

(11) *Número de Publicação:* PT 101345 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
A01N043/28 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1993.08.23	(73) <i>Titular(es):</i> NOVARTIS AG SCHWARZWALDALLEE 215 4058 BASILEIA CH
(30) <i>Prioridade:</i> 1992.08.25 CH 2635/92	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1994.07.29	(72) <i>Inventor(es):</i> FRIEDRICH KARRER HANS-PETER STREIBERT CH CH
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 08/99 1999.08.05	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* MÉTODO PARA CONTROLAR INSECTOS UTILIZANDO UMA COMPOSIÇÃO CONTENDO UM DERIVADO DE DIOXOLANO, COMPOSIÇÃO UTILIZADA E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO

(57) *Resumo:*

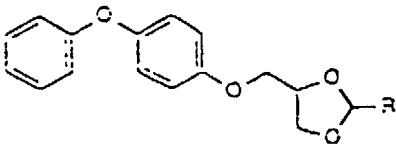
DIOXOLANO



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11) PAT. No. 101.345	T. D.	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (5)
Requerente (71): CIBA-GEIGY AG, suíça, industrial, com sede em Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, Suíça			
Inventores (72): FRIEDRICH KARRER e HANS-PETER STREIBERT, residentes na Suíça			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
25.08.92	Suíça	2635/92-8	
Epígrafe: (54) "MÉTODO PARA CONTROLAR INSECTOS UTILIZANDO UMA COMPOSIÇÃO CONTENDO UM DERIVADO DE DIOXOLANO, COMPOSIÇÃO UTILIZADA E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) O presente invento diz respeito a um método para controlar insectos, no qual são usados compostos de fórmula			
<div style="text-align: center;"> (58)</div>			
em que R é etilo ou propilo, caracterizado por se controlar insectos da ordem Homoptera ou da ordem Lepidoptera, à utilização dos referidos compostos para este fim, a composições insecticidas para o mesmo fim cujo ingrediente activo é seleccionado a partir destes compostos, e a um processo para a preparação e utilização destas composições, com a condição de o (2R,4S)-2-etil-4-(4-fenoxi)fenoximetil-1,3-dioxolano numa forma completamente			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRIEADAS



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T. D.	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			
<p>pura enantiomericamente e numa forma predominantemente pura enantiomericamente ser excluído do âmbito de toda a matéria do presente invento.</p>			

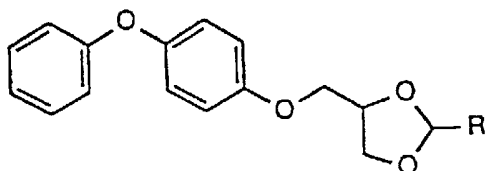
NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

1135

[Handwritten signature]

DESCRIÇÃO

O invento diz respeito a um método para controlar insectos, no qual são usados compostos de fórmula



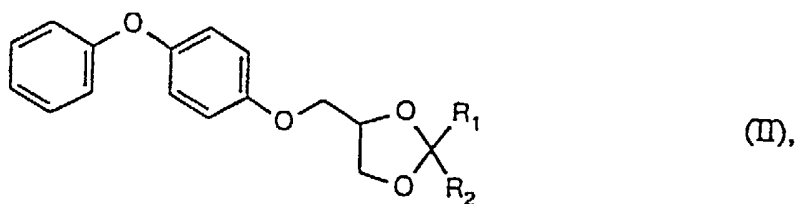
(I),

em que R é etilo ou propilo, caracterizado por se controlar insectos da ordem dos Homoptera ou da ordem dos Lepidoptera, ao uso dos referidos compostos para este fim, a composições insecticidas para o mesmo fim cujo ingrediente activo é seleccionado a partir destes compostos, e a um processo para a preparação e uso destes compostos, com a condição de o (2R,4S)-2-etil-4-(4-fenoxi)fenoximetil-1,3-dioxolano numa forma completamente pura enantiomericamente e numa forma predominantemente pura enantiomericamente ser excluído do âmbito de toda a matéria do presente invento.

No âmbito do presente invento, o enantiómero (2R,4S) atrás referido encontra-se "numa forma predominantemente pura enantiomericamente", situação em que se aplica, inter alia, a condição atrás referida, quando uma mistura de compostos de fórmula I inclui pelo menos 90%, em particular pelo menos 88%, e de modo ainda mais particular pelo menos 85%, de preferência pelo

menos 80%, em especial pelo menos 70%, e com maior preferência mais de 50% deste enantiômero relativamente ao número total de moléculas nessa mistura.

A Patente dos E.U.A. 4,097,581 propõe compostos de fórmula



em que R_1 representa hidrogénio, C_1 - C_7 alquilo, C_3 - C_6 cicloalquilo, C_2 - C_3 alquenilo, C_2 - C_3 -alquinilo, C_2 - C_4 metoxialquilo, clorometilo ou benzilo e

R_2 representa hidrogénio ou C_1 - C_6 alquilo ou

R_1 e R_2 em conjunto representam o grupo $-(CH_2)_n-$, em que n é 4 ou 5, ou em conjunto com o átomo de carbono a que estão ligados representam o grupo de fórmula



como ingredientes activos em composições para aumentar a separação dos frutos e como ingredientes activos em composições pesticidas, tais como composições insecticidas, em especial composições para controlar insectos da ordem dos Diptera e em especial da ordem dos Coleoptera.

Descobriu-se agora inesperadamente e, tendo em conta o conteúdo da Patente dos E.U.A. 4,097,581 atrás revelado, de forma



totalmente surpreendente, que os compostos de fórmula I são extremamente apropriados para controlar insectos de certas famílias e géneros da ordem dos Homoptera e de certas famílias da ordem dos Lepidoptera, nomeadamente para controlar insectos das famílias dos Aleyrodidae, Cicadellidae, Coccidae, Margarodidae e Psyllidae, que pertencem todas à ordem dos Homoptera, insectos dos géneros Aonidiella, Aspidiotus, Aulacaspis, Chrysomphalus, Lepidosaphes, Parlatoria, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus, Selenaspidus e Unaspis da família dos Diaspididae, que pertence à ordem dos Homoptera, insectos do género Planococcus da família dos Pseudococcidae, que pertence à ordem dos Homoptera, e insectos das famílias dos Gracilariidae, Lyonetiidae, Olethreutidae, Psychidae e Tortricidae, que pertencem todas à ordem dos Lepidoptera.

A razão porque esta adequação extraordinária dos compostos de fórmula I para controlar insectos de certas famílias e géneros da ordem dos Homoptera e de certas famílias da ordem dos Lepidoptera é tão surpreendente reside no facto de, embora os compostos de fórmula I se situem no âmbito dos compostos de fórmula II revelados na Patente dos E.U.A. 4,097,581 e sejam mesmo revelados de modo específico sob a forma de misturas diastereoméricas na Patente dos E.U.A. 4,097,581 no quadro nas colunas 9 e 10, não ser feita qualquer referência na Patente dos E.U.A. 4,097,581 à actividade extraordinária dos compostos de fórmula I de acordo com o presente invento, nem a uma actividade especificamente marcada dos compostos de fórmula II contra os insectos, referidos de acordo com o invento, de certas famílias e géneros da ordem dos Homoptera e de certas famílias da ordem dos Lepidoptera, , nem a uma actividade especificamente marcada correspondente dos presentes compostos de fórmula I, que podem ser encarados como um subgrupo específico dos compostos de



fórmula II que não é, todavia, revelado na Patente dos E.U.A. 4,097,581.

O controlo dos insectos do tipo atrás referido de acordo com o invento é extremamente importante para o utilizador no domínio do controlo de insectos uma vez que, por exemplo, se verificam enormes perdas em termos económicos devido aos danos provocados por esses insectos nos produtos agrícolas se os insectos não forem controlados de uma forma selectiva.

No âmbito do presente invento é preferido, por um lado, um método para controlar insectos do tipo referido de acordo com o invento, em que são utilizados compostos de fórmula I em que R representa etilo.

No âmbito do presente invento é preferido, por outro lado, um método para controlar

(1) insectos da família dos Coccidae,

em particular dos géneros Ceroplastes, Pulvinaria e Saissetia,

de preferência das espécies Ceroplastes floridensis, Ceroplastes sinensis, Pulvinaria psidii e Saissetia olae,

em particular das espécies Ceroplastes floridensis, Ceroplastes sinensis e Saissetia olae,

particularmente das espécies Ceroplastes floridensis e Saissetia olae,

em especial da espécie Ceroplastes floridensis,

em especial da espécie *Saissetia olae*;

(2) insetos da espécie *Ceroplastes rubens* do género *Ceroplastes* da família dos Coccidae;

(3) insetos dos géneros *Aonidiella*, *Lepidosaphes*, *Parlatoria*, *Chrysomphalus*, *Aulacaspis*, *Aspidiotus*, *Selenaspidus*, *Pseudaulacaspis*, *Quadraspidotus* e *Unaspis* da família dos Diaspididae,

de preferência das espécies *Aonidiella aurantii*, *Lepidosaphes beckii*, *Lepidosaphes ulmi*, *Parlatoria pergandei*, *Parlatoria blanchardii*, *Parlatoria ziziphi*, *Chrysomphalus aonidum*, *Aulacaspis tubercularis*, *Aspidiotus hederae*, *Selenaspidus articulatus*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Unaspis citri* e *Unaspis yanonensis*,

em particular das espécies *Aonidiella aurantii*, *Lepidosaphes beckii*, *Parlatoria pergandei*, *Parlatoria blanchardii*, *Parlatoria ziziphi*, *Chrysomphalus aonidum*, *Aulacaspis tubercularis*, *Selenaspidus articulatus*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Unaspis citri* e *Unaspis yanonensis*,

mais particularmente das espécies *Aonidiella aurantii*, *Lepidosaphes beckii*, *Parlatoria pergandei*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Unaspis citri* e *Unaspis yanonensis*,

em especial das espécies *Aonidiella aurantii* e *Lepidosaphes beckii*,

muito particularmente da espécie *Aonidiella aurantii*,

muito particularmente da espécie *Lepidosaphes beckii*;

(4) insetos da família dos Margarodidae,

em particular do gênero *Icerya*,

de preferência da espécie *Icerya purchasi*;

(5) insetos do gênero *Planococcus* da família dos Pseudococcidae, do gênero *Psylla* da família dos Psyllidae e dos gêneros *Trialeurodes* e *Bemisia* da família dos Aleyrodidae,

de preferência das espécies *Planococcus ficus*, *Planococcus citri*, *Psylla pyri*, *Psylla pyricola*, *Trialeurodes vaporariorum* e *Bemisia tabaci*,

em especial das espécies *Planococcus ficus*, *Psylla pyricola*, *Trialeurodes vaporariorum* e *Bemisia tabaci*,

mais especialmente das espécies *Psylla pyricola*, *Trialeurodes vaporariorum* e *Bemisia tabaci*,

em particular da espécie *Psylla pyricola*;

(6) insetos da família Olethreutidae,

em particular dos gêneros *Cydia* e *Laspeyresia*,

de preferência das espécies *Cydia pomonella*, *Laspeyresia molesta* e *Laspeyresia funebrana*,

em particular das espécies *Cydia pomonella* e *Laspeyresia molesta*,

muito particularmente da espécie *Laspeyresia molesta*,

muito particularmente da espécie *Cydia pomonella*;

(7) insetos do gênero *Eupoecilia* da família dos *Olethreutidae*,

em particular da espécie *Eupoecilia ambiguella*;

(8) insetos da família dos *Tortricidae*,

em particular dos gêneros *Adoxophyes*, *Pandemis*, *Cacoecia* e *Eulia*,

de preferência das espécies *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana*, *Cacoecia costana*, *Cacoecia pronubana* e *Eulia sphaleropa*,

em particular das espécies *Adoxophyes reticulana*, *Pandemis heparana* e *Cacoecia pronubana*,

muito particularmente da espécie *Adoxophyes reticulana*;

(9) insetos da família dos *Lyonetiidae*,

em particular dos gêneros *Leucoptera* e *Lyonetia*,

de preferência das espécies *Leucoptera scitella* e *Lyonetia clerkella*,

em particular da espécie *Leucoptera scitella*;

(10) insetos da família dos *Gracilariidae*,

em particular do género *Lithocolletis*,

de preferência da espécie *Lithocolletis blancardella* e
Lithocolletis corylifoliella,

em particular da espécie *Lithocolletis blancardella*.

Os compostos de fórmula I que são usados de acordo com o invento são conhecidos e encontram-se descritos, por exemplo, na Patente dos E.U.A. 4,097,581.

Os compostos de fórmula I que são usados de acordo com o invento são ingredientes activos valiosos, mesmo a níveis de concentração baixos, quando utilizados de modo preventivo e/ou curativo no campo do controlo de insectos, ao mesmo tempo que são bem tolerados por espécies de sangue quente, peixes e plantas. Os ingredientes activos que são usados de acordo com o invento são activos relativamente a todos os estádios de desenvolvimento ou a estádios de desenvolvimento específicos de insectos normalmente sensíveis mas também resistentes do tipo atrás referido. A actividade insecticida dos ingredientes activos que são utilizados de acordo com o invento pode tornar-se visível directamente, i.e. através de uma destruição dos insectos, que tem lugar imediatamente ou somente após ter decorrido um certo intervalo de tempo, por exemplo durante a muda de pele, ou indirectamente, por exemplo através de uma taxa reduzida de postura de ovos e/ou de incubação, correspondendo uma boa actividade a uma mortalidade de pelo menos 50 a 60%.

Os ingredientes activos que são utilizados de acordo com o invento podem ser usados para controlar, i.e. para conter ou destruir, pragas do tipo atrás referido, que podem ser encontradas em particular em plantas, especialmente em plantas que são

úteis ou em plantas ornamentais na agricultura, na horticultura e nas florestas, ou em partes dessas plantas tais como os frutos, as flores, a folhagem, os caules, os tubérculos ou as raízes, e nalguns casos a protecção contra essas pragas é extensiva a partes das plantas que só são formadas mais tarde.

Constituem culturas-alvo apropriadas, em particular, frutos pomíferos, por exemplo maçãs ou peras, frutos de caroço, por exemplo pêssegos, citrinos, por exemplo limões, laranjas ou toranjas, legumes, por exemplo batatas, feijão, tomates ou pepinos, pimenta, azeitonas, mangas, uvas, espécies ornamentais, frutos do tipo das nozes, avelãs, etc., goiabas, chá ou abacates,

em especial frutos pomíferos, frutos de caroço, citrinos, legumes, azeitonas, mangas, uvas, espécies ornamentais ou frutos do tipo das nozes, avelãs, etc.,

de preferência frutos pomíferos, frutos de caroço ou citrinos.

Constituem outros campos de aplicação para os ingredientes activos que são utilizados de acordo com o invento a protecção de produtos armazenados ou de armazéns, a protecção de materiais e, no sector da higiene, em particular a protecção de animais domésticos ou de gado produtivo contra pragas do tipo atrás referido.

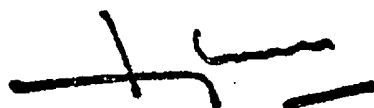
O invento diz, por conseguinte, também respeito a composições insecticidas para utilização contra pragas do tipo atrás referido, tais como concentrados para emulsões, concentrados para suspensões, soluções prontas-a-pulverizar ou prontas-a-diluir, pastas que podem ser espalhadas, emulsões diluídas, pós molháveis, pós solúveis, pós para dispersar, poeiras, grânulos ou cápsulas de substâncias poliméricas, que incluem todas - pelo

menos - um dos ingredientes activos que são utilizados de acordo com o invento e que serão seleccionados de acordo com os objectivos pretendidos e as circunstâncias.

Nessas composições o ingrediente activo é utilizado como ingrediente activo puro, por exemplo sob a forma de um ingrediente activo sólido com partículas de dimensão específica, ou, de preferência, em conjunto com - pelo menos - um dos agentes auxiliares utilizados habitualmente na técnica das formulações, tais como materiais extensivos, por exemplo solventes ou veículos sólidos, ou compostos tensio-activos (surfactantes).

O que se segue são exemplos de solventes apropriados: hidrocarbonetos aromáticos parcialmente hidrogenados ou não-hidrogenados, de preferência as fracções C_8 a C_{12} de alquilbenzenos, tais como misturas de xilenos, naftalenos alquilados ou tetrahidronaftaleno, hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, tais como parafinas ou ciclohexano, alcoóis, tais como etanol, propanol ou butanol, glicóis e os seus éteres e ésteres, tais como glicol de propileno, éter de glicol de dipropileno, glicol de etileno, éter monometílico de glicol de etileno ou éter monoetílico de glicol de etileno, cetonas, tais como ciclohexanona, álcool de diacetona ou isoforona, solventes fortemente polares, tais como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetilo ou N,N-dimetilformamida, água, óleos vegetais epoxidados ou não-epoxidados, tais como óleo de sementes de colza, óleo de rícino, óleo de coco ou óleo de soja, e óleos de silicone.

Os veículos sólidos utilizados, por exemplo para poeiras e pós para dispersar, são, regra geral, minerais naturais moídos, tais como calcite, talco, caulino, montemorilonite ou atapulgite. Para melhorar as propriedades físicas, é também possível adicionar sílicas altamente dispersas ou polímeros



absorventes altamente dispersos. São exemplos de possíveis suportes absorventes em partículas para grânulos, os tipos porosos, tais como pedra-pomes, tijolo moído, sepiolite ou bentonite, sendo a calcite ou areia possíveis materiais de suporte não absorventes. Além disso, pode ser usado um grande número de materiais granulados de natureza inorgânica ou orgânica, em particular dolomite ou resíduos de plantas reduzidos a pequenas partículas.

São compostos tensio-activos apropriados, de acordo com a natureza do ingrediente activo que se pretende formular, surfactantes ou misturas surfactantes não-iónicas, catiónicas e/ou aniónicas apresentando boas propriedades emulsionantes, dispersantes e molhantes. Os surfactantes adiante indicados são-no apenas a título de exemplo; na literatura da especialidade encontra-se descrito um grande número de surfactantes utilizados habitualmente na técnica de formulação e adequados de acordo com o invento.

Os surfactantes não-iónicos adequados são sobretudo derivados de éter poliglicólico ou alcóois alifáticos ou cicloalifáticos, alquilfenóis e ácidos gordos saturados ou insaturados, que podem ter 3 a 30 grupos éter glicólico e 8 a 20 átomos de carbono no radical hidrocarboneto (alifático) e 6 a 18 átomos de carbono no radical alquilo dos alquilfenóis. Outros surfactantes não-iónicos adequados são os produtos de adução de óxido de polietileno solúveis em água com glicol de propileno, glicol de etileno diaminopolipropileno e glicol de alquil polipropileno que têm 1 a 10 átomos de carbono na cadeia alquilo e 20 a 250 grupos éter etilenoglicólico e 10 a 10 grupos éter propilenoglicólico. Os compostos atrás referidos têm geralmente 1 a 5 unidades de glicol de etileno por unidade de glicol de propileno. Entre os exemplos que podem ser referidos encontram-se

nonilfenolpolietoxietanóis, éteres poliglicólicos de óleo de rícino, produtos de adução de óxido de polipropileno/polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, glicol de polietileno e octilfenoxipolietoxietanol. Outras substâncias adequadas são os ésteres de ácidos gordos de sorbitano de polioxietileno, tais como trioleato de sorbitano de polioxietileno.

Os surfactantes catiónicos são sobretudo sais de amônio quaternário que possuem, como substituintes, pelo menos um radical alquilo com 8 a 22 átomos de C e, como substituintes adicionais, radicais alquilo inferior halogenado ou não-halogenado, benzilo ou hidroxialquilo inferior. Os sais encontram-se de preferência sob a forma de haletos, metilsulfatos ou etilsulfatos. São exemplos o cloreto de esteariltrimetilamônio e o brometo de benzildi(2-cloroetil)etilamônio.

Os surfactantes aniônicos adequados podem ser, quer os chamados sabões solúveis em água, quer compostos tensio-activos sintéticos solúveis em água. Os sabões apropriados são os sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amônio substituídos ou não-substituídos de ácidos gordos superiores ($C_{10}-C_{22}$), tais como os sais de sódio ou os sais de potássio de ácido oleico ou esteárico, ou de misturas naturais de ácidos gordos que podem ser obtidas, por exemplo, a partir de óleo de coco ou óleo de resina ("tall oil"); também devem ser referidos os metiltaurinos de ácidos gordos. Contudo, são utilizados com maior frequência os chamados surfactantes sintéticos, em particular sulfonatos gordos, sulfatos gordos, derivados de benzimidazole sulfonados ou alquilarilsulfonatos. Os sulfonatos gordos e os sulfatos gordos encontram-se, regra geral, sob a forma de sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amônio substituídos ou não-substituídos e possuem, em geral, um radical alquilo com 8 a 22 átomos de carbono, incluindo também

alquilo a metade alquilo de radicais acilo; são exemplos que podem ser referidos o sal de sódio ou sal de cálcio de ácido ligninossulfônico, o éster dodecilsulfúrico ou uma mistura sulfato álcool gordo preparada com ácidos gordos naturais. Este grupo inclui também os sais dos ésteres sulfúricos e ácidos sulfônicos de produtos de adução álcool gordo/óxido de etileno. Os derivados benzimidazole sulfonados possuem, de preferência, 2 grupos sulfonilo e um radical ácido gordo tendo aproximadamente 8 a 22 átomos de C. Os alquilarilsulfonatos são, por exemplo, os sais de sódio, sais de cálcio ou sais de trietanolamônio de ácido dodecilbenzenossulfônico, de ácido dibutilnaftalenossulfônico ou de um produto de condensação ácido naftalenossulfônico/formaldeído. Também são apropriados fosfatos adequados, por exemplo sais do éster fosfórico de um produto de adução p-nonilfenol/óxido de (4-14)etileno, ou fosfolípidos.

Em regra, as composições incluem 0,1 a 99%, em particular 0,1 a 95%, de um ingrediente activo e 1 a 99,9%, em particular 5 a 99,9%, de pelo menos um agente auxiliar sólido ou líquido, sendo possível, regra geral, que 0 a 25%, em particular 0,1 a 20%, das composições sejam constituídas por surfactantes (significando % em cada caso percentagem em peso). Embora as composições concentradas sejam preferidas como produtos disponíveis no mercado, o consumidor final utiliza, em regra, composições diluídas em que as concentrações de substância activa são consideravelmente mais baixas. As composições preferidas são em particular compostas como se segue (% = percentagem em peso):

Concentrados para emulsões:

Ingrediente activo:	1 a 90%, de preferência 5 a 20%
Surfactante:	1 a 30%, de preferência 10 a 20%
Solvente:	5 a 98%, de preferência 70 a 85%

Pós:

Ingrediente activo: 0,1 a 10%, de preferência 0,1 a 1%
Veículo sólido: 99,9 a 90%, de preferência 99,9 a 99%

Concentrados para suspensões:

Ingrediente activo: 5 a 75%, de preferência 10 a 50%
Água: 94 a 24%, de preferência 88 a 30%
Surfactante: 1 a 40%, de preferência 2 a 30%

Pós molháveis:

Ingrediente activo: 0,5 a 90%, de preferência 1 a 80%
Surfactante: 0,5 a 20%, de preferência 1 a 15%
Veículo sólido: 5 a 99%, de preferência 15 a 98%

Grânulos:

Ingrediente activo: 0,5 a 30%, de preferência 3 a 15%
Veículo sólido: 99,5 a 70%, de preferência 97 a 85%

O espectro de acção das composições de acordo com o invento pode ser ampliado consideravelmente e adaptado às circunstâncias prevaletentes por adição de outros ingredientes activos insecticidas. Os ingredientes activos adequados que podem ser adicionados são, por exemplo, representantes das seguintes classes de ingredientes activos: compostos de organofósforo, nitrofenóis e derivados, formamidinas, ureias, carbamatos, piretróides, hidrocarbonetos clorados e preparações de *Bacillus thuringiensis*. As composições de acordo com o invento podem também incluir outros agentes auxiliares sólidos ou líquidos, tais como agentes estabilizantes, por exemplo óleos vegetais

epoxidados ou não-epoxidados (por exemplo óleo de coco, óleo de sementes de colza ou óleo de soja epoxidados), agentes anti-espuma, por exemplo óleo de silicone, conservantes, agentes reguladores da viscosidade, agentes ligantes e/ou agentes de aumento da viscosidade, e fertilizantes e outros ingredientes activos para se obterem efeitos específicos, por exemplo agentes bactericidas, fungicidas, nematicidas, molusquicidas ou herbicidas selectivos.

As composições de acordo com o invento são preparadas de um modo conhecido, por exemplo na ausência de agentes auxiliares, por meio de moagem, passagem por um crivo e/ou compressão de um ingrediente activo ou misturas de ingredientes activos sólidos, por exemplo a fim de se obter uma dimensão de partículas específica, e na presença de pelo menos um agente auxiliar, por exemplo mediante mistura e/ou moagem íntima do ingrediente activo ou da mistura de ingredientes activos com o(s) aditivo(s). O invento também diz respeito a estes processos para a preparação das composições de acordo com o invento e à utilização dos compostos de fórmula I na preparação dessas composições.

O invento diz igualmente respeito aos métodos de aplicação das composições, isto é, aos métodos para controlar pragas do tipo atrás referido, tais como pulverização, atomização, dispersão de poeiras, pintura, dispersão ou vertedura, que deverão ser seleccionados em função dos objectivos pretendidos e das circunstâncias prevaletentes, e à utilização das composições para controlar pragas do tipo atrás referido. As taxas de concentração típicas situam-se entre 0,1 e 1000 ppm, de preferência entre 0,1 e 500 ppm, de ingrediente activo. As misturas de pulverização são utilizadas, em particular, com concentrações de ingrediente activo de 50, 100, 150 ou 200 ppm. As taxas de aplicação por hectare situam-se, de um modo geral, entre 1 e 2000 g de ingrediente activo por hectare, em particular entre 10 e



1000 g/ha, de preferência entre 20 e 600 g/ha. Preferem-se taxas de aplicação de 300, 400 ou 450 g de ingrediente activo por hectare. Preferem-se taxas de aplicação de 0,25, 0,75, 1,0 a 2,0 g de ingrediente activo por árvore.

Um método preferido de aplicação no campo da protecção das culturas consiste na aplicação à folhagem da planta (aplicação foliar), podendo a frequência e taxa de aplicação ser adaptadas ao perigo de infestação com a praga em questão. Contudo, o ingrediente activo pode também alcançar as plantas através do sistema de raízes (acção sistémica) mediante a molhagem do local das plantas com uma composição líquida ou por meio da incorporação do ingrediente activo sob forma sólida no local das plantas, por exemplo no solo, por exemplo sob a forma de grânulos (aplicação no solo).

Os exemplos que se seguem pretendem ilustrar o invento. Não devem ser entendidos como restringindo de alguma forma o invento. As temperaturas são indicadas em graus centígrados.

Exemplos de Formulação (% = percentagem em peso)

Exemplo F1: Concentrados para emulsões

	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25%	40%	50%
Dodecilbenzenossulfonato de cálcio	5%	8%	6%
Éter de glicol de polietileno de óleo de rícino (36 mol de EO)	5%	-	-
Éter de glicol de polietileno de tri-butilfenol (30 mol de EO)	-	12%	4%
Ciclohexanona	-	15%	20%

Mistura de xilenos 65% 25% 20%

Podem-se preparar emulsões em quaisquer concentrações desejadas com estes concentrados, por meio de diluição com água.

Exemplo F2: Soluções

	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	80%	10%	5%	95%
Éter monometílico de glicol de etileno	20%	-	-	-
Glicol de polietileno MW 400	-	70%	-	-
N-metil-2-pirrolidona	-	20%	-	-
Óleo de coco epoxidado	-	-	1%	5%
Éter de petróleo (gama de ebulição 160-190°)	-	-	94%	-

As soluções são apropriadas para utilização sob a forma de microgotas.

Exemplo F3: Grânulos

	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5%	10%	8%	21%
Caulino	94%	-	79%	54%
Sílica altamente dispersa	1%	-	13%	7%
Atapulgate	-	90%	-	18%

O ingrediente activo é dissolvido em diclorometano, a solução é pulverizada sobre o veículo, e o solvente é subsequentemente evaporado sob vácuo.

Exemplo F4: Poeiras

	a)	b)
Ingrediente activo	2%	5%
Sílica altamente dispersa	1%	5%
Talco	97%	-
Caulino	-	90%


Os pós prontos-a-utilizar são obtidos misturando intimamente os veículos com o ingrediente activo.

Exemplo F5: Pós molháveis

	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25%	50%	75%
Ligninossulfonato de sódio	5%	5%	-
Sulfato de laurilo e sódio	3%	-	5%
Diisobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6%	10%
Éter glicólico de polietileno de octilfenol (7-8 mol de EO)	-	2%	-
Sílica altamente dispersa	5%	10%	10%
Caulino	62%	27%	-

O ingrediente activo é misturado com os aditivos e a mistura é cuidadosamente moída num moinho apropriado. Isto proporciona pós molháveis que podem ser dluídos com água a fim de proporcionar suspensões em quaisquer concentrações desejadas.

Exemplo F6: Concentrado para emulsão



Ingrediente activo	10%
Éter glicólico de polietileno de octilfenol (4-5 mol de EO)	3%
Dodecilbenzenossulfonato de cálcio	3%
Éter poliglicólico de óleo de rícino (36 mol de EO)	4%
Ciclohexanona	30%
Mistura de xilenos	50%

A partir deste concentrado podem-se preparar emulsões em qualquer concentração desejada por meio de diluição com água.

Exemplo F7: Poeiras

	a)	b)
Ingrediente activo	5%	8%
Talco	95%	-
Caulino	-	92%

As poeiras prontas-a-usar podem ser obtidas misturando o ingrediente activo com o veículo e moendo a mistura num moinho apropriado.

Exemplo F8: Grânulos de extrusão

Ingrediente activo	10%
Ligninossulfonato de sódio	2%
Carboximetilcelulose	1%
Caulino	87%

O ingrediente activo é misturado com os aditivos, e a mistura é moída e humedecida com água. A mistura é submetida a

extrusão e granulada, e os grânulos são subseqüentemente secos numa corrente de ar.

Exemplo F9: Grânulos revestidos

Ingrediente activo	3%
Glicol de polietileno (MW 200)	3%
Caulino	94%

O ingrediente activo finamente moído é aplicado uniformemente num dispositivo de mistura ao caulino que foi humedecido com glicol de polietileno. Obtêm-se desse modo grânulos revestidos isentos de poeiras.

Exemplo F10: Concentrado para suspensão

Ingrediente activo	40%
Glicol de etileno	10%
Éter glicólico de polietileno de nonilfenol (15 mol de EO)	6%
Ligninossulfonato de sódio	10%
Carboximetilcelulose	1%
Solução aquosa de formaldeído a 37%	0,2%
Óleo de silicone sob a forma de uma emulsão aquosa a 75%	0,8%
Água	32%

O ingrediente activo finamente moído é misturado intimamente com os aditivos. Isto proporciona um concentrado para suspensão a partir do qual se podem preparar suspensões com qualquer concentração desejada mediante diluição com água.



Exemplos Biológicos (as percentagens são em peso, salvo indicação em contrário)

Exemplo B1: Actividade contra Adoxophyes reticulana (ovicida)

Ovos de *Adoxophyes reticulana* que foram colocados sobre papel de filtro são imersos durante um período curto numa solução a testar de 400 ppm de ingrediente activo em acetona/água. Após a solução a testar ter secado, os ovos são incubados em caixas de Petri. Passados 6 dias, avalia-se a taxa percentual de incubação de ovos, em comparação com lotes de controlo não-tratados (redução em % da taxa de incubação).

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o composto de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

Exemplo B2: Actividade contra Aonidiella aurantii

Tubérculos de batata são povoados de espécimes de *Aonidiella aurantii*. Após cerca de 2 semanas, as batatas são imersas numa mistura de pulverização constituída por uma suspensão ou emulsão aquosa que inclui 400 ppm de ingrediente activo. Depois de os tubérculos terem secado, são incubados num recipiente de plástico. Para avaliação da experiência ao fim de 10 a 12 semanas, a taxa de sobrevivência dos espécimes da primeira geração subsequente da população tratada é comparada com idêntico parâmetro em lotes de controlo não-tratados.

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o composto de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

Exemplo B3: Actividade contra Aonidiella aurantii

Pedaços cortados de Citrus trifoliata são povoados com espécimes de Aonidiella aurantii. Após cerca de 2 semanas, os pedaços são pulverizados até ao ponto em que gotejam com uma mistura de pulverização de uma emulsão aquosa contendo 50 ppm de ingrediente activo. Para se fazer uma avaliação da experiência passadas 10 a 12 semanas, a taxa de sobrevivência dos espécimes da primeira geração subsequente da população tratada é comparada com idêntico parâmetro em lotes de controlo não-tratados.

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o compostos de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

Exemplo B4: Actividade contra Bemisia tabaci

Feijoeiros anões são colocados em gaiolas de gaze e povoados com espécimes de Bemisia tabaci adultos. Após a postura de ovos, todos os espécimes adultos são removidos. 10 dias mais tarde, as plantas e as ninfas existentes sobre elas são pulverizadas com uma mistura de pulverização de uma emulsão aquosa contendo 400 ppm de ingrediente activo. Passados mais 14 dias, a taxa percentual de incubação dos ovos é comparada com idêntico parâmetros em lotes de controlo não-tratados.

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o composto de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

Exemplo B5: Actividade contra Bemisia tabaci

Feijoeiros anões são colocados em gaiolas de gaze e povoados com espécimes de Bemisia tabaci adultos. Após a postura de ovos, todos os espécimes adultos são removidos. 2 dias mais tarde, as plantas e as ninfas existentes sobre elas são pulverizadas com uma mistura de pulverização de uma emulsão aquosa contendo 400 ppm de ingrediente activo. Passados mais 10 dias, a taxa percentual de incubação dos ovos é comparada com idêntico parâmetros em lotes de controlo não-tratados.

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o composto de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

Exemplo B6: Actividade contra Cydia pomonella (ovicida)

Ovos de Cydia pomonella que foram depositados sobre papel de filtro são imersos brevemente numa solução experimental de 400 ppm de ingrediente activo em acetona/água. Depois de a solução a testar ter secado, os ovos são incubados em caixas de Petri. Passados 6 dias, a taxa percentual de incubação dos ovos é comparada com idêntico parâmetro em lotes de controlo não-tratados (% de redução da taxa de incubação).

Neste teste, os compostos de fórmula I são muito eficazes. Em particular, o composto de fórmula I em que R representa etilo revela uma actividade superior a 80%.

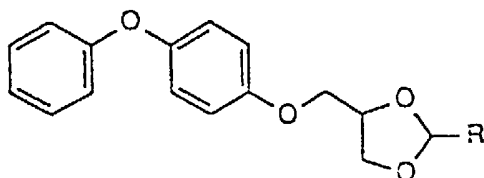
Lisboa, 23 de Agosto de 1993



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Método para controlar insectos em que se aplica aos insectos ou ao seu ambiente uma composição insecticida que compreende pelo menos um composto de fórmula



(I),

em que R é etilo ou propilo, como ingrediente activo e, caso seja apropriado, pelo menos um auxiliar, caracterizado por se controlarem os insectos das famílias Aleyrodidae, Cicadellidae, Coccidae, Margarodidae, Psyllidae, que pertencem todas à ordem dos Homoptera, e os insectos dos géneros Aonidiella, Aspidiotus, Aulacaspis, Chrysomphalus, Lepisodaphes, Parlatoria, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus, Selenaspidus e Unaspis da família Diaspididae, que pertencem à ordem Homoptera, e os insectos do género Planococcus da família Pseudococcidae, que pertencem à ordem Homoptera, e os insectos das famílias Gracilariidae, Lyonetiidae, Olethreutidae, Psychidae e Tortricidae, que pertencem todos à ordem Lepidoptera, com a condição do (2R,4S)-2-etil-4-(4-fenoxi)fenoximetil-1,3-dioxolano numa forma completamente pura enantiomericamente e numa forma predominantemente pura enantiomericamente ser excluído do âmbito dos ingredientes activos da composição.

2ª. - Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R, no composto de fórmula I, representar etilo.

3ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Coccidae.

4ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos dos géneros Ceroplastes, Pulvinaria e Saissetia.

5ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos dos géneros Aonidiella, Lepisodaphes, Parlatoria, Chrysomphalus, Aulacaspis, Aspidiotus, Selenaspidus, Pseudaulacaspis, Quadraspidiotus e Unaspis da família Diaspididae.

6ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Margarodidae.

7ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos do género Icerya.

8ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos do género Planococcus da família Pseudococcidae, do género Psylla da família Psyllidae e dos géneros Trialeurodes e Bemisia da família Aleyrodidae.

9ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Olethreutidae.

10ª. - Método de acordo com as reivindicações 1, 2 e 9, caracterizado por se destinar a controlar os insectos dos géneros Cydia e Laspeyresia.

11ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Tortricidae.

12ª. - Método de acordo com as reivindicações 1, 2 e 11, caracterizado por se destinar a controlar os insectos dos géneros Adoxophyes, Pandemis, Cacoecia e Eulia.

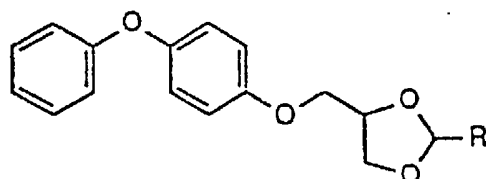
13ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Lyonetiidae.

14ª. - Método de acordo com as reivindicações 1, 2 e 13, caracterizado por se destinar a controlar os insectos dos géneros Leucoptera e Lyonetia.

15ª. - Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se destinar a controlar os insectos da família Gracilariidae.

16ª. - Método de acordo com as reivindicações 1, 2 e 15, caracterizado por se destinar a controlar os insectos do género Lithocolletis.

17ª. - Composição insecticida para utilizar num método tal como é descrito na reivindicação 1, caracterizada por compreender pelo menos um composto de fórmula



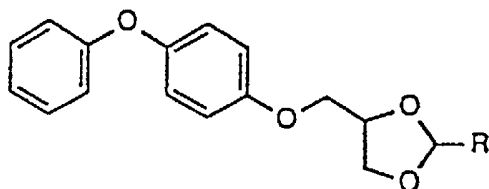
(I),

em que R é etilo ou propilo, como ingrediente activo e, caso seja apropriado, pelo menos um auxiliar, com a condição de o (2R,4S)-2-etil-4-(4-fenoxi)fenoximetil-1,3-dioxolano numa forma completamente pura enantiomericamente e numa forma predominantemente pura enantiomericamente ser excluído do âmbito dos ingredientes activos na composição.

18ª. - Composição insecticida de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por R, no composto de fórmula I, representar etilo.

19ª. - Processo para a preparação de uma composição compreendendo pelo menos um auxiliar, tal como foi descrita na reivindicação 17, caracterizado por o ingrediente activo ser intimamente misturado e/ou moído juntamente com o(s) auxiliar(es).

20ª. - Utilização do composto de fórmula



(I),

em que R é etilo ou propilo, com a condição de o composto de fórmula I ser diferente de (2R,4S)-2-etil-4-(4-fenoxi)fenoximetil-1,3-dioxolano numa forma completamente pura enantiomericamente e numa forma predominantemente enantiomericamente pura, caracterizada por o referido composto de fórmula I ser empregue na preparação de uma composição tal como foi descrita na reivindicação 17.

21ª. - Utilização de uma composição tal como foi descrita na reivindicação 17, caracterizada por a referida composição ser empregue num método tal como foi descrito na reivindicação 1.

Lisboa, 23 de Agosto de 1993

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3º
1200 LISBOA