

92.790

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

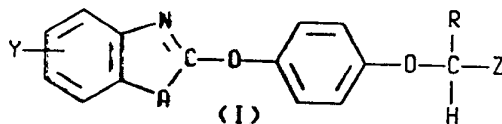
O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição herbicida de difenzoquat e um éter fenílico heterocíclico que é isento de perigo relativamente a colheitas de gramíneas e eficaz no controlo das ervas daninhas, incluindo a aveia silvestre e rabo-de-raposa verde.

=====

AMERICAN CYNAMID COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO HERBICIDA E METODO PARA A PROTECÇÃO DE COLHEITAS DE GRAMINEAS, CONTRA ETHERES FENILICOS HETEROCICLICOS, UTILIZANDO UM SAL DE DIFENZOQUAT"

E também referido o método para a protecção de uma colheita de gramíneas contra os prejuizos causados por um composto herbicida de éter difenilico de fórmula (I):



em que Y é hidrogênio, halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquiltio; A é O, S, NH ou N-alquil; R é hidrogênio ou alquilo; e Z é, por exemplo, um grupo ácido carboxílico.

O referido método consiste na aplicação de um sal de difenzoquat juntamente com éter fenilico heterociclico, numa quantidade antidotal, não fitotóxica.

ANTECEDENTES DO INVENTO

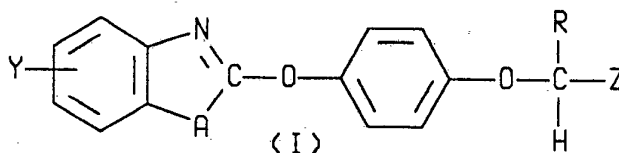
A aveia brava e o rabo-de-raposa verde encontram-se entre as ervas daninhas mais nocivas aos lavradores, de entre as colheitas de gramíneas crascentes, tais como o trigo, a cevada, o centeio, o triticales e outras colheitas de cereais. A competição, na estação indutiva pode reduzir significativamente, o rendimento das colheitas, resultando daí perdas económicas graves, na produção das colheitas.

Uma das práticas mais vulgares, para o controlo da aveia brava e do rabo-de-raposa verde, é o emprego de herbicidas selectivos pós-emergentes. Por exemplo, determinados éteres de fenilo heterocíclicos são herbicidas conhecidos, que são eficientes contra determinadas ervas daninhas verdes, anuais e perenes. Infelizmente, estes herbicidas não podem ser empregados contra todas as colheitas de gramíneas, especialmente contra a cevada, porque o herbicida prejudica a colheita, bem com o controlo das ervas daninhas.

Por isso, o que se torna necessário na técnica é um herbicida, que seja eficiente contra as ervas daninhas, incluindo a aveia brava e o rabo-de-raposa verde, ao mesmo tempo que proteja a colheita de gramíneas contra os prejuizos.

RESUMO DO INVENTO

Um processo para a protecção de uma colheita de gramíneas, contra o prejuizo, por um composto herbicida de éter de fenilo heterocíclico, de fórmula (I)



em que

Y é hidrogênio, halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquiltio,

A é O, S, NH, ou N-alquilo,

R é hidrogênio ou alquilo, e

Z é um grupo ácido carboxílico e éster carboxílico, carbonamida, carbo-hidrazida, tioamida, nitrilo, hidroximetilo, aciloximetilo, carbamoilmetilo, ou sulfoniloximetilo, pela aplicação de um sal de difenzoquat, ao éter de fenilo heterocíclico, numa quantidade antiodotal não fitotóxica.

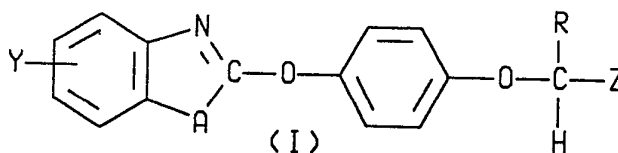
Com surpresa, verificou-se que a combinação do difenzoquat, com os éteres de fenilo heterocíclicos, controla os grupos de plantas indesejáveis, tais como a aveia brava e o rabo-de-raposa-verde, ao mesmo tempo que protege as colheitas de gramíneas contra os prejuízos.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DO INVENTO

Difenzoquat (ou 1,2-dimetil-3,5-difenil-pirazolilo) é um herbicida conhecido que controla, selectivamente, a aveia

brava, nas colheitas de gramíneas. Conquanto, outros sais de difenzoquat possam ser empregados, o sal metil-sulfato é o preferido. O difenzoquat não é empregado para controlar o rabo-de-raposa verde.

Os ésteres de fenilo heterocíclicos de fórmula (I)



em que

Y é hidrogênio, halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquiltio,

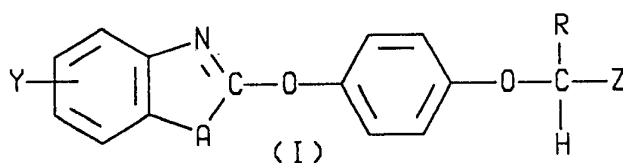
A é O, S, NH, ou N-alquilo,

R é hidrogênio ou alquilo, e

Z é um grupo ácido carboxílico, éster carboxílico, carbonamida, carbo-hidrazida, tioamida, nitrilo, hidroximetilo, aciloximetilo, carbamoilmetilo, ou sulfoniloximetilo,

são herbicidas conhecidos, que são empregados em algumas colheitas de gramíneas, mas não são empregados em todas tais colheitas, devido à sua fitotoxicidade.

Os éteres de fenilo heterociclicos, proveitosos no invento em consideração, incluem os compostos de fórmula (I)



em que

Y é halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CH_3$ , ou metoxi;

A é O, S, ou N- $CH_3$ ;

R é H ou  $CH_3$ ;

Z é  $CH_2OH$  ou  $COOR_1$ ; e

$R_1$  é H, alquilo de  $C_1-C_6$  (facultativamente substituído por um, ou dois átomos de halogênio e/ou por OH), ou fenilo (facultativamente substituído por um, ou dois halogênios e/ou por grupos de metilo).

O halogênio representa, de preferência, o flúor, o cloro ou o bromo.

O fenoxaprop-etilo, um herbicida posto à venda por Hoechst, sob a marca de fábrica EXCEL, é um éter de fenilo heterociclico, especialmente preferido, do invento em consideração. O etilo de fenoxaprop é empregado em algumas colheitas de gramíneas, mas não pode ser empregado na cevada, porque às quantidades activas herbicidamente, o fenoxaprop-etilo é fitotóxico à colheita de cevada.

A combinação de um sal de difenzoquat, com um éter de fenilo heterocíclico, proporciona um benefício inesperado. A combinação salvaguarda as colheitas de gramíneas, incluindo a cevada. Os dois herbicidas são combinados em proporções do ingrediente activo, que proporcionem o controlo dos grupos de plantas indesejáveis, ao mesmo tempo que poupam a colheita dos prejuizos.

As quantidades típicas de aplicação são cerca de 0,500 kg/ha até 1,00 kg/ha de difenzoquat e cerca de 0,050 kg/ha até 0,220 kg/ha de éter de fenilo heterocíclico. Num processo de realização, preferido do invento em consideração, a combinação herbicida é aplicada de modo a proporcionar cerca de 0,700 a 0,850 kg/ha de sulfato de metilo de difenzoquat e cerca de 0,060 kg/ha até 0,100 kg/ha de fenoxoprop-etilo.

O invento em consideração é preparado misturando-se, num reservatório, os dois herbicidas, antes do lançamento da combinação herbicida. Este processo de preparação é vantajoso, para a aplicação imediata ao campo.

O invento em consideração pode, também, ser preparado como uma co-formulação ou como uma mistura de embalagens. Uma diversidade de adjuvantes, empregados habitualmente, pode ser adicionada aos ingredientes activos da combinação herbicida, tais como agentes de humedecimento, de dispersão, surfactantes, agentes anticongeladores e/ou agentes anti-espuma.

O invento é esclarecido mais adiante, nos exemplos, que se seguem, mas que não são restritos.

EXEMPLO 1

A aveia brava (*Avena sativa*) é semeada a 50kg/ha, numa direcção Norte-Sul, em princípios de Maio.

A cevada de Harrington, em duas carreiras, é semeada numa direcção este-oeste, a 91 kg/ha, em meados de Maio. A largura da carreira é de 18 cm. A semente é disseminada em sulcos, com uma ceifeira Internacional de 2,6 metros de sulco, a uma profundidade de 5 cm.

Todas as tentativas empregaram os processos padrão aceites na ciência das ervas-daninhas. As aplicações foram feitas com um pulverizador equipado com CO<sub>2</sub>. O plano das experiências é um plano de bloqueamento completo, modificado ao acaso, com quatro reproduções. Todas as aplicações foram feitas pós-emergência às ervas daninhas e às colheitas.

As soluções das experiências foram preparadas misturando-se num reservatório, quantidades suficientes de soluções aquosa e/ou de dispersões dos compostos das experiências.

Os pequenos lotes de terreno tratados foram examinados em intervalos, durante a estação do crescimento, e foram calculados pelo controlo da percentagem da aveia brava e dos prejuizos das colheitas. Os dados registados são uma média das reproduções, para aquele tratamento.

TABELA 1

17 dias, após o tratamento

TRATAMENTO	QUANTIDADE (kg a.i./ha)	COLHEITA <sup>1</sup>	W.O. <sup>2</sup>
A. Controlo		0	0
B. Difenzoquat	0,850	0	71
C. Fenoxaprop-etilo	0,060	46	76
D. Fenoxaprop-etilo	0,100	76	81
E. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,060	25	75
F. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,100	34	71

<sup>1</sup> Prejuízo da colheita, em percentagem.

<sup>2</sup> Controlo da aveia brava, em percentagem.

TABELA 2

34 dias, após o tratamento

TRATAMENTO	QUANTIDADE (kg a.i./ha)	COLHEITA <sup>1</sup>	W.O. <sup>2</sup>
A. Controlo		0	0
B. Difenzoquat	0,850	0	90
C. Fenoxaprop-etilo	0,060	31	73
D. Fenoxaprop-etilo	0,100	89	80
E. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,060	11	90
F. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,100	27	90

<sup>1</sup> Prejuizo da colheita, em percentagem.

<sup>2</sup> Controlo da aveia brava, em percentagem.

TABELA 3

67 dias, após o tratamento

TRATAMENTO	QUANTIDADE (kg a.i./ha)	COLHEITA <sup>1</sup>	W.O. <sup>2</sup>
A. Controlo		0	0
B. Difenzoquat	0,850	0	99
C. Fenoxaprop-etilo	0,060	30	19
D. Fenoxaprop-etilo	0,100	94	63
E. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,060	8	99
F. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,850 e 0,100	15	97

<sup>1</sup> Prejuizo da colheita, em percentagem.

<sup>2</sup> Controlo da aveia brava, em percentagem.

EXEMPLO 2

Seguindo-se, essencialmente, o mesmo processo, como no Exemplo 1, o Trigo da Primavera de Katepwa foi plantado com erva daninha de rabo-de-raposa verde (*Setaria viridis*). Os resultados registados na Tabela 4, revelam que a combinação de difenzoquat com Fenoxaprop-etilo é muito eficiente, contra o rabo-de-raposa verde, e é a salvaguarda da colheita de trigo.

TABELA 4

34 dias, após o tratamento

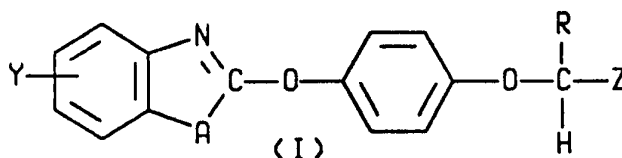
TRATAMENTO	QUANTIDADE (kg a.i./ha)	COLHEITA <sup>1</sup>	W.O. <sup>2</sup>
A. Controlo		0	0
B. Difenzoquat	0,700	0	0
C. Fenoxaprop-etilo	0,060	0	85
D. Fenoxaprop-etilo	0,100	0	95
E. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,700 e 0,060	0	95
F. Difenzoquat e Fenoxaprop-etilo	0,700 e 0,100	0	94

<sup>1</sup>Prejuizo da colheita, em percentagem.

<sup>2</sup>Controlo da aveia brava, em percentagem.

REIVINDICAÇÕES

1<sup>a</sup>. - Método para a protecção de uma colheita de gramíneas, contra os prejuizos, levado a efeito por um composto herbicida, de éter fenílico heterocíclico, da fórmula I



em que

Y é hidrogênio, halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquiltio,

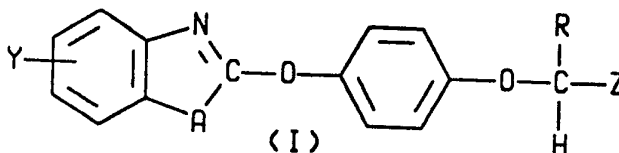
A é O, S, NH, ou N-alquil,

R é hidrogênio ou alquilo e

Z é um grupo ácido carboxílico, éster carboxílico, carbonamida, carbóhidrazida, tioamida, nitrilo, hidroximetilo, aciloximetilo, de carbamoílmétilo ou sulfoníloximetilo,

caracterizado por compreender a aplicação de um sal de difenzoquat, com o éter de fenilo heterocíclico, numa quantidade antidotal, não fitotóxica.

2<sup>a</sup>. - Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o herbicida de éter fenílico heterocíclico ser selecionado a partir dos compostos da fórmula I



em que

Y é halogênio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CH_3$ , ou metoxi;

A é O, S, ou  $N-CH_3$ ;

R é H ou  $CH_3$ ;

Z é  $CH_2OH$  ou  $COOR_1$ ; e

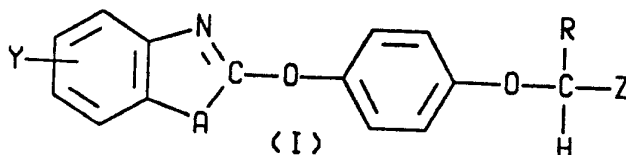
$R_1$  é H, alquilo  $C_1-C_6$  (facultativamente substituído por um ou dois grupos de halogênio e/ou grupos de metilo).

3<sup>a</sup>. - Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o herbicida de éter fenílico heterocíclico ser fenoxapropetilo, o sal de difenzoquat ser o metil-sulfato de difenzoquat, e a colheita ser cevada.



4<sup>a</sup>. - Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o metilsulfato difenzoquat ser aplicado numa quantidade de cerca de 0,700 kg/ha a 0,850 kg/ha, e o fenoxapropetilo ser aplicado numa quantidade de cerca de 0,060 kg/ha a 0,100 kg/ha.

5<sup>a</sup>. - Processo para a preparação de composição herbicida, para o controlo de espécies de plantas indesejáveis, seleccionadas a partir do grupo constituído por aveias silvestres rabo-de-raposa verde e suas combinações, que crescem numa colheita de gramíneas, caracterizado por se incluir na referida composição um composto herbicida de éter fenílico heterocíclico da fórmula I:



em que

Y é hidrogénio, halogénio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquil-  
tio,

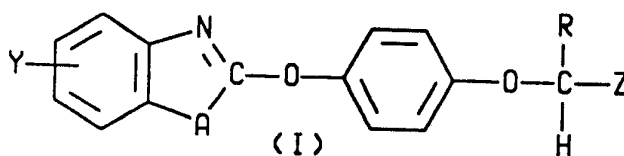
A é O, S, NH, ou N-alquil,

R é hidrogénio ou alquilo e

Z é um grupo ácido carboxílico, éster carboxílico, carbonamida, carbo-  
hidrazida, tioamida, nitrilo, hidroximetilo, aciloximetilo, carbo-  
bamoilmetilo ou sulfoniloximetilo,.

em combinação com um difenzoquat, em que a referida composição protege a referida colheita, de prejuizos.

6<sup>a</sup>. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o herbicida de éter fenílico heterocíclico ser selecionado a partir dos compostos da fórmula I



em que

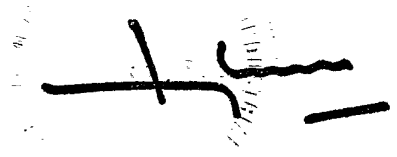
Y é halogênio, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, ou metoxi;

A é O, S, ou N-CH<sub>3</sub>;

R é H ou CH<sub>3</sub>;

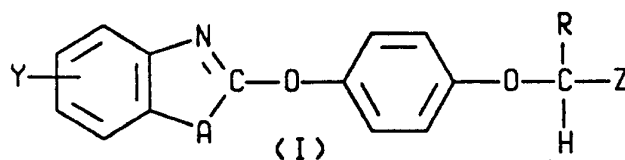
Z é CH<sub>2</sub>OH ou COOR<sub>1</sub>; e

R<sub>1</sub> é H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (facultativamente substituído por um ou dois átomos de halogênio e/ou por OH) ou fenilo (facultativamente substituído por um, ou dois, grupos de halogênio e/ou grupos de metilo).



7<sup>a</sup>. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o herbicida de éster fenílico heterocíclico ser fenoxapropetilo; difenzoquat ser o metilo sulfato de difenzoquat, e a colheita de gramíneas ser a colheita trigo ou cevada.

8<sup>a</sup>. - Método para o controlo de espécies de plantas indesejáveis seleccionadas a partir do grupo constituído por aveia silvestre rabo-de-raposa verde e suas combinações, que crescem na presença de uma, ou mais, colheitas de gramíneas, caracterizado por compreender a aplicação, ao local, em que as referidas colheitas crescem de uma quantidade herbicidamente eficaz de um éter fenílico heterocíclico, da fórmula



Y é hidrogénio, halogénio,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo, alcoxi ou alquil-tio,

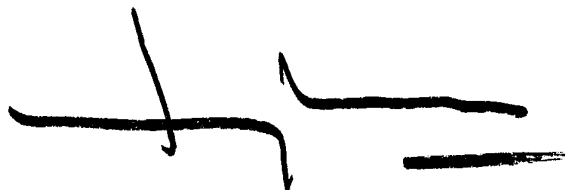
A é O, S, NH, ou N-alquil,

R é hidrogénio ou alquilo e

Z é um grupo ácido carboxílico, éster carboxílico, carbonamida, carbo-hidrazida, tioamida, nitrilo, hidroximetilo, aciloximetilo, carbamoilmetilo ou sulfoniloximetilo,

e de um sal de difenzoquat, em que a combinação herbicida é isenta de perigo relativamente à referida colheita.

Lisboa, 5 de Janeiro de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDEON, 10-A, 1.º  
1200 LISBOA