*122013024224
*122013024224

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 12 2013 024224-4

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 12 2013 024224-4

(22) Data do Depósito: 24/04/2003

(43) Data da Publicação do Pedido: 06/11/2003

(51) Classificação Internacional: A01N 25/30

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2002 DE 102 18 316.3

(62) Divisão do Pedido: PI 0309492-8 24/04/2003

(54) Título: USO DE PELO MENOS UM OXOÁLCOOL C10 ALCOXILADO

(73) Titular: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Alemanha (DE).

(72) Inventor: RAINER BERGHAUS; OSKAR SCHMIDT; HARALD KÖHLE; REINHARD STIERL; NORBERT WAGNER; PAUL KLINGELHÖFER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 07/07/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 7 de Julho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta

"USO DE PELO MENOS UM OXOÁLCOOL C10 ALCOXILADO"

Dividido do PI0309492-8, de 24/04/2003

A presente invenção refere-se ao uso de determinados alcoxilatos de álcool do tipo anfifílico como adjuvantes para a melhora da atividade na área agrotécnica e, em especial, na área de proteção de plantas. São igualmente descritos agentes agrotécnicos correspondentes.

Ao lado da otimização das propriedades ativas, tendo em vista a produção industrial e o uso de substâncias ativas, é de especial importância o desenvolvimento de um agente específico. Através de uma formulação eficiente da substância ativa, deve ser encontrado um equilíbrio ótimo entre as propriedades parcialmente usuais, tais como a atividade biológica, a toxicologia, possíveis influências sobre o meio ambiente e sobre os custos. Deste modo, a formulação determina, em uma medida considerável, a vida em prateleira e o conforto de uso de um agente.

É de especial importância para a atividade de um agente agrotécnico a absorção efetiva da substância ativa pela planta. Se esta absorção ocorrer através da folha, é então estabelecido um processo de transporte complexo, no qual a massa de substância ativa, por exemplo, um herbicida, precisa primeiramente penetrar na cutícula cerosa da folha e, a seguir, precisa ser difundir, através da cutícula, para o tecido subjacente ao localmente de atuação propriamente dito.

É em geral conhecido e uma prática agrícola, adicionar determinados auxiliares, tendo em vista uma atividade melhorada das formulações. De modo vantajoso, podem ser assim reduzidas as quantidades de substância ativa na formulação, enquanto é mantido o mesmo grau de atividade, pelo que os custos são minimizados e, se requerido, podem ser mantidas as mesmas regulações legais. Em casos específicos, é ainda possível aumentar o espectro de ação, pelo que as plantas, que são tratadas de modo

insuficiente com a adição de uma determinada substância ativa, podem ser alcançadas com um tratamento correspondente, mediante a adição de determinados adjuvantes. Além disso, a eficácia, mediante condições ambientais desfavoráveis, pode ser aumentada através de uma formulação apropriada. Com isto, é também possível evitar incompatibilidades de diferentes substâncias ativas em uma formulação.

Auxiliares deste tipo são também eventualmente designados como adjuvantes. Trata-se, de modo freqüente, de tensoativos ou de compostos tipo sais. De acordo com o modo de ação, eles podem, a grosso modo, ser classificados como modificadores, atuadores, fertilizantes e pós para a regulação do pH. Os modificadores influenciam a umectação, a adesão e o espalhamento de uma formulação. Os atuadores rompem a cutícula cerosa da planta e melhoram a penetração da substância ativa na cutícula tanto a curto prazo (na faixa de minutos), como também a longo prazo (na faixa de horas). Fertilizantes, tais como sulfato de amônio, nitrato de amônio ou uréia, melhoram a taxa de absorção e de solubilidade da substância ativa e podem diminuir o modo de comportamento antagônico de substâncias ativas. Os pós reguladores do pH são usados, usualmente, para regular, de modo ótimo, o pH da formulação.

Tendo em vista a absorção da substância ativa na folha, as substâncias tensoativas podem atuar como modificadores e como atuadores. De modo geral, é aceito que substâncias tensoativas apropriadas podem aumentar a superfície de contato efetiva de líquidos sobre as folhas através de uma diminuição da tensão superficial. Deste modo, determinadas substâncias tensoativas podem desfazer ou romper a cera epicuticular, o que facilita a absorção da substância ativa. Além disso, é também possível que algumas substâncias ativas melhorem também a solubilidade de substâncias ativas nas formulações e, com isto, evitem a formação de cristais ou que pelo menos retardem o aparecimento destes. Finalmente, é também possível, em

determinados casos, influenciar também a absorção de substâncias ativas, pela retenção da umidade.

Adjuvantes do tipo tensoativo são usados, de vários modos, para aplicações agrotécnicas. Eles podem ser divididos em grupos de materiais aniônicos, catiônicos, não- iônicos ou anfotéricos.

Tradicionalmente, são usados óleos à base de petróleo como adjuvantes de ativação. No passado recente, eram usados extratos de sementes, óleos naturais e seus derivados, por exemplo, de soja, de girassol e de coco.

No caso de substâncias tensoativas sintéticas, que são geralmente usadas como atuadores, podem ser citados, entre outros, condensados de polioxietileno com álcoois, alquil fenóis ou alquil aminas, cujos valores HLB estão situados na faixa de 8 a 13. Neste sentido, a patente WO 00/ 42847 menciona, por exemplo, o uso de determinados alcoxilatos de álcool lineares, de modo a aumentar a atividade de formulações de biocida agrotécnicas. Na EP-A 0 356 812 são descritos adjuvantes, que além de um tensoativo aniônico, devem ainda conter um tensoativo não-iônico. Como tensoativos não –iônicos, são ainda mencionados éteres alquílicos C_6 –C_{22} polialcoxilados.

O espectro de alcoxilatos de álcool é, no entanto, múltiplo. Como tensoativo, eles encontram aplicação, de modo preferido, em agentes de lavagem e de purificação, na indústria de processamento de metal, na preparação e processamento de têxteis, na indústria de couro, papel, impressão, galvanoplastia e de fotografia, quando do tratamento de água, em formulações farmacêuticas, veterinárias e para a proteção de plantas, ou na indústria de preparação de plásticos e de processamento de plásticos. De modo especial, as estruturas da porção de álcool e, em determinados casos, também da porção de alcoxilato, possuem influência sobre as propriedades dos alcoxilatos, de tal modo que, no caso das aplicações precedentemente

mencionadas, vários efeitos podem ocorrer, a partir de um ponto de vista técnico. Dentes estes, podem ser citados a umectação, o espalhamento, a penetração, a adesão, a formação de filme, a melhora das compatibilidades, o controle de fluxo e a supressão de espuma.

Deste modo, nas WO 01/ 77276, na US-A 6.057.284 e na US-A 5.661.121 são descritos determinados alcoxilatos de álcool como tensoativos supressores de espuma. No caso destes tensoativos, são mencionados alcoxilatos em forma de bloco, cuja porção de álcool é ramificada.

A presente invenção tem como objetivo, colocar à disposição outras aplicações de alcoxilatos deste tipo, à base de álcoois ramificados.

Esta tarefa é solucionada pela presente invenção através do uso de alcoxilatos como adjuvantes e do fornecimento de agentes agrotécnicos, que contêm estes alcoxilatos.

O objeto da presente invenção consiste portanto no uso de pelo menos um álcool ramificado alcoxilado como adjuvante quando do tratamento de plantas.

Os alcoxilatos a serem usados de acordo com a invenção contêm adjuvantes, em especial com propriedades que fomentam a atividade. Deste modo, a adição deste tipo de alcoxilatos proporciona uma absorção acelerada das substâncias ativas por uma planta a ser tratada com a substância ativa. A partir da ação adjuvante, são derivados, de modo especial, os seguintes aspectos quando do tratamento de plantas com uma ou mais substâncias ativas:

- atividade comparativamente mais elevada da substância ativa em uma determinada taxa de aplicação;
- taxas de aplicação comparativamente menores quando de um determinado efeito;
- taxa de absorção comparativamente reforçada da

substância ativa pelas plantas, em especial através da folha, e vantagens decorrentes disto no tratamento de pós- emergência, em especial quando do tratamento através da pulverização de plantas.

O uso de acordo com a invenção é dirigido, de modo especial, ao cultivo de plantas, à agricultura e à jardinagem. Em especial, ele serve para o controle do crescimento indesejável das plantas.

Deste modo, a presente invenção refere-se também a processos correspondentes aos fins aplicativos acima para o tratamento de plantas, em que uma quantidade apropriada do alcoxilato de acordo com a invenção é aplicada.

Vantagens especiais resultam, de modo especial, no cultivo de Allium cepa, Ananas comosus, Arachis Hypogaea, Asparagus officinalis, beta vulgaris var. altissima, Beta vulgaris var. rapa,. Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brasica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya ilinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica, Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis Guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea Brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, lens Culinaris, Linun usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus espec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europea, Oryza sativa, Phaeolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec. Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, pyrus communis, Ribes sylvestere, Rcinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Além disso, os alcoxilatos a serem usados de acordo com a

invenção podem ser também usados em culturas, que são resistentes à ação de herbicidas. Tais culturas podem, por exemplo, ser obtidas através de procriação e também de métodos genéticos.

Pelo menos uma parte dos alcoxilatos a serem usados são em si conhecidos. Por exemplo, a WO 01/77276 e a US 6.057.284 ou a EP 0 906 150 descrevem alcoxilatos apropriados. No que se refere à descrição destes alcoxilatos nestas publicações, faz-se aqui referência, de modo específico aos alcoxilatos propriamente ditos nestas publicados e também à sua preparação, de modo que sejam incorporados ao presente pedido.

A porção de álcool dos alcoxilatos de álcool a serem usados de acordo com a presente invenção é baseada, em regra, nos álcoois em si conhecidos ou em misturas de álcool de 5 a 30, de modo preferido de 8 a 20 e em especial de 10 a 13 átomos de carbono. Neste caso, devem ser mencionados, de modo especial, álcoois graxos com cerca de 8 a 20 átomos de carbono. Vários destes álcoois graxos são usados, de modo em si conhecido, para a preparação de tensoativos não- iônicos e aniônicos, para o que os álcoois de uma funcionalidade adequada, por exemplo, através de alcoxilação ou glicosidação.

A porção de álcool dos alcoxilatos a serem usados é ramificada. Assim, a cadeia principal da porção de álcool tem, como regra, 1 a 4 ramificações, é também possível usar álcoois com um grau de ramificação superior ou inferior em uma mistura com outros alcoxilatos de álcool enquanto que o número médio de ramificações da mistura está na faixa acima.

Em geral, as ramificações independentemente uma da outra têm 1 a 10, preferivelmente 1 a 6, em particular 1 a 4, átomos de carbono. Ramificações particulares são grupos metila, etila, n-propila ou isopropila.

De acordo com uma modalidade, as porções de álcool em que os alcoxilatos são baseados têm um média de pelo menos dois grupos metila terminais.

Álcoois adequados e, em particular, álcoois graxos são obteníveis tanto de fontes naturais, por exemplo, por obtenção e, se desejado, por hidrolização, transesterificação e/ou hidrogenação de glicerídeos e ácido graxos, e por rotas sintéticas, por exemplo por acúmulo de materiais de partida tendo um número menor de átomos de carbono. Assim, por exemplo, o processo SHOP (Shell Higher Olefin Process) dá, a partir de eteno, frações de olefina tendo um número de átomos de carbono adequado para outro processamento para produzir tensoativos. A funcionalização de olefinas para formar os álcoois correspondentes é realizada, por exemplo, por hidroformilação e hidrogenação.

Olefinas com um número de carbono apropriado para o processamento adicional para álcoois apropriados podem ser também obtidas através da oligomerização de alquenos C_3-C_6, em especial de propeno ou de buteno, ou de misturas destes.

Além disso, olefinas inferiores podem ser oligomerizadas através de catalisadores ácidos heterogêneos, por exemplo, ácido fosfórico suportado, e, a seguir, funcionalizadas para álcoois.

Uma possibilidade de síntese geral para a preparação de álcoois ramificados é, por exemplo, a reação de aldeídos ou de cetonas com reagentes de Grignard (síntese de Grignard). Em vez de reagentes de Grignard, podem ser também usados compostos de aril lítio ou de alquil lítio, que são caracterizados por uma capacidade de reação mais elevada. Além disso, os álcoois ramificados podem ser também obtidos através da condensação de aldol, em cujo caso as condições de reação são conhecidas daquele versão na arte.

A alcoxilação resulta a partir da reação com óxidos de alquileno apropriados que contêm, de modo geral, de 2 a 15 e preferivelmente de 2 a 6 átomos de carbono. Podem ser citados neste caso, de modo especial, óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO),

óxido de pentileno (PeO) e óxido de hexileno (HO).

Um tipo de alcoxilato de álcool a ser usado é baseado em um tipo de óxido de alquileno.

Um outro tipo de alcoxilato de álcool a ser usado é baseado em, pelo menos, dois tipos de óxido de alquileno diferentes. Neste caso, é preferido que várias unidades de óxido de etileno de um tipo sejam dispostos como bloco, de tal modo que, pelo menos, resultem dois blocos de óxido de alquileno diferentes, que são respectivamente formados de várias unidades de óxido de etileno iguais. Se forem usados alcoxilatos em bloco deste tipo, é preferido, que a porção de óxido de alquileno seja compostos de 3 e, em especial, de 2 blocos.

De acordo com um aspecto, é preferido que os alcoxilatos de álcool a serem usados de acordo com a invenção sejam etoxilados, ou seja, que contenham pelo menos um bloco de óxido de etileno. De acordo com um outro aspecto, os blocos de óxido de etileno são combinados, de modo especial, com blocos de óxido de propileno ou com blocos de óxido de pentileno.

Dependendo das quantidades de uso de óxido(s) de alquileno selecionadas para a reação, assim como das condições de reação, é obtido o respectivo grau de alcoxilação. Neste caso, trata-se, em regra, de um valor médio estatístico, pois a quantidade de unidades de óxido de alquileno do alcoxilato de álcool resultante a partir da reação varia.

O grau de alcoxilação, ou seja o comprimento de cadeia médio das cadeias de poliéter de acordo com a invenção para alcoxilatos de álcool a serem usados pode ser determinada através da razão quantitativa molar de álcool para óxido de alquileno. São preferidos alcoxilatos de álcool com cerca de 1 a 100, de modo preferido cerca de 2 a 15, em especial de 3 a 12, preferivelmente de 4 a 12, e em especial de 5 a 12 unidades de óxido de alquileno.

A reação dos álcoois ou das misturas de álcoois com o/ os óxido(s) de alquileno é executada de acordo com processos conhecidos daquele versado na arte usuais e com os aparelhos convencionais para isto.

A alcoxilação pode ser catalisada através de bases fortes, tais como hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalino terrosos, ácidos de Brönsted ou ácidos de Lewis, tais como $AlCl_3$, BF_3. Para alcoxilatos de álcool estreitamente distribuídos podem ser usados catalisadores, tais como hidrotalcita ou DMC.

A alcoxilação ocorre, de modo preferido, em temperaturas na faixa de cerca de 80 a 250°C, de modo preferido de cerca de 100 a 220°C. A pressão está situada, de modo preferido, entre a pressão ambiente e 600 bar. Se desejado, o óxido de alquileno pode conter uma mistura de gás inerte, por exemplo, de cerca de 5 a 60%.

Deste modo, os álcoois ramificados alcoxilados a serem usados são, em especial, selecionados dentre os alcoxilatos de álcool da fórmula (I):

$$R\text{-}O\text{-}(C_mH_{2m}O)_x\text{-}\ (C_nH_{2n}O)_y\text{-}(C_pH_{2p}O)_z\text{-}H \qquad (I)$$

em que,

R representa alquila C_5-C_{30} ramificada;

m, n, p, independentemente um do outro, representam um número inteiro de 2 a 16, de modo preferido 2, 3, 4 ou 5;

x + y + z representam um valor de 1 a 100,

assim como, as modalidades destes alcoxilatos de álcool da fórmula (I) resultantes tendo em consideração o acima detalhado,

De acordo com uma modalidade de execução especial, são usados alcoxilatos de álcool da fórmula (I), em que m = 2 e o valor de x é superior a zero. Neste caso, podem ser citados os alcoxilatos de álcool do tipo EO, aos quais pertencem, sobretudo, alcoxilatos de álcool (m = 2; x > zero; y, z = zero) e alcoxilatos de álcool com um bloco EO ligado a uma porção de

álcool (m= 2; x > zero; y e/ ou z > zero).

Dentre os alcoxilatos de álcool com um bloco EO ligado a uma porção de álcool podem ser mencionados, sobretudo, alcoxilatos em bloco EO-PO (m= 2; x> zero; y > zero; n= 3; z = 0), alcoxilatos em bloco EO-PeO (m = 2; x > zero; y > zero; n = 5; z = 0) e alcoxilatos em bloco EO- PO-EO (m, p = 2; x, z > zero; y > zero; n = 3).

Além disso, podem ser citados os alcoxilatos em bloco EO-PO, nos quais a razão de EO para PO (x para y) é de 1:1 a 4:1 e, em especial, de 1,5: 1 a 3:1. Neste caso, o grau de etoxilação (valor de x) é, em regra, de 1 a 20, de modo preferido, de 2 a 15, e em especial de 4 a 10, o grau de propoxilação (valor de y) é, em regra, de 1 a 20, de modo preferido de 1 a 8, e em especial de 2 a 5. O grau de alcoxilação total, ou seja a soma de unidades EO e PO é, em regra, de 2 a 40, de modo preferido de 3 a 25, e em especial de 6 a 15.

Além disso, são preferidos alcoxilatos em bloco EO-PeO, nos quais a razão de EO para PeO (x para y) é de 2: 1 a 25: 1 e, de modo especial de 4:1 a 15:1. Neste caso, o grau de etoxilação (valor de x) é, em regra, de 1 a 50, de modo preferido de 4 a 25 e, de modo especial, de 6 a 15, o grau de pentoxilação (valor de y) é, em regra, de 0,5 a 20, de modo preferido de 0,5 a 4, e de modo especial, de 0,5 a 1. O grau de etoxilação total, ou seja a soma de unidades de EO e PeO é, em regra, de 1, 5 a 70, de modo preferido de 4,5 a 29, e de modo especial de 6,5 a 17.

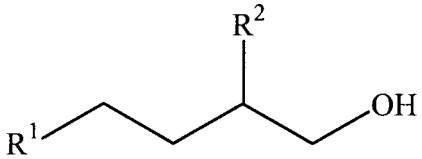
De acordo com uma outra modalidade de execução especial, são usados alcoxilatos de álcool da fórmula (I), em que n= 2, os valores de x e y são ambos superiores a zero, e z = 0. Também neste caso podem ser citados alcoxilatos de álcool do tipo EO, nos quais o bloco EI é, no entanto, ligado terminalmente. A estes pertencem, sobretudo, alcoxilatos em cloro PO-EO (n = 2; x > zero; y > zero; m = 3; z = 0) e alcoxilatos em bloco PeO-EO (n = 2; x> zero; y > zero; m = 5; z = 0).

São ainda preferidos alcoxilatos em bloco PO-EO, nos quais a razão de PO para EO (x para y) é de 1: 10 a 3:1, e em especial de 1, 5: 1 a 1: 6. Neste caso, o grau de etoxilação (valor de y) é, em regra, de 1 a 20, de modo preferido de 2 a 15, e em especial de 4 a 10, o grau de propoxilação (valor de x) é, em regra, de 0,5 a 10, de modo preferido de 0,5 a 6, e em especial de 1 a 4. O grau de alcoxilação total, ou seja a soma de unidades EO e PO é, em regra, de 1,5 a 30, de modo preferido de 2,5 a 21 e, em especial, de 5 a 14.

Além disso, são preferidos ao alcoxilatos em bloco PeO EO, nos quais a razão de PeO para EO(x para y) é de 1: 50 a 1:3, e de modo especial de 1: 25 a 1: 5. Neste caso, o grau de pentoxilação (valor de x) é, em regra, de 0,5 a 20, de modo preferido de 0,5 a 4, e de modo especial de 0,5 a 2, o grau de etoxilação (valor de y) é, em regra, de 3 a 50, de modo preferido de 4 a 25 e, de modo especial, de 5 a 15. O grau de alcoxilação total, ou seja, a soma de unidades EO e PeO é, em regra, de 3, 5 a 70, de modo preferido de 4,5 a 45, e de modo especial de 5,5 a 17.

De acordo com uma outra modalidade de execução especial, são usados alcoxilatos de álcool da fórmula (I), em que os valores de x, y e z são todos superiores a zero. A estes pertencem, sobretudo, os alcoxilatos em bloco PeO- EO-PO (m = 5; x> zero; n= 2; y> zero; m = 3; z = zero).

De acordo com uma modalidade de execução preferida, os alcoxilatos de álcool a serem usados de acordo com a invenção estão baseados em álcoois primários, alfa- ramificados da fórmula (II),



em que,

R^1, R, independentemente um do outro, são hidrogênio ou alquila C_1-C_{26}.

De modo preferido, R^1 e R^2, independentemente um do outro,

representam alquila C_1-C_6 e, em especial, alquila C_2-C_4.

De modo muito especialmente preferido, os alcoxilatos de álcool são à base de 2-propil-heptanol. A estes pertencem, de modo especial, os alcoxilatos de álcool da fórmula (I), em que R representa um radical 2-propil-heptila, ou seja, R^1 e R^2 na fórmula (II) representam, respectivamente, n-propila.

Os álcoois deste tipo são designados com álcoois de Guerbet. Estes podem ser obtidos, por exemplo, através de dimerização dos álcoois primários correspondentes (por exemplo, $R^{1,2}$, CH_2CH_2O) em temperatura elevada, por exemplo de 180 a 300°C, na presença de um agente de condensação alcalino, tal como hidróxido de potássio.

Dentro do âmbito deste modalidade de execução preferida á base de álcoois de Guerbet, podem ser usados, sobretudo, alcoxilatos do tipo EO. São especialmente preferidos etoxilatos, cujo grau de etoxilação é de 1 a 50, de modo preferido de 2 a 20, e de modo especial de cerca de 3 a 10. Dentre estes, podem ser mencionado, sobretudo, os 2-propil-heptanóis etoxilados correspondentes.

De acordo com uma outra modalidade de execução preferida, os alcoxilatos de álcool a serem usados são baseados em oxoálcoois C_{13}.

O termo "oxoálcool C_{13}" designa, em regra, uma mistura de álcool, cujo componente principal é formado de, pelo menos, um álcool C_{13} ramificado (isotridecanol). A estes álcoois C_{13} pertencem, de modo especial, tetrametilnonanóis, por exemplo, 2, 4, 6, 8- tetrametil-1-nonanol ou 3,4,6, 8-tetrametil-1-nonanol, assim como ainda etildimetilnonanóis, tais como 5- etil-4,7-dimetil-1-nonanol.

Misturas de álcool C_{13} apropriadas são obteníveis, de modo geral, através da hidrogenação de buteno trimérico hidroformilado. Em especial, é possível:

a) colocar buteno em contato com um catalisador apropriado,

tendo em vista a oligomerização;

b) isolar uma fração de olefina C_{12} a partir da mistura da reação;

c) hidroformilar a fração de olefina C_{12} através de reação com monóxido de carbono e hidrogênio, na presença de um catalisador apropriado, e

d) efetuar a hidrogenação.

Misturas de álcool C_{13} vantajosas são substancialmente isentas de halogênio, ou seja, elas contêm menos do que 3 ppm, em peso, de modo especial menos do que 1 ppm, em peso, de halogênio, em especial de cloro.

A trimerização de buteno pode ser executada através de catálise homogênea ou heterogênea.

No processo DIMERSOL (VIDE Revue de l'Institut Français du Petrole, Vol. 37, Nº 5, setembro/ outubro, 1982, folha 639 e seguintes) butenos são homogeneizados, em fase homogênea, na presença de um sistema de catalisador, a partir de um derivado de metal de transição de um composto organometálico. Sistemas de catalisador típicos são complexos de NI(O) em combinação com ácidos de Lewis, tais como, $AlCl_3$, BF_3, SbF_5 e outros, ou complexos de NI(II) em combinação com halogenetos de alquil alumínio.

De modo alternativo, buteno pode ser oligomerizado, de modo em si conhecido, com um catalisador heterogêneo contendo níquel (Estágio do Processo A). Dependendo das condições de processo selecionadas, são obtidas quantidades relativamente diferentes de dímeros e trímeros de buteno de oligômeros superiores. Para os fins presentes, são processados adicionalmente os trímeros de buteno, ou seja olefinas C_{12}. Tendo em vista o grau e ramificação desejado da mistura de álcool C_{13} obtida a través de hidroformilação/ hidrogenação, pode ser selecionado o conteúdo em isobutenos. Gruas de ramificação relativamente baixos requerem um conteúdo de isobuteno relativamente baixo e vice-versa. Se a fração de olefina C_{12}

apresentar, por exemplo, um índice ISO de cerca de 1,9 a 2,3, é apropriado que o buteno usado seja selecionado de modo preponderantemente linear, ou seja, que a corrente de hidrocarboneto usada, contenha, em regra, menos do que 5%, em peso, com base na fração de buteno, de isobuteno. Os butenos podem ser obtidos através da mistura conjunta de hidrocarbonetos C_4 insaturados, que funcionam como diluentes quando da oligomerização.

Os catalisadores contendo níquel, heterogêneos, que podem ser usados, podem apresentar diferentes estruturas, em cujo caso catalisadores contendo óxido de níquel são preferidos. Podem ser ainda citados catalisadores, tais como descritos em C. T. O' Connor et al, catalysis Today, Tomo 6 (1990), folhas 336- 338.

A corrente de hidrocarbonetos (de modo preferido C_4) contém, em regra, de 50 a 100%, em peso, de modo preferido de 60 a 90%, em peso, de buteno e de 0 a 50 %, em peso, de modo preferido de 10 a 40%, em peso, de butano. A fração de buteno compreende menos do que 5 %, em peso, em especial menos do que 3 %, em peso, de isobuteno, com base na fração de buteno. A fração de buteno apresenta, em geral, a seguinte composição (respectivamente em relação à fração de buteno):

1-buteno	1 a 50 % em peso
cis-2-buteno	1 a 50 % em peso
trans-2-buteno	1 a 99% em peso
isobuteno	1 a 5 % em peso

Como um material de partida especialmente preferido, é usado o assim denominado Refinado II, em cujo caso trata-se de uma fração C_4 da qual isobuteno foi removido, a partir de uma planta de FCC ou de um craqueador a vapor.

A partir da descarga da reação da reação de oligomerização é isolada, em um ou mais estágios de separação, uma fração de olefina C_{12} (Estágio do processo b). Dispositivos de separação apropriados são aqueles

aparelhos convencionais, conhecidos daquele versado na arte. Para isto, podem ser citados colunas de destilação, tais como colunas de bandeja, se requerido, equipadas com tampas de borbulhamento, placas de peneira, bandejas de peneira, válvulas, saídas laterais etc. evaporadores, tais como, evaporadores de camada delgada, evaporadores de filme cadente, evaporadores de lâmina de enxugamento, evaporadores Sambay, etc., e combinações dos mesmos. De modo preferido, o isolamento da fração de olefina C_{12} é executado através de destilação fracionária.

O índice ISO da fração de olefina C_{12}, que fornece o número médio de ramificações, é, em regra, de 1 a 4, de modo preferido de 1,9 a 2,3, de modo especial de 2,0 a 2,3. O índice ISO pode ser determinado, por exemplo, pelo fato de que uma amostra da fração de olefina C_{12} seja hidrogenada para fornecer os dodecanos e seja determinada com o auxílio área da superfície de sinal atribuível aos grupos metila, e da área da superfície de sinal associada aos prótons totais no espectro RMN ^1H. O índice ISO resulta como o número médio de grupos metila menos dois.

Para a preparação da mistura de álcool de acordo com a invenção, a fração de olefina C_{12} é hidroformilada para fornecer aldeídos C_{13} (Estágio de Processo c) e a seguir hidrogenada para fornecer álcoois C_{13} (Estágio de processo d). neste caso, a preparação das misturas de álcool pode ser executada em um estágio único ou em dois estágios de reação separados.

Uma revisão referente ao processo de hidroformilação de aos catalisadores apropriados é encontrada em Beller et al., Journal Of Molecular Catalysis A 104 (1995), folhas 17- 85.

De modo preferido, a hidroformilação é executada na presença de um catalisador de hidroformilação de cobalto. A quantidade do catalisador de hidroformilação é, em geral, de 0,001 a 0,5 %, em peso, calculada como metal de cobalto, com base na quantidade de olefinas a serem hidroformiladas. A temperatura da reação está situada, de modo geral, na

faixa de cerca de 100 a cerca de 250°C, de modo preferido de 150 a 210°C. A reação pode ser executada sob pressão elevada, de cerca de 10 a cerca de 650 bar. É preferido, que a hidroformilação seja executada na presença de água; ela pode, no entanto, ser também executada na ausência de água.

Monóxido de carbono e hidrogênio são empregados, de modo usual, sob a forma de uma mistura, o assim denominado gás de síntese. A composição do gás de síntese empregado pode variar em uma ampla faixa. A razão molar de monóxido de carbono e de hidrogênio é, em regra, de cerca de 2,5:1 para 1:2,5. Uma razão preferida está na faixa de cerca de 1: 1,5.

O catalisador de cobalto diluído no meio de reação de modo homogêneo pode ser separado do produto de hidroformilação de modo apropriado, pelo fato de que a descarga da reação de hidroformilação seja tratada na presença de uma solução aquosa ácida com oxigênio ou ar.

Neste caso, o catalisador de cobalto pode ser destruído através da formação de sais de cobalto (II). Os sais de cobalto (II) são solúveis em água e são extraídos na fase aquosa, que pode ser separada e conduzida ao processo de hidroformilação.

O aldeído bruto ou as misturas de álcool – aldeído obtidas quando da hidroformilação podem ser isoladas, antes da hidrogenação, e se desejado, purificadas através de métodos usuais, conhecidos daquele versado na arte.

Para a hidrogenação, as misturas de reação obtidas quando da hidroformilação são reagidas com hidrogênio, na presença de um catalisador de hidrogenação.

Catalisadores de hidrogenação apropriados são, de modo geral, metais de transição, tais como, por exemplo, Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, pt, Ru e os similares ou as suas misturas, que podem ser aplicadas sobre suportes, tais como carvão ativo, óxido e alumínio, sílica gel, e assim por diante, para o aumento da atividade e da estabilidade. Para o aumento da

atividade catalítica, podem ser usados Fe, Co e de modo preferido Ni, também em forma de catalisadores de Raney como espuma metálica com uma área superficial muito grande. De modo preferido, é usado um catalisador de Co/ Mo para a preparação de álcoois tensoativos de acordo com a invenção. A hidrogenação de oxoaldeídos é executada dependendo da atividade do catalisador, de modo preferido em temperaturas elevadas e sob pressão elevada. Preferivelmente, a temperatura de hidrogenação está na faixa de cerca de 80 a 250°C, de modo preferido a pressão está situada na faixa de 50 a 350 bar.

Outras misturas de álcool C_{13} apropriadas são obteníveis por meio de que,

a) uma mistura de olefina C_4 seja submetida à metástase,

b) a olefina com 6 átomos de carbono seja separada a partir da mistura da metástase,

c) as olefinas separadas sejam submetidas isoladamente, ou em mistura, a uma dimerização para fornecer misturas de olefina com 12 átomos de carbono, e

d) a mistura de olefina obtida seja submetida à derivação, se requerido após fracionamento, para fornecer uma mistura de oxoálcoois C13.

Os princípios da metástase empregada no Estágio de Processo a) são descritos, por exemplo, na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 ª Edição, Tomo A18, folhas 235/ 236. Outras informações para a execução do processo podem ser obtidas, por exemplo, em K. J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, Londres (1983); Houben- Weyl, E18, 1163-1223; R. L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), Fevereiro, 112- 117.

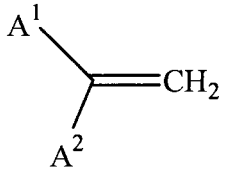
Quando do uso da metástase nos constituintes principais buteno-1 e buteno-2 contidos nas correntes de olefina C_4 são formadas, na presença de catalisadores apropriados, olefinas com de 5 a 10 átomos de

carbono, de modo preferido de 5 a 8 átomos de carbono, de modo especial penteno-2 e hexeno-3.

Catalisadores adequados são preferivelmente compostos de molibdênio, tungstênio ou rênio. É particularmente expediente para realizar a reação com catalisadores heterogêneos, metais cataliticamente ativos sendo empregados em particular com suportes de Al_2O_3 ou SiO_2. Exemplos de tais catalisaroes são MoO_3 ou WO_3 em SiO_2, ou ReO_7 em Al_2O_3.

É especialmente vantajoso, que a metástase seja executada na presença de um catalisador de rênio, pois neste caso são possíveis condições de reação especialmente brandas. Deste modo, é possível executar a metástase, neste caso, em uma temperatura de 0 a 50°C e sob baixas pressões, de cerca de 0,1 a 0, 2 MPa.

Quando da dimerização das olefinas ou misturas de olefinas obtidas no processo de metástase, são obtidos produtos de dimerização, que apresentam componentes especialmente propícios e uma composição especialmente vantajosa com relação ao processamento posterior para fornecer álcoois de tensoativos, quando é usado um catalisador de dimerização, que contém pelo menos um elemento do grupo secundário VIII do sistema periódico, e a composição do catalisador e as condições da reação podem ser selecionadas de tal modo, que seja obtida uma mistura dimérica, que contém menos do que 10%, em peso, de compostos, que compreendem um elemento estrutural da fórmula III (grupo vinilideno),



(III)

em que A^1 e A^2 são radicais hidrocarboneto alifáticos.

De modo preferido, são usados para a dimerização os pentenos e hexenos lineares, internos, contidos no produto de metástase. É em especial preferido o uso de 3-hexeno.

A dimerização pode ser executada através de catálise

homogênea ou de catálise heterogênea. É preferido o procedimento heterogêneo, pois, por um lado, a separação do catalisador é simplificada e o processo é, com isto, tornado mais econômico, e por outro lado, não são produzidos rejeitos danosos ao meio ambiente, tal como é usual quando da separação de catalisadores diluídos, por exemplo, através de hidrólise. Uma outra vantagem do processo heterogêneo consiste em que o processo de dimerização não contém qualquer halogênio, em especial cloro ou flúor. Catalisadores homogeneamente solúveis contêm, de modo geral, ligantes contendo halogeneto ou eles são usados em combinação com cocatalisadores contendo halogeneto. O halogênio de tais sistemas de catalisador pode ser incorporado nos produtos de dimerização, o que prejudica, de modo considerável, tanto a qualidade do produto, como também o processamento ulterior, em especial a hidroformilação para fornecer álcoois de tensoativo.

Para a catálise heterogênea, podem ser usadas, de modo conveniente, combinações de óxidos de metais do grupo VIII, com óxido de alumínio sobre materiais de suporte de óxidos de silício e de titânio, tal como conhecido, por exemplo, a partir da DE-A 43 39 713. O catalisador heterogêneo pode ser usado em leito fixo - ou preferivelmente em forma granulada como lascas de 1 a 1,5 mm - ou suspensos (tamanho de partícula de 0,05 a 0,5 mm). A dimerização é executada, quando do procedimento heterogêneo, de modo adequado em temperaturas de 80 a 200°C, de modo preferido de 100 a 180°C, sob a pressão dominante na temperatura da reação, em um sistema fechado. Para que sejam alcançadas taxas de conversões ótimas, a mistura da reação é circulada várias vezes, pelo que uma determinada proporção do produto circulante é descarregada continuamente e substituída por material de partida.

Quando da dimerização, são obtidas misturas de hidrocarbonetos monossaturados, cujos componentes possuem preponderantemente o dobro do comprimento de cadeia que as olefinas de

partida.

Os catalisadores de dimerização e as condições da reação são selecionados, dentro do âmbito das informações acima, de modo adequado, de tal forma que 80% dos componentes da mistura da reação apresentem na faixa de ¼ a ¾, de modo preferido de 1/3 a 2/3 do comprimento de cadeia de sua cadeia principal uma ramificação, ou duas ramificações, em átomos de carbono adjacentes.

É altamente característico das misturas de olefinas assim preparadas que a sua proporção mais elevada – em regra superior a 75%, em especial superior a 80% - de componentes com ramificações e pequena proporção - em regra, inferior a 25, em especial inferior a 20%, de olefinas não- ramificadas. Uma outra característica consiste em que, nos locais de ramificação da cadeia principal estejam preponderantemente ligados grupos com átomos de carbono (y-4) e (y-5), em que y é o número de átomos de carbono do monômero usado para a dimerização. O valor (y-5) = 0 significa que não existem cadeias laterais.

Nas misturas de olefina C_{12} assim preparadas, a cadeia principal porta, nos pontos de ramificação, preferivelmente grupos metila ou etila.

A posição dos grupos metila ou etila na cadeia principal é igualmente característica: quando da monossubstituição, os grupos metila ou os grupos etila se encontram na posição P= (n/2)-m da cadeia principal, em que n é o comprimento da cadeia principal e m é o número de carbonos das cadeias laterais, quando de produtos de dissubstituição, um substituinte está na posição P e o outro no átomo de carbono adjacente P + 1. As proporções de produtos de monossubstituição (ramificação simples) na misturas de olefina preparadas de acordo com a invenção estão situadas, de modo característico, no total, na faixa de 40 a 75%, em peso, as proporções de componente duplamente ramificados na faixa de 5 a 25 %, em peso.

Foi, além disso, verificado, que as misturas de dimerização podem ser posteriormente derivadas de modo especialmente bom, quando a condição da ligação dupla satisfizer a determinados requerimentos. Nestas misturas de olefina vantajosas, a situação das ligações duplas em relação às ramificações é caracterizada pelo fato de que a razão de átomos de hidrogênio "alifáticos" para átomos de hidrogênio "olefínicos" está na faixa de $H_{alif.}$: $H_{olef.}$ = (2*n – 0,5): 0, 5 a (2*n – 1,9): 1, 9, em que n corresponde ao número de átomos de carbono da olefina obtida quando da dimerização.

(Como átomos de hidrogênio "alifáticos" são designados aqueles, que estão ligados ao átomo de carbono, que não participam em nenhuma ligação dupla C=C (ligação Pi), como átomos de hidrogênio "olefínicos", são designados aqueles, que estão ligados a um átomo de carbono, que aciona uma ligação Pi).

São especialmente preferidas misturas de dimerização, nas quais:

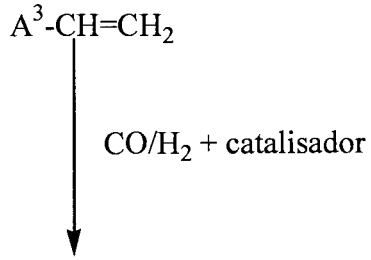
$$H_{alif}: H_{.olef.} = (2*n - 1,0): 1 \text{ a } (2*n - 1,6): 1,6.$$

As misturas de olefina assim preparadas são primeiramente hidroformiladas através da reação com óxido de carbono e hidrogênio, na presença de catalisadores contendo cobalto ou rádio apropriados para fornecer álcoois de tensoativo (oxoálcoois), álcoois, primários ramificados.

Uma boa revisão no que se refere ao processo de hidroformilação, com numerosas indicações da literatura, encontra-se, por exemplo, na exposição abrangente de Beller et al., no Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995), 17-85, ou em Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Tomo 5 (1986), folha 217 e seguintes, folha 333, assim como nas indicações da literatura referentes a isto.

As informações abrangentes fornecidas nesta permitem com que aquele versado na arte possa também hidroformilar as olefinas ramificadas de acordo com a invenção. Quando desta reação, CO e hidrogênio

são submetidos a uma reação de adição com ligações duplas olefínicas, pelo que, de acordo com o seguinte esquema de reação, são obtidas misturas de aldeídos e alcanóis:



(compostos n)	(compostos iso)	
A^3-CH_2-CH_2-CHO	A^3-CH(CHO)-CH_3	(alcanal)
A^3-CH_2-CH_2-CH_2OH	A^3-CH(CH_2OH)-CH_3	(alcanol)

(A^3 = radical hidrocarboneto)

A razão molar de compostos n e iso na mistura da reação, de acordo com as condições do processo de hidroformilação selecionadas e do catalisador usado está, em regra, na faixa de 1:1 a 20:1. A hidroformilação será executada, normalmente, em uma faixa de temperatura de 90 a 200°C e sob uma pressão de CO/ H_2 de 2,5 a 35 MPa (25 a 350 bar). A razão da mistura de monóxido de carbono para hidrogênio é determinada pelo fato de que se devem ser produzidos, de modo preferido, alcanais ou alcanóis. Opera-se, de modo adequado na faixa de CO:H de 10:1 a 1:10, de modo preferido de 3:1 a 1:3, em que, para a preparação de alcanais é selecionada a faixa de baixa pressão parcial de hidrogênio, e para a preparação de alcanóis, é selecionada a faixa de alta pressão parcial de hidrogênio, por exemplo, CO: H_2 = 1:2.

Como catalisadores são apropriados todos os compostos metálicos da fórmula geral $HM(CO)_4$ ou $M_2(CO)_8$, em que M é um átomo metálico, de modo preferido um átomo de cobalto, ródio ou rutênio.

Em geral, sob as condições de hidroformilação, são formadas, a partir dos catalisadores ou precursores de catalisadores usados, espécies cataliticamente ativas da fórmula geral $H_xM_y(CO)_zL_q$, em que M é um metal

do grupo VIII, L representa um ligante, que pode ser uma fosfina, fosfita, amina, piridina ou qualquer outro composto doador, também em forma polimérica, e q, x, y e z representam números inteiros, independentemente da valência e do tipo de metal, assim como da capacidade de ligação do ligante L, em que q pode ser também 0.

No caso do metal M, este pode ser, de modo preferido, cobalto, rutênio, ródio, paládio, platina, ósmio e irídio, e de modo especial cobalto, ródio ou rutênio.

Compostos ou complexos de ródio apropriados são, por exemplo, sais de ródio (II) e de ródio (III), tais como cloreto de ródio (III), nitrato de ródio (III), sulfato de ródio (III), sulfato de potássio-ródio, carboxilato de ródio (II) ou ródio (III), acetato de ródio (II) e ródio (III), óxido de ródio (III), sais dos ácidos de ródio (III), tais como, por exemplo, hexaclororodato de trisamônio (III). Além disso, são apropriados complexos de ródio, tais como biscarbonil acetilacetonato de ródio, bisetileno acetilacetonato de ródio (I). Preferivelmente, são usados biscarbonil acetilacetonato de ródio ou acetato de ródio.

Compostos de cobalto apropriados são, por exemplo, cloreto de cobalto (II), sulfato de cobalto (II), carbonato de cobalto (II), nitrato de cobalto (II), os seus complexos de amina ou hidrato, carboxilatos de cobalto, assim como acetato de cobalto, etilexanoato de cobalto, naftanoato de cobalto, assim como o complexo de caprolactamato de cobalto. Além disso, podem ser usados os complexos de carbonila de cobalto, tais como dicobaltooctocarbonila, tetracobaltododecacarbonila e hexacobalto-hexadecacarbonila.

Os compostos de cobalto, ródio e rutênio mencionados são, em princípio, conhecidos e suficientemente descritos na literatura, ou eles podem ser preparados por aquele versado na arte de modo análogo aos compostos já conhecidos.

A hidroformilação pode ser executada mediante a adição de solventes ou diluentes inertes, ou sem tal adição. Aditivos inertes apropriados são, por exemplo, acetona, metiletilacetona, ciclo-hexanona, tolueno, xileno, clorobenzeno, cloreto de metileno, hexano, éter de petróleo, acetonitirla, assim como frações de alto ponto de ebulição de hidroformilação dos produtos de dimerização.

Se o produto de hidroformilação obtido apresentar um alto conteúdo de aldeído, ele pode ser eliminado, de modo simples, através de uma hidrogenação, por exemplo, com hidrogênio na presença de níquel de Raney ou mediante o uso de outros catalisadores conhecidos para reações de hidrogenação, em especial cobre, zinco, cobalto, níquel, molibdênio, zircônio ou titânio. Neste caso, as frações de aldeído são substancialmente hidrogenadas para fornecer alcanóis. Uma eliminação sem resíduos prática de frações de aldeído na mistura da reação é alcançada, se desejado, através de pós-hidrogenação, por exemplo, sob condições especialmente suaves e econômicas, com um boroidreto alcalino.

A partir da mistura da reação obtida mediante hidrogenação, é possível recuperar, através de processos de purificação usuais, conhecidos daquele versado na arte, em especial através de destilação fracionária, uma mistura de álcool C_{13} pura.

Misturas de álcool C_{13} de acordo com a invenção apresentam, em regra, um grau de ramificação médio de 1 a 4, de modo preferido de 2,1 a 2,5, em especial de 2,2 a 2,4. Como grau de ramificação é definido o número de grupos metila em uma molécula de álcool menos 1. O grau de ramificação médio é o valor médio estatístico dos graus de ramificação das moléculas de uma amostra. O número médio de grupos metila nas moléculas de uma amostra pode ser facilmente determinado através de espectroscopia RMN ^1H. Para isso, a área de sinal correspondente aos prótons metila no espectro RMN ^1H de uma amostra é dividida por três e estabelecida a razão para a área de

sinal dividida por dois dos prótons metileno no CH_2-OH-.

No âmbito desta modalidade de execução à base de oxoálcoois C_{13} são preferidos, em especial, aqueles alcoxilatos de álcool, que ou são etoxilados ou alcoxilatos em bloco do tipo EO/ PO.

O grau de etoxilação dos oxoálcoois C_{13} etoxilados a serem usados é, em regra, de 1 a 50, de modo preferido de 3 a 20, e em especial de 3 a 10, sobretudo de 4 a 10, e especialmente de 5 a 10.

O grau de alcoxilação dos alcoxilatos em bloco EO/PO a serem usados de acordo com a invenção depende da disposição dos blocos. Se os blocos PO estiverem dispostos de modo terminal, então a razão de unidades EO para unidades PO é, em regra, de pelo menos 1, de modo preferido de 1:1 a 4:2 e em especial de 1,5:1 a 3:1. Neste caso, o grau de etoxilação é, em regra, de 1 a 20, de modo preferido de 2 a 15 e em especial de 4 a 10, o grau de propoxilação e, em regra, de 1 a 20, de modo preferido de 1 a 8 e em especial de 2 a 5. O grau de etoxilação total, ou seja a soma de unidades EO e de unidades PO é, em regra, de 2 a 40, de modo preferido de 3 a 25 e em especial de 6 a 15. Se os blocos EO, pelo contrário estiverem dispostos de modo terminal, então a razão de blocos PO para blocos EO é menos crítica e é, em regra, de 1: 10 a 3:1, de modo preferido de 1:1,5 a 1:6. Neste caso, o grau de etoxilação é, em regra, de 1 a 20, de modo preferido de 2 a 15 e em especial de 4 a 10, o grau de propoxilação é, em regra, de 0,5 a 10, de modo preferido de 0,5 a 6 e, em especial, de 1 a 4. O grau de alcoxilação total é, em regra, de 1,5 a 30, de modo preferido de 2,5 a 21 e, em especial, de 5 a 14.

De acordo com uma outra modalidade preferida, são usados alcoxilatos de álcool à base de oxoálcoois C_{10}.

O termo "oxoálcool C_{10}" está em analogia para o termo "oxoálcool C_{13}" já exposto, cujo componente principal é formado de pelo menos um álcool C_{10} ramificado (isodecanol).

Misturas de álcool C_{10} apropriadas são obteníveis, de modo geral, através da hidrogenação de propeno trimérico hidroformilado. Em especial, é possível:

a) colocar propeno em contato com um catalisador apropriado tendo em vista a oligomerização,

b) isolar uma fração de olefina C_9 a partir da mistura da reação,

c) hidroformilar a fração de olefina C_9 através de reação com monóxido de carbono e hidrogênio, na presença de um catalisador apropriado.

d) hidrogenar.

Modalidades de execução preferidas deste procedimento são resultantes em analogia com o acima exposto para a hidrogenação de buteno trimérico hidroformilado.

A partir do precedentemente exposto segue-se que, em especial, os oxoálcoois C_{13} ou oxoálcoois C_{10} a serem usados de acordo com a invenção são baseados em olefinas, que já são ramificadas. Em outras palavras, as ramificações não devem ser atribuídas apenas à reação de hidroformilação, tal como seria o caso quando da hidroformilação de olefinas de cadeia reta. Por isto, o grau de ramificação dos alcoxilatos a serem usados de acordo com a invenção é, em regra, superior a 1.

Os alcoxilatos a serem usados de acordo com a invenção apresentam, em regra um ângulo de contato relativamente baixo. De modo especialmente preferido são alcoxilatos, cujo ângulo de contato é menor do que 120° e, de modo preferido, menor do que 100°, quando este é determinado por meio de uma solução aquosa contendo 2 %, em peso, de alcoxilato sobre uma superfície de parafina, de modo em si conhecido na arte.

As propriedades tensoativas do alcoxilato dependem, em um aspecto, do tipo e da distribuição do agrupamento alcoxilato. A tensão superficial determinada de acordo com o Método de Gotejamento Pendente

dos alcoxilatos a serem usados de acordo com a invenção está situada, de modo preferido, em uma faixa de 25 a 70 mN/m e, de modo especial, de 28 a 50 mN/m para uma solução contendo 0,1%, em peso, de alcoxilato, em uma faixa de 25 a 70 mN/m e, em especial, de 28 a 45 mN/m para uma solução contendo 0,5%, em peso, de alcoxilato. Os alcoxilatos a serem usados, de modo preferido, de acordo com a invenção, são portanto qualificados como substâncias anfífilas.

Deste modo, a presente invenção refere-se também a composições, que compreende:

a) pelo menos uma substância ativa para o tratamento de plantas; e

b) pelo menos um álcool ramificado alcoxilado.

De modo vantajoso, a proporção do componente (B) no peso total da composição é de mais do que 1 %, em peso, de modo preferido de mais do que 5%, em peso, e em especial de mais do que 10%, em peso. Por outro lado, são adequadas proporções do componente (b) no peso total da composição é de menos do que 50%, em peso, de modo preferido de menos do que 45 %, em peso, e de modo especial de menos do que 40 %, em regra.

A substância ativa (componente (a)) pode ser selecionada entre herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, assim como de substância ativas que regulam o crescimento da planta.

Agentes para a proteção de plantas herbicidas podem conter, por exemplo, uma ou mais das seguintes substâncias ativas herbicidas para a proteção de plantas:

1,3,4-tiadiazóis, tais como butidazol e ciprazol, amidas, tais como alidoclor, benzoilpropetila, bromobutida, clortiamida, dimepiperato, dimetenamida, difenamida, etobenzanida, flampropmetila, fosamina, isoxabeno, monalida, naptalame, pronamida, propanil, ácidos aminofosfóricos, tais como bilanafos, buminafos, glufosinato amônio,

glifosato, sulfosato, aminotriazóis, tais como amitrol, anilidas, tais como anilofos, mefenacet, ácidos ariloxialcanóicos, tais como 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, diclorprop, diclorprop-P, diclorprop-P, fenoprop, fluroxipir, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napronamida, napropanilida, triclopir, ácidos benzóicos, tais como cloramben, dicamba, benzotiadiazinonas, tais como bentazona, alvejantes, tais como clomazona, diflufenicano, fluorocloridona, flupoxam, fluridona, pirazolato, sulcotriona, carbamatos, tais como carbetamida, clorbufam, clorprofam, desmedifam, fenedifam, vernolato, ácidos quinolínicos, tais como quinclorac, quinmerac, ácidos dicloropropiônicos, tais como dalapon, diidrobenzofuranos, tais como etofumesato, diidrofuran-3-ona, tal como flurtamona, dinitroanilinas, tais como benefina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, nitralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina, dinitrofenóis, tais como bromofenoxima, dinoseb, dinoseb-acetato, dinoterb, DNOC, minoterb-acetato, éter difenílico, tais como acifluorfeno – sódio, aclonifeno, bifenox, clornitrofeno, difenoxurona, etoxifeno, fluorodifeno, fluoroglicofeno-etila, fomesafeno, furloxifeno, lactofeno, nitrofeno, nitrofluorfeno, oxifluorfeno, dipiridilas, tais como ciperquat, difenzoquat-sulfato de metila, diquat, paraquat-dicloreto, imidazóis, tais como isocarbamida, imidazolinas, tais como imazametapir, imazapir, imazaquin, imazetabenz-metila, imazetapir, oxadiazóis, tais como metazóis, oxadiargila, oxadiazona, oxiranos, tais como tridifanos, fenóis, tais como bromoxinila, ioxinila, ésteres fenoxifenoxipropiônicos, tais como clodinafop, cialofop-butila, diclofop-metila, fenoxaprop-etila, fenoxaprop-p-etila, fentiapropetila, fluazifop- butila, fluazifop-p-butila, haloxifop- etoxietila, haloxifor-metila, haloxifop-p-metila, isoxapirifop, propaquizafop, quizalofop-etila, quizalofop-p-etila, equizalofop-tefurila, ácidos fenilacéticos, tais como clorfenac, ácidos fenilpropiônicos, tais como clorofenprop-metila, substâncias ativas ppi, tais como benzofenap, flumiclorac- pentila, flumioxazina, flumipropina,

flupropacila, pirazoxifeno, sulfentrazona, tidiazimina, pirazóis, tais como nipiraclorfeno, piridazinas, tais como cloridazona, hidrazida maléica, norflurazona, piridatos, ácidos piridinacarboxílicos, tais como clopiralida, ditiopir, picloram, tiazopir, áter pirimidílicos, tais como ácido piritiobac, tiritiobac- sódio, KIH-2023, KIH- 6127, sulfonamidas, tais como flumetsulam, metosulam, triazolcarboxamidas, tais como triazofenamida, uracilas, tais como bromacila, lenacila, terbacila, além de benzolina, benfuresato, bensulida, benzoflúor, butamifos, cafenstrol, clortal- dimetila, cinemtilina, diclobenil, endotal, fluorbentranil, mefluidida, perfluidona, piperofos.

Substâncias ativas para a proteção de plantas herbicidas preferidas são aquelas do tipo sulfoniluréia, tais como amidossulfurona, azimsulfurona, bensulfurona-metila, clorimurona- etila, clorsulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etametsulfurona- metila, flazassulfurona, halossulfurona-metila, imazossulfurona, metossulfurona-metila, nicossulfurona, primissulfurona, prossulfurona, pirazossulfurona- etila, rimsulfurona, sulfometurona-metila, tifensulfurona- metila, triasulfurona, tribenurona-metila, triflussulfurona-metila, tritossulfurona.

Além disso, são preferidas substâncias ativas para a proteção de plantas herbicidas, tais como aquelas do tipo ciclo-hexenona, tais como aloxidim, cletodim, clorproxidim, cicloxidim, setodidim e tralcoxidim.

São muito especialmente preferidas substâncias ativas herbicidas do tipo ciclo-hexenona, tais como: tetraloxidim (vide AGROW, Nº 243, 3.11.95, folha 21, caloxidim) e 2- (1-{4-clorfenóxi) propil- oxiimino] butil)-3- hidróxi-5- (2H-tetraidrotiopiran-3-il)-2-ciclo-hexen-1-ona e do tipo sulfoniluréia:

N-(((4-metóxi-6- [trifluorometil]-1,3,5- triazin-2-il) amino) carbonil-2-(trifluorometil)-benzosulfonamida.

Os agentes fungicidas contêm uma ou mais substâncias

fungicidas, por exemplo, dentre as que se seguem: enxofre, ditiocarbamatos e seus derivados, tais como dimetilditiocarbamato de ferro (III), dimetilditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de manganês, etilendiaminabisditiocarbamato de manganês - zinco, dissulfetos de tetrametil-tiuramo, complexo de amônia de zinco-(N,N- etilen-bis-ditiocarbamato), complexo de amônia de zinco- (N,N'-propilen-bis-ditiocarbamato), (N,N'- propilenbis-ditiocarbamato) de zinco, N,N'-polipropilen-bis (tiocarba-moil) dissulfeto;

derivados nitro, tais como dinitro-(1-metileptil)-fenilcrotonato, 3,3-dimetacrilato de 2-sec-butil-4,6- dinitrofenila, carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilisopropila, 5-nitro-isoftalato de diisopropila;

substâncias heterocíclicas, tais como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2,4- dicloro-6- (o-cloroanilino)-s-triazina, ftalimidofosfonotioato de O,O-dietila, 5-amino-1-[bis(dimetilamino)-fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditiol[4,5-b]quinoxalina, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazol carbamato de metila, 2-metooooxicarbonilaminobenzimidazol, 2-(2-furil) benzimidazol, 2-(4-tiazolil)-benzimidazol, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio) tetridroftalimida, N-triclorometiltiotetraidroftalimida, N-triclorometiltioftalimida, N-diclorofluormetiltio-N',N'- dimetil-N- fenil sulfodiamida, 5-etóxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazol, 2-rodan-metiltiobenztiazol, 1,4- dicloro-2,5-dimetoxibenzeno, 4-(2-clorofenilidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, óxido de piridin-2-tiol, 8-hidroxiquinolina e os seus sais de cobre, 2,3- diidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina, 4,4-dióxido de 2,3-diidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina, 2-metil-5,6-diidro-4H-piran-1-carboxanilida, 2-metil-furan-3-carboxanilida, 2,5-dimetil-furan-3-carboxanilida, 2,4,5-dimetil-furan-3-carboxanilida, 2,5-dimetil-furan-3-carboxaciclo-hexilamida, N-ciclo-hexil-N-metóxi-2,5-dimetil-furan-3-carboxamida, 2-metil-benzoanilida, 2-iodo-benzoanilida, N-formil-N-

morfolin-2,2,2-tricloroetilacetal, piperazin-1,4-di-ilbis (1- (2,2,2-tricloro-etil)-formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1- formilamino-2,2,2-tricloroetano, 2,6-dimetil-N-tridecilmorfolin

e os seus sais, 2,6-Dimetil-N-ciclododecil-morfolina e os seus sais, N-[3-(p-terc-butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetil-morfolina, N-[3-(p-terc-butilfenil)-2-metil-propil] piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-n-propil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N- (2,4,6-triclorofenoxietil)-N'-imidazol-il-uréia, 1-(4-clorofenóxi)-3,3- dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenóxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS, 3RS)-1- [3- (2-clorofenil)-2- (4-fluorfenil) oxiran-2-il-metil]-1H-1,2,4-triazol, α-(2-clorofenil)-α-(4-clorofenil) –5-pirimidin-metanol, 5-Butil-2-dimetilamino-4-hidróxi-6-metil-pirimidina, bis- (p-clorofenil)-3-piridinmetanol, 1,2- Bis- (3- etoxicarbonil—2-tioureido)-benzeno, 1,2- Bis-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)-benzeno, estrobilurinas, tais como,

E-metoxiimino –[α(o-tolilóxi)-o-tolil] acetato de metila, E-2-{2-[6-(2-cianofenóxi)-pirimidin-4-iloxi]-fenil}-3-metoxiacrilato de metila, N-metil-E-metoxiimino [α-(2-fenoxifenil)-acetamida, N-metil-E-metoxiimino-[α-(2,5-dimetilfenóxi)-o-tolil]-acetamida,

Anilinopirimidinas, tais como,

N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-anilina, N-[4-metil-6- (1-propinil) –pirimidin-2-il]-anilina, N-[4-metil-6- ciclopropil-pirimidin-2-il] anilina,

Fenilpirróis, tais como,

4-(2,2-difluor-1,3- benzodioxol-4-il) pirrol-3- carbonitrila,

Cinamamidas, tais como,

3-(4-clorofenil)-3- (3,4-dimetoxifenil)acrilmorfolida,

assim como vários fungicidas, tais como,

acetato de dodecilguanidina, 3-[3-(3,5- dimetil-2-oxiciclo-hexil)-2-hidroxietil]-glutarimida, hexa-clorobenzeno, N-(2,6-dimetil-fenil)-N-

furoil(2)-DL-alaninato de metila, Éster metílico de N-(2,6-dimetil-fenil)N-(2'-metoxiacetil)-alanina, N-(2,-dimetilfenil)-N-cloroacetil- D, L- 2-amino-butirolactona, éster metílico de DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)-alanina, 5-metil-5-vinil-3- (3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin-2,4-diona, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarba-moilidantoína, N-(3,5-diclorofenil)-1,2- dimetilciclopropan-1,2-dicarboxaimida, 2-ciano [N-(etilaminocarbonil)-2-met-oximino]-acetamida, 1-[2-(2,4-diclorofnil)-pentil]-1H-1,2,4-triazol, álcool 2,4-difluoro- α-(1H-1,2,4-triazolil-1-metil)-benzidrílico, N- (3-cloro-2,6- dinitro-4-trifluorometil-fenil)-5- tri-flúor-metil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis-(4-fluorfenil)-metilsilil)-metil)-1H-1,2,4-triazol.

Reguladores do crescimento úteis são, por exemplo, o grupo das giberelinas. A este pertencem, por exemplo, as giberelinas GA_1, GA_3, GA_4, GA_5 e GA_7 e as exo-16, 17-diidrogiberelinas correspondentes, assim como os derivados das mesmas, por exemplo, os éteres com ácidos carboxílcios C_1-C_4. De acordo com a invenção, é preferido o exo-16,17-diidro-GA_5-13-acetato.

De acordo com uma modalidade da presente invenção o componente da substância ativa (a) é composto essencialmente de uma ou mais das substâncias ativas preferidas que se seguem: bentazona, difenzoquat, pendimetalina, quinclorac, cicloxidim, quinmerac, setoxidim, cinidon-etila, mecoprop, mecoprop-P, diclorprop, cloridazona, dicamba, metobromurona, profoxidim, tritosulfurona, diflufenzopir, s- dimetenamida, cianazina, picolinafeno, ciclossulfamurona, imazame-s-Dimetenamida, cianazina, picolinafeno, ciclossulfamurona, imazametabenz-metila, imazaquina, acifluorfeno, nicossulfurona, enxofre, ditioanona, tridemorf, metiram, nitrotal-isopropila, tiofanato-metila, metolaclor, triforina, cerbendazim, vinclozolina, dodina, fenpropimorf, epoxiconazol, cresoxim –metila, piraclostrobina, dimoxiestrobina, ciazofamida, fenoxalina, dimetomorf, metconazol,

dimetoato, clorfenvinfos, forato, óxido de fenbutatina, clorfenapir, simazina, benssulfurona, flufenoxurona, terflubenzurona, alfacipermetrina, hidrameilnona, terbufos, temefos, halofenozida, flucumafeno, triazamato, flucitrinato, heritiazox, dazomet, cloreto de clorocolina, cloreto de mepiquat, proexadiona- Ca, e de modo mais preferido, uma ou mais das seguintes substâncias ativas: metazaclor, paraquat, glifosato, umazetapir, tepraloxidim, imazapic, imazmox, acetoclor, atrazina, tebufenpirad, trifluralina, piridabeno.

A presente invenção refere-se, em especial, a composições com grandes proporções de substância ativa (concentrados). Deste modo, a proporção do componente (a) no peso total da composição é, em regra, de mais do que 10 %, em peso, de modo preferido de mais do que 15%, em peso, e em especial, de mais do que 20%, em peso. Por outro lado, a proporção do componente (a) no peso total da composição é, de modo adequado, em regra, de menos do que 80%, em peso, de modo preferido de menos do que 70%, em peso, e de modo muito especial de menos do que 60%, em peso.

As formulações de acordo com a invenção podem ainda conter auxiliares e/ ou aditivos convencionais para a preparação de formulações na área agrotécnica e, de modo especial, na área de proteção de plantas. A estes pertencem, em especial, tensoativos, agentes auxiliares de dispersão, umectantes, espessantes, solventes orgânicos, cossolventes, supressores de espuma, ácidos carboxílicos, conservantes, estabilizadores, etc.

De acordo com uma modalidade especial da presente invenção, as composições compreendem, como componentes tensoativos, (c) pelo menos um tensoativo (adicional). O termo "tensoativo" designa, neste caso, agentes tensoativos ou agentes ativos interfaciais.

O componente (c) é, adicionado, em especial, como dispersante ou como emulsificante, sobretudo para a dispersão de uma proporção de sólido em concentrados em suspensão. Além disso, partes do componente (c) podem ser adicionadas como umectantes.

Em princípio, podem ser usados tensoativos aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos, em que os tensoativos poliméricos, assim como tensoativos com heteroátomos no grupo hidrofóbico estão incluídos.

Aos tensoativos aniônicos pertencem, por exemplo, carboxilatos, em especial sais de metais alcalinos, alcalino terrosos e de amônio de ácidos graxos, por exemplo, estearato de potássio, que podem usualmente ser também designados como sabões; acilglutamatos; sarcosinatos, por exemplo, lauroil sarcosinato de sódio; tauratos; metil celuloses; fosfatos de alquila, em especial ésteres alquílicos de ácido monofosfórico e difosfórico; sulfatos, em especial sulfatos de alqula e alquil éter sulfatos; sulfonatos, além de alquil e alquil aril sulfonatos, em especial sais de metais alcalinos, alcalino terrosos e de amônio de ácidos aril sulfônicos, assim como ácidos aril sulfônicos alquil-substituídos, ácidos alquilbenzenossulfônicos, tais como, por exemplo, ácidos ligninossulfônico e fenolsulfônico, ácidos naftaleno e diibutilnaftalenossulfônicos, ou sulfonatos de dodecilbenzeno, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de alquil metil éster, produtos de condensação de naftaleno sulfonado e de derivados do mesmo com formaldeído, produtos de condensação de ácidos naftalenossulfônicos, ácidos fenólicos e/ ou fenolsulfônicos com formaldeído ou com formaleído e uréia, mono- e dialquil sulfossucicinatos; assim como hidrolisados de proteína e lixívias de sulfito de lignina. Os ácidos sulfônicos precedentemente mencionados são usados, de modo vantajoso, sob a forma de seus sais neutros ou básicos.

Aos tensoativos catiônicos pertencem, por exemplo, compostos de amônio quaternizados, em especial halogenetos de alquiltrimetilamônio e halogenetos de dialquildimetilamônio e derivados de alquil sulfatos, assim como derivados de piridina e de imidazolina, em especial os halogenetos de alquil piridínio.

Aos tensoativos não-iônicos pertencem, por exemplo, outros

alcoxilatos e sobretudo etoxilatos, assim como tensoativos não- iônicos, em especial,

- ésteres de polioxietileno de álcool graxo, por exemplo acetato de éter de polioxietileno de álcool laurílico,
- éteres de alquil polioxietileno e alquil polioxipropileno, por exemplo, de álcoois graxos lineares,
- éteres de polioxietileno de álcool laurílico, por exemplo, éter de octilfenol polioxietileno,
- gorduras animais e/ ou vegetais alcoxiladas e/ ou óleos, por exemplo, etoxilatos de óleo de milho, etoxilatos de óleo de rícino, etoxilatos de gordura de sebo,
- ésteres de glicerina, tais como, por exemplo, monoestearato de glicerina,
- alcoxilatos de álcool graxo e alcoxilatos de oxoálcool, em especial do tipo linear,

$R_5O - (R_3O)_r (R_4O)_s R_{20}$ com R_3 e R_4 independentemente um do outro = C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 e R_{20} = H, ou alquila C_1-C_{12}, R_5 = alquila C_3-C_{30} ou alquenila C_6-C_{30}, r e s independentemente um do outro são de 0 a 50, em que ambos não podem representar 0, éter de polioxietileno de álcool oleílico,

- alcoxilatos de alquilfenol, tais como, por exemplo, isooctil fenol, octil fenol ou nonil fenol etoxilado, éter de tributilfenil polioxietileno,
- alcoxilatos aminas graxas, alcoxilatos de amida de ácido graxo e alcoxilatos de dietanol amida de ácido graxo, em especial os seus etoxilatos,
- tesnoativos de açúcar, ésteres de sorbitol, tais como, por exemplo, ésteres de ácido graxo de sorbitol (monooleato de sorbitol, triestearato de sorbitol), éster de ácido graxo de polioxietileno sorbitol, alquil poliglicosídeos, N- alquil gluconamidas,
- alquil metil sulfóxidos,

- óxidos de alquil dimetil fosfina, tais como, por exemplo, óxido de tetradecil dimetil fosfina.

Aos tensoativos anfóteros pertencem, por exemplo, sulfobetaínas, carboxibetaínas e óxidos de alquildimetilamino, por exemplo, óxido de tetradecildimetilamino.

Aos tensoativos poliméricos pertencem, por exemplo, polímeros em dibloco, tribloco e multiblocos do tipo $(AB)_x$, ABA e BAB, por exemplo, copolímeros em bloco de óxido de etileno/ óxido de propileno eventualmente fechados por grupos terminais, por exemplo, etileno diamina/ copolímeros em bloco EO/ PO, poliestireno-bloco- óxido de polietileno, e polímeros em pente AB, por exemplo polimetacrilato-pent-óxido de polietileno.

Outros tensoativos, que são aqui mencionados a título de exemplo, são perfluoro tensoativos, tensoativos de silicone, por exemplo, siloxanos modificados com poliéter, fosfolipídeos, tais como, por exemplo, lecitina ou lecitinas quimicamente modificadas, tensoativos de aminoácidos, por exemplo, N-lauroil glutamato e tensoativos de homo- e copolímeros, por exemplo, polivinilpirolidona, ácidos poliacrílicos em forma de seus sais, álcool polivinílico, óxido de polipropileno, óxido de polietileno, copolímeros de anidrido de ácido maleico – isobuteno e copolímeros de vinilpirolidona-acetato de vinila.

A não ser que especificado de outro modo, as cadeias alquila dos tensoativos acima descritos são radicais lineares ou ramificados com, de modo usual, 8 a 20 átomos de carbono.

De modo preferido, o tensoativo adicional, no âmbito do componente (c), é selecionado dentre tensoativos não- iônicos. Destes, são em especial preferidos aqueles, que possuem valores HLB na faixa de 2 a 16, de modo preferido na faixa de 5 a 16, e em especial na faixa de 8 a 16.

A proporção do componente (c) no peso total da composição é

– desde que presente – em regra, de menos do que 50%, em peso, de modo preferido de menos do que 15%, em peso, e de modo especial de menos do que 5%, em peso.

De acordo com uma modalidade especial da presente invenção, as composições incluem como componente (c) pelo menos um outro auxiliar.

Os componentes (d) podem satisfazer a vários propósitos. A escolha de auxiliares apropriados é executada de acordo com as exigência correspondentes, de modo usual, por aquele versado na arte.

Por exemplo, auxiliares adicionais são selecionados dentre:

(d1) solventes ou diluentes;

(d2) emulsificantes, agentes de retenção, pós para regular o pH, agentes de supressão de espuma.

Além de água, as composições podem ainda compreender outros solventes de componentes solúveis da composição ou outros diluentes de componentes insolúveis da composição.

Em princípio, podem ser usados, por exemplo, óleos minerais, óleos sintéticos, assim como óleos de origem animal ou vegetal, assim como solventes hidrófilos de baixo peso molecular, tais como, álcoois, éteres, cetonas e os similares.

Por um lado, podem ser portanto mencionados solventes apróticos ou apolares ou diluentes, tais como frações de óleo mineral de ponto de ebulição médio a alto, por exemplo, querosene e óleo diesel, além de óleos de alcatrão, hidrocarbonetos, óleos parafínicos, por exemplo, hidrocarbonetos C_8 a C_{30}, ou a série de n-alcanos ou de iso-alcanos ou misturas dos mesmos, eventualmente aromáticos ou alquil aromáticos hidratados ou parcialmente hidratados da série benzeno ou naftaleno, por exemplo, compostos de hidrocarbonetos C_7 a C_{18} aromáticos ou cicloalifáticos, ésteres de ácido carboxílico ou de ácido dicarboxílico alifáticos ou aromáticos, gorduras ou

óleos de origem vegetal ou animal, tais como monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídos, em forma pura ou como uma mistura, por exemplo, sob a forma de extratos naturais oleosos, por exemplo, óleo de oliva, óleo de girassol, óleo de rícino, óleo de gergelim, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de colza, óleo de linhaça, óleo de amêndoas, óleo de rícino, óleo de açafrão, assim como os seus refinados, por exemplo, produtos hidratados ou parcialmente hidratados dos mesmos e/ ou os seus ésteres, em especial ésteres de metila e de etila.

Exemplos de hidrocarbonetos C_8 e C_{30} das séries n- ou iso-alcano e n- e iso-octano, -decano, -hexadecano, -octadecano, - eicosano, e, de modo preferido, misturas de hidrocarbonetos, tais como óleo de parafina (que em qualidade técnica pode conter até cerca de 5% de aromáticos) e uma mistura C_{18}-C_{24}, que é obtenível no comércio sob a designação de óleo Spraytex, do fabricante Texaco.

Aos compostos de hidrocarbonetos C_7-C_{18} aromáticos ou cicloalifáticos pertencem, em especial, solventes aromáticos ou cicloalifáticos da série de alquil aromáticos. Estes compostos podem ser não hidrogenados, parcialmente hidrogenados ou totalmente hidrogenados. Aos solventes deste tipo pertencem, em especial, monoalquilbenzenos, dialquilbenzenos ou trialquilbenzenos, tetralinas mono-, di- e trialquil- substituídas e/ ou naftalenos mono-, di-, tri- ou tetraalquil- substituídos (alquila representa, de modo preferido, alquila C_1-C_6. Exemplos deste tipo de solventes são tolueno, o-, m- e p-xileno, etilbenzeno, isopropilbenzeno, terc-butilbenzeno e misturas, tais que os produtos da Exxon, comercializados sob a designação Shellsol e Solvesso, por exemplo, Solvesso 100, 150 e 200.

Exemplos de ésteres monocarboxílicos apropriados são ésteres oléicos, em especial oleato de metila e oleato de etila, ésteres láuricos, em especial laurato de 2-etil-hexila, laurato de octila e laurato de isopropila, miristato de isopropila, éster palmíticos, em especial palmitato de 2-etil-

hexila, e palmitato de isopropila, ésteres esteáricos, em especial estearato de n-butila e 2-etilexanoato de 2-etil-hexila.

Exemplos de ésteres dicarboxílicos apropriados são ésteres adípicos, em especial adipato de dimetila, adipato de di-n-butila, adipato de di-n-octila, adipato de di-iso-octila, denominado também como adipato de bis(2-etil-hexila), adipato de di-n-nonila, adipato de di-iso-nonila e adipato de ditridecila; ésteres succínicos, em especial succinato de di-n-octila e succinato de di-iso-octila, e 1,2-dicarboxilato de di- (iso-nonil)ciclo-hexano.

A proporção de solventes ou diluentes apróticos precedentemente descritos no peso total da composição é, em regra, de menos do que 80 %, em peso, de modo preferido de menos do que 50%, em peso, e, de modo especial, de menos do que 30%, em peso.

Alguns destes solventes ou diluentes apróticos, podem conter ainda propriedades adjuvantes, ou seja, em especial, propriedades sinérgicas. Isto é válido, de modo especial, para os ésteres monocarboxílicos ou dicarboxílicos anteriormente citados. Sob este aspecto, podem ser misturados adjuvantes, tanto sob a forma de uma parte de uma formulação adicional (produto isolado), ou ainda com alcoxilatos de álcool, de acordo com a invenção, ou com composições que os compreendam um ponto no tempo adequado, em regra, logo antes da aplicação.

Por outro lado, podem ser citados solventes ou diluentes próticos ou polares, por exemplo, monoálcoois C_2-C_8, tais como, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, terc-butanol, ciclo-hexanol e 2-etilexanol, cetonas C_3-C_8, tais como dietil cetonas, t-butil metil cetona e ciclo-hexanona, assim como aminas apróticas, tais como N-metilpirrolidona e N-octilpirrolidona.

A proporção dos solventes ou diluentes próticos ou polares anteriormente descritos no peso total da composição é, em regra, de menos do que 80%, em peso, de modo preferido de menos do que 50%, em peso, e de

modo especial de menos do que 30%, em peso.

Tais inibidores de sedimentação podem ser usados, em especial para concentrados de suspensão. Estes servem, sobretudo, para a estabilização reológica. Devem ser citados neste contexto, de modo especial, produtos minerais, por exemplo, bentonitas, talcitas e hektoritas.

Outros aditivos que podem ser utilizados são, por exemplo, soluções de sais minerais, que são usadas para eliminar carências de nutrientes e de elementos traço, óleos não- fitotóxicos e concentrados de óleos, reagentes para inibir deriva, supressores de espuma, em especial aqueles do tipo silicone, por exemplo Silicon Sl comercializado pela Firma Wacker, e similares.

As formulações podem ser apresentadas como um concentrado emulsificável (EC), suspoemulsão (SE), emulsão óleo- em- água (O/W), emulsão água- em- óleo (E/O), concentrado de suspensão aquosa, concentrado de suspensão oleosa, microemulsão (ME), etc.

A preparação da composição pode ser efetuada de modo em si conhecido. Para isto é adicionada, de modo conjunto, pelo menos parte dos componentes.

No presente caso, deve ser observado que produtos, em especial produtos comercialmente disponíveis, podem ser usados, cujos constituintes podem contribuir para diferentes componentes. Por exemplo, um determinado tensoativo pode ser dissolvido em um solvente aprótico, de tal modo que este produto possa contribuir para diferentes componentes. Além disso, sob certas circunstâncias, também pequenas proporções de substâncias menos desejadas podem ser introduzidas com produtos disponíveis comercialmente. Os produtos, que foram adicionados de modo conjunto como uma mistura, são então, em regra, intensivamente misturados entre si de modo a formar uma mistura homogênea e, se apropriado, por exemplo no caso de suspensões, são moídos.

A misturação pode ser executada de modo em si conhecido, por exemplo, através de homogeneização com dispositivos apropriados, tais como agitadores magnéticos ou KPG.

Além disso, a moagem é um processo em si conhecido. Como elementos de moagem é possível usar elementos de moagem de vidro ou outros elementos de moagem minerais ou metálicos, em regra, com um tamanho e 0,1- 30 mm e, de modo especial, de 0,6- 2mm. A mistura é triturada, em regra, até que o tamanho de partícula desejado tenha sido alcançado.

Em geral, é possível executar a moagem em um processo de recirculação, isto é, pela circulação contínua de um SC, ou através de um processo de batelada, isto é pelo processamento completo e repetido de uma batelada.

A moagem pode ser executada com moinhos de esferas, contas ou de agitação usuais, por exemplo em um moinho Dyno (Fabricante Bachofen), com tamanhos de batelada de, por exemplo, 0,5 a 1 litro no assim denominado processo de batelada. Após várias- em especial de 4 a 6 passagens (bombeamento da suspensão através do moinho com o auxílio de uma bomba de peristáltica) são alcançados, neste caso, após avaliação microscópica, tamanhos de partícula de 0,5 a 10 μm.

Os agentes são convertidos em uma forma útil para o uso antes do uso, em regra, a través de diluição de modo usual. É preferida a diluição com água ou com um solvente aprótico, por exemplo em um tanque de mistura. A aplicação em forma de uma preparação para a pulverização é preferida. A aplicação pode ser executada em um processo de pré- emergência ou de pós- emergência. Vantagens especiais resultam no processo de pós-emergência.

O uso de acordo com a invenção compreende também o emprego dos alcoxilatos de acordo com a invenção como um produto

"isolado". Para isto, os alcoxilatos são preparados de um modo adequado, de modo a serem adicionados à composição a ser aplicada pouco antes do uso.

Sobretudo no caso do tratamento através de pulverização resultam vantagens especiais. Para um caldo de pulverização de mistura em tanque convencional as composições são diluídas de acordo com a invenção, o que já compreende pelo menos um álcool ramificado alcoxilado - ou produtos para o tratamento da planta adicionais, com a adição de pelo menos um álcool ramificado alcoxilado como um produto isolado- com água para aplicar, por hectare, aproximadamente de 0,01 a 10, de modo preferido aproximadamente de 0,05 a 5, em particular de 0,1 a 1 kg de pelo menos um alcoxilato de acordo com a invenção.

Dentro do quadro da presente descrição, o termo alquila compreende grupos de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada, tais como, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, sec-butila, t-butila, n-pentila, n-hexila, n-octila, 2-etil-hexila, n- nonila, iso-nonila, n-decila, iso-decila, n-undecila, iso-undecila, n-dodecila, iso-dodecila, n-tridecila, iso-tridecila, estearila, n-eicosila, de modo preferido com – a não ser que indicado de outro modo- 1 a 8, em especial 1 a 6, e de modo especialmente preferido de 1 a 4 átomos de carbono para radicais de cadeia curta e de 5 a 30, em especial de 12 a 24, e de modo especialmente preferido de 8 a 20 átomos de carbono para radicais de cadeia longa. Aos radicais de cadeia longa ramificada pertencem, sobretudo, 2-etil-hexila, iso-nonila, iso-decila, tal como 2-propil-heptila, iso-undecila, iso-dodecila, e iso-tridecila, assim como 2,4,6,8-tetrametil-1-nonila, 3,4,6,8- tetrametil-1- nonila e 5-etil-4,7-dimetil-1-nonila.

Dentro do âmbito da presente invenção os dados quantitativos referem-se, de modo geral, ao peso total de uma composição a não ser que esteja indicado de outro modo. A expressão "de modo substancial" designa, de acordo com a invenção, em regra, uma razão percentual de pelo menos

80%, de modo preferido de pelo menos 90% e de modo especial de pelo menos 95%.

A invenção será a seguir ilustrada, em detalhes, através dos exemplos que se seguem:

Exemplos de Preparação:

Exemplos de Referência 1 a 5:

Preparação dos alcoxilatos (a) a (e):

Exemplo de Referência 1: 2-propil-heptanol + 7 EO (a)

Em uma autoclave, foram previamente carregados 711 g de 2-propil-heptanol (correspondente a 4,5 mol) junto com 2,0 g de hidróxido de potássio como catalisador de alcoxilação. Após uma fase de desidratação, foram introduzidos, em forma gasosa, a 150°C, de modo contínuo, 1386 g de óxido de etileno (correspondente a 31,5 mol). Para completar a reação a mistura foi agitada, durante 1 hora, na mesma temperatura. Foram obtidos 2080 g do produto acima mencionado (a).

Exemplo de Referência 2: i-tridecanol (Base buteno trimérico) + 6 EO + 3 PO (b)

Em uma autoclave, foram previamente carregados 700 g de i-Tridecanol (correspondente a 3,5 mol) junto com 4,0 g de hidróxido de sódio como catalisador de alcoxilação. Após uma fase de desidratação, foram introduzidos, em forma gasosa, a de 110 a 120°C, de modo contínuo, 924 g de óxido de etileno (correspondente a 21,0 mol). Para completar a reação, a mistura foi agitada durante 1 hora, na mesma temperatura. Então a temperatura foi elevada para 150°C e foram adicionados, de modo contínuo, 609 g de óxido de propileno (correspondente a 10,5 mol) no reator. Quando foi alcançada a pressão constante, a temperatura foi mantida durante duas horas, de modo a completar a reação. Foram obtidos 2210 g do produto acima mencionado (b).

Exemplo de Referência 3: i-Decanol + 10 EO + 1, 5 óxido de penteno (c)

Em uma autoclave, foram previamente carregados 474 g de i-Decanol (correspondente a 3,0 mol) junto com 4,5 g de hidróxido de potássio como catalisador de alcoxilação. Após uma fase de desidratação, foram introduzidos, em forma gasosa, a de 10 a 120°C, de modo contínuo, 1320 g de óxido de etileno (correspondente a 30,0 mol). Para completar a reação, a mistura foi agitada durante 1 hora na mesma temperatura. Então a temperatura foi elevada para 160°C, e foram adicionados ao reator, de modo contínuo, 387 g de óxido de penteno (correspondente a 4,5 mol). Quando foi alcançada a pressão constante, a temperatura foi mantida durante duas horas para completar a reação. Foram obtidos 2180 g do produto acima mencionado.

Exemplo de Referência 4: i-Decanol + 3 EO (d)

Em uma autoclave, foram previamente carregados 1106 g de i-Decanol (correspondente a 7,0 mol) junto com 1,0 g de hidróxido de sódio como catalisador de alcoxilação. Após uma fase de desidratação, foram introduzidos, em forma gasosa, a 150°C, de modo contínuo, 924 g de óxido de etileno (correspondente a 21,0 mol). Para completar a reação, a mistura foi agitada durante 1 hora na mesma temperatura. Foram obtidos 2101 g do produto acima mencionado (d).

Exemplo de Referência 5: i-Tridecanol (base buteno trimérico) + 3 EO (e)

Em uma autoclave, foram previamente carregados 1200 g de i-Tridecanol (correspondente a 6,0 mol) junto com 2,0 g de hidróxido de potássio como catalisador de alcoxilação. Após uma fase de desidratação, foram introduzidos, em forma gasosa, a 150°C, de modo contínuo, 792 g de óxido de etileno (correspondente a 18,0 mol). Para completar a reação, a mistura foi agitada durante 1 hora na mesma temperatura. Foram obtidos 1970 g do produto acima mencionado (e).

Exemplo 1: Eficácia herbicida de formulações de bentazona

A aplicação do alcoxilato foi executada através de um processo de mistura em tanque, junto com Basagran (480g/l de bentazona) ou

BAS 635 H (71,4 %, em peso, de tritossulfurona). A Quantidade a plica por há foi de 0,250 kg de bentazona ou 8 g/ há de tritossulfurona, assim como 0,125 kg a.S./ ha do alcoxilato de acordo com a invenção ou 0,250 kg/ ha do adjuvante comparativo Atplus 411F (mistura de óleo mineral/ tensoativo; Uniqema). A ação herbicida foi avaliada em um teste de estufa. Como planta de teste foi usado quenopódio (Chenopodium album; CHEAL) e ipoméia (Pharbitis album; PHAAL).

As plantas foram diretamente semeadas ou foram introduzidas 3 a 15 plantas por vaso. A altura das plantas quando da aplicação da substância ativa foi de 5-16 cm. Como vasos de teste, serviram vasos de plástico com areia lodosa e cerca de 3% de húmus como substrato. A aplicação do tensoativo foi efetuada através de um processo de mistura em tanque, com aplicação por pulverização em um processo de pós emergência em uma cabina de pulverização automática, com uma quantidade de aplicação de água de 400 litros por hectare. A duração do teste foi de 6 dias a 4 semanas. A avaliação foi executada de acordo com uma escala de 0% a 100%. Neste caso, 0% representa nenhum dano, 100% um dano total.

Nas Tabelas 1 e 2 que se seguem, estão resumidos os resultados da avaliação.

Tabela 1

Adjuvante	Bentazona (kg/ha)	Adjuvante (kg/ha)	CHEAL
-	0,250	-	23%
A	0,250	0,125	92%
B	0,250	0,125	93%
c	0,250	0,125	92%
d	0,250	0,125	92%
e	0,250	0,125	96%
Comparação	0,250	0,250	50%

Tabela 2

Adjuvante	Tritossulfurona (kg/ha)	Adjuvante (kg/ha)	CHEAL	PHAAL
-	0,250	-	35%	48%
a	0,250	0,125	90%	65%
b	0,250	0,125	92%	65%
c	0,250	0,125	90%	68%
d	0,250	0,125	92%	65%
e	0,250	0,125	90%	73%
Comparação	0,250	0,250	90%	62%

É claramente evidente, que as formulações com o alcoxilato de acordo com a invenção são substancialmente mais efetivas do que a formulação comparativa sem adjuvante, ou que a formulação comparativa, que contém apenas Atplus 411F, em vez do alcoxilato de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de pelo menos um oxoálcool C10 alcoxilado selecionado dentre os alcoxilatos de álcool da fórmula (I),

$$R\text{-}O\text{-}(C_mH_{2m}O)_x - (C_nH_{2n}O)_y - H \qquad (I)$$

em que,

R é isodecila;

m = 2;

n = 5;

x tem um valor de 6 a 15;

y tem um valor de 0,5 a 2;

a razão de x para y é 4:1 a 5:1; e

o total de x e y tem um valor de 6,5 a 17,

caracterizado pelo fato de ser como adjuvante no tratamento de plantas.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool é oxoálcool C10 tendo um grau de ramificação situado na faixa de 1 a 4.

3. Uso de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o oxoálcool C10 é obtido através da hidrogenação de propeno trimérico hidroformilado.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ser para a melhora da eficácia de uma substância ativa protetora de plantas.

5. Uso de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a eficácia da substância ativa é melhorada através da melhor captura da substância ativa pela planta.

6. Uso de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a captura da substância ativa ocorre através da folha.

7. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,

caracterizado pelo fato de ser empregado em um processo de pós-emergência.

8. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser empregado quando do tratamento por pulverização de plantas.

RESUMO

"USO DE PELO MENOS UM OXOÁLCOOL C10 ALCOXILADO"

A presente invenção refere-se ao uso de determinados alcoxilatos do tipo anfifílico como adjuvantes para a melhora da atividade na área agrotécnica. Agentes agrotécnicos correspondentes são igualmente descritos. Deste modo, a adição de alcoxilatos deste tipo possibilita uma absorção acelerada de substâncias ativas pelas plantas. Os alcoxilatos a serem usados são baseados em álcoois ramificados, tais como 2-propil-heptanol, oxoálcoois C_{13} e oxoálcoois C_{10}.