breakthru® S 240	500	2,0	5,0
Trend® 90	500	0,0	0,0
Geropon® DOS-PG	800	15	13,3

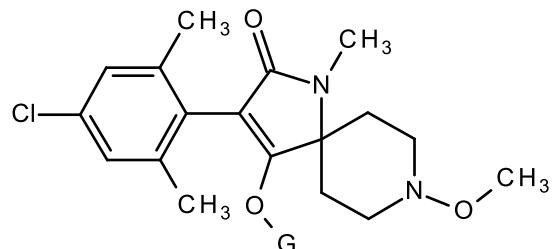
[0225] Surpreendentemente, à taxa elevada de 200 g AI / ha, todas as composições mostraram um nível inaceitável de fitotoxicidade em estas plantas cultivadas em estufa, exceto as composições da invenção com os adjuvantes de polisiloxano Breakthru S233 e S240 e os adjuvantes Trend®90 e Geropon® DOS-PG. Isto é altamente surpreendente, uma vez que como mostrado acima no exemplo 1, a combinação dos adjuvantes de polisiloxano e o composto de acordo com a fórmula (I) não apenas mostrou quase ausência de fitotoxicidade, como também providenciou simultaneamente eficácia excelente contra as pragas (Tabela 1). Esperar-se-ia, como se observou com os outros adjuvantes, que eficácia aumentada também se traduzisse como risco aumentado de fitotoxicidade. O aumento na segurança de cultura destas composições muito eficazes é verdadeiramente notável e não poderia ser previsto por um entendido na técnica.

[0226] Os adjuvantes mais preferidos são adjuvantes de polisiloxano Breakthru S233 e S240, que providenciam

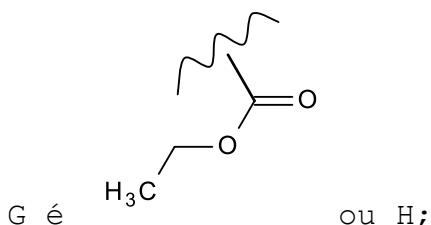
surpreendentemente a menor fitotoxicidade e a melhor eficácia combinada juntamente com os compostos de ácido tetrâmico desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição pesticida caracterizada pelo fato de que compreende um composto de ácido tetrâmico da fórmula (I)



em que

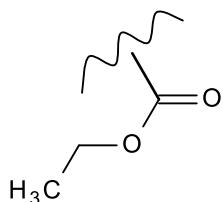


ou um seu sal agroquimicamente aceitável ou N-óxido de fórmula (I);

e um adjuvante de mistura de tanque selecionado de um ou mais de

- polisiloxano(s)
- dioctilsulfosuccinato de sódio
- álcool isodecílico etoxilado.

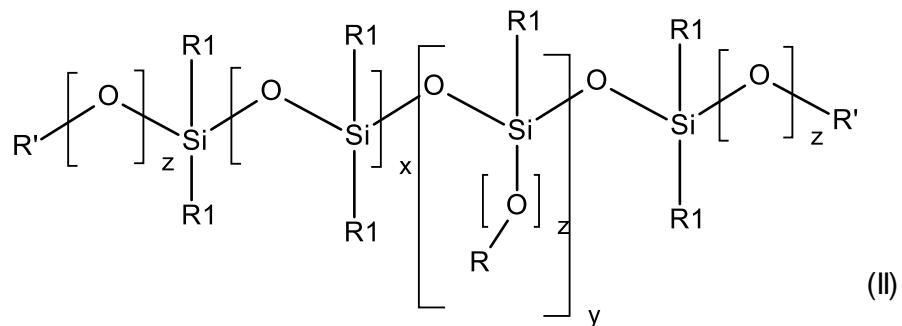
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que G é



3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o composto de fórmula (I) é formulado como um concentrado de suspensão, concentrado de emulsão, pó molhável, grânulo dispersível em água, líquido

solúvel, emulsão em água, dispersão de óleo, grânulo solúvel ou pó solúvel.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o adjuvante é um polisiloxano selecionado de acordo com a fórmula (II)



em que

z é 0 ou 1

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio,

R é $C_nH_{2n}O(C_{e}H_{2e}O)_pK$ ou $Si_nR_{12n}O(Si_eR_{12e}O)_pK$

$R1$ são independentemente radicais alquila, alquenila ou alquinila com 1 a 4 átomos de carbono ou radicais arila

n é 1, 2, 3, 4 ou superior

e é 1, 2, 3, 4 ou superior

p é 0 ou superior

K é H , um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono ou $SiR_{12}R_2$, em que $R2$ é hidrogênio ou um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono.

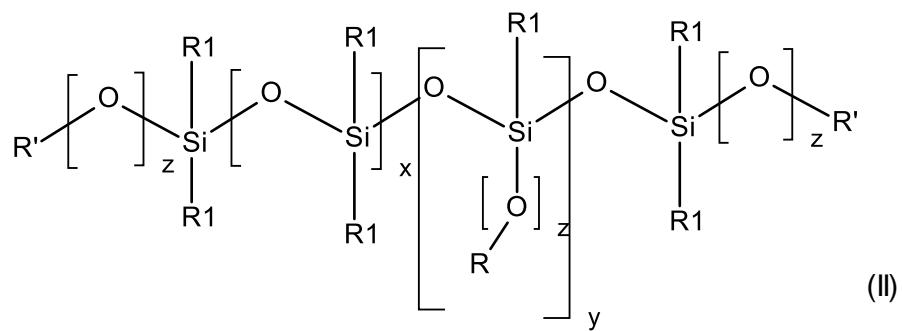
5. Pacote de combinação caracterizado pelo fato de que compreende a combinação de um composto de formula (I),

como definido na reivindicação 1 ou 2 e um adjuvante selecionado de um ou mais de

- um polisiloxano
- um dioctilsulfosuccinato de sódio
- um álcool isodecílico etoxilado

em que um primeiro recipiente contém o composto de acordo com a fórmula (I) e um segundo recipiente contém o referido adjuvante.

6. Pacote de combinação de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o adjuvante é um polisiloxano selecionado de acordo com a fórmula (II)



em que

z é 0 ou 1

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O(C_{e}H_{2e}O)_pK$ ou $Si_nR1_{2n}O(Si_eR1_{2e}O)_pK$

$R1$ são independentemente radicais alquila, alquenila ou alquinila com 1 a 4 átomos de carbono ou radicais arila

n é 1, 2, 3, 4 ou superior

e é 1, 2, 3, 4 ou superior

p é 0 ou superior

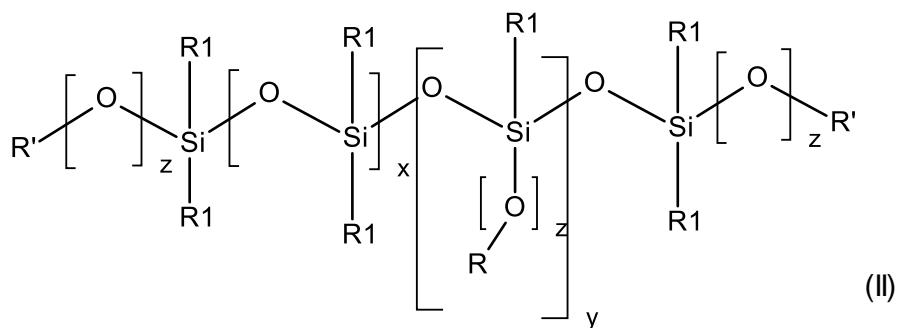
K é H, um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono ou SiR₁R₂, em que R₂ é hidrogênio ou um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono.

7. Utilização caracterizada pelo fato de ser de um ou mais de

- polisiloxano
- dioctilsulfosuccinato de sódio
- álcool isodecílico etoxilado

como um adjuvante de mistura em tanque para uma composição pesticida compreendendo um composto de ácido tetrâmico da fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2.

8. Utilização de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o polisiloxano é selecionado de acordo com a fórmula (II)



z é 0 ou 1

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio

R é C_nH_{2n}O(C_eH_{2e}O)_pK ou Si_nR_{12n}O(Si_eR_{12e}O)_pK

R₁ são independentemente radicais alquila, alquenila ou alquinila com 1 a 4 átomos de carbono ou radicais arila

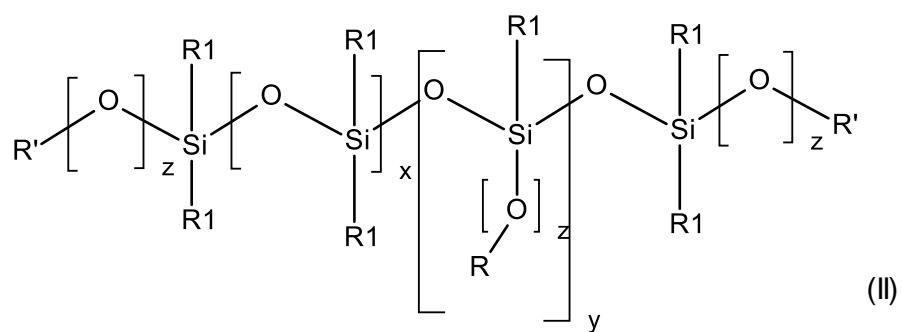
n é 1, 2, 3, 4 ou superior
e é 1, 2, 3, 4 ou superior
p é 0 ou superior

K é H, um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono ou SiR₁R₂, em que R₂ é hidrogênio ou um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono.

9. Método de aumento da eficácia e redução da fitotoxicidade de compostos de ácido tetrâmico ativos em termos pesticidas de acordo com a fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2 em comparação com o composto de ácido tetrâmico de acordo com a fórmula (I) usado sozinho, caracterizado pelo fato de ser adicionado um adjuvante selecionado de um ou mais:

- polisiloxano(s)
 - dioctilsulfosuccinato de sódio em solução de água glicolada,
 - um álcool isodecílico etoxilado
- aos compostos de ácido tetrâmico antes de aplicar os compostos pesticidamente ativos às culturas.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o polisiloxano é selecionado de acordo com a fórmula (II)



z é 0 ou 1

x é um número de 0 a 100

y é 0 ou superior

R' é R ou um radical alquila com 1 a 8 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio

R é $C_nH_{2n}O(C_eH_{2e}O)_pK$ ou $Si_nR1_{2n}O(Si_eR1_{2e}O)_pK$

R1 são independentemente radicais alquila, alquenila ou alquinila com 1 a 4 átomos de carbono ou radicais arila

n é 1, 2, 3, 4 ou superior

e é 1, 2, 3, 4 ou superior

p é 0 ou superior

K é H, um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono ou SiR1₂R2, em que R2 é hidrogênio ou um radical alquila com no máximo 4 átomos de carbono.

11. Método não terapêutico para combater e controlar pragas caracterizado pelo fato de que compreende aplicar em uma praga, em um local de uma praga, ou em uma planta suscetível de ataque por uma praga, uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

12. Método não terapêutico para combater e controlar pragas caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) obter um ou mais dos seguintes adjuvantes de mistura em tanque:

- um polisiloxano(s), de preferência como definido na reivindicação 4,

- um dioctilsulfosuccinato de sódio,
- um álcool isodecílico etoxilado

e um composto de ácido tetrâmico formulado de acordo com a fórmula (I) como definido na reivindicação 3;

b) misturar o composto de ácido tetrâmico formulado de acordo com a fórmula (I) com o adjuvante para preparar uma composição pesticida para aplicação em uma cultura;

c) aplicar a composição resultante a uma praga, a um local de uma praga ou a uma planta suscetível de ser atacada por uma praga.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o adjuvante de mistura em tanque é selecionado de um ou mais polisiloxano(s) como definido na reivindicação 4.