

(11) Número de Publicação: **PT 1732391 E**

(51) Classificação Internacional:
A01N 47/36 (2007.10) **A01N 25/32** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2005.03.12	(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE AG ALFRED-NOBEL-STRASSE 50 40789 MONHEIM DE
(30) Prioridade(s): 2004.03.27 DE 102004015140 2004.06.30 DE 102004031345	(72) Inventor(es): LOTHAR WILLMS DE UDO BICKERS DE ERWIN HACKER DE CHRISTOPHER ROSINGER DE DIETER FEUCHT DE
(43) Data de publicação do pedido: 2006.12.20	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT
(45) Data e BPI da concessão: 2009.09.09 224/2009	

(54) Epígrafe: **COMBINAÇÃO HERBICIDA-ANTÍDOTO**

(57) Resumo:

Descrição

"Combinação herbicida-antídoto"

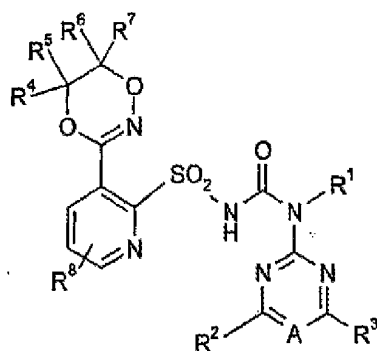
A invenção diz respeito à área técnica dos pesticidas, em particular das combinações herbicidas-antídotos que são adequadas para serem aplicados contra ervas daninhas de forma excelente em culturas úteis.

Da US 5,476,936 são conhecidos princípios activos herbicidas que combatem uma larga gama de ervas daninhas. No entanto, estes princípios activos em parte não são completamente tolerados por algumas plantas de culturas importantes como os cereais. Não podem por isso ser aplicados em algumas culturas de modo a proporcionar a desejada eficácia herbicida alargada contra ervas daninhas.

Foi objectivo da presente invenção encontrar herbicidas em que a selectividade dos herbicidas acima mencionados é aumentada em relação às plantas de cultura importantes. Este objectivo é surpreendentemente atingido, através da combinação herbicida-antídoto da presente invenção.

É por isso objecto da presente invenção uma combinação herbicida-antídoto contendo

(A) um ou vários compostos de fórmula (I) ou os seus sais



(I)

em que

A representa azoto ou um grupo CR^{11} ,

em que

R^{11} representa hidrogénio, alquilo, halogéneo e haloalquilo,

R^1 representa hidrogénio ou um resíduo opcionalmente substituído do grupo constituído por alquilo, alcóxido, alcóxi-alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo e arilo,

R^2 representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino respectivamente com 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente substituídos por halogéneo.

R^3 representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino respectivamente com 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente substituídos por halogéneo.

R^4 - R^7 representam independentemente um do outro hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente opcionalmente substituídos por halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono,

R^8 representa hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente

opcionalmente substituídos com halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono,

em que nos resíduos anteriormente mencionados os grupos alquilo e alquilenos podem possuir de 1 a 6 átomos de C, os grupos alquenil e alquinil podem possuir de 2 a 6 átomos de carbono, os grupos cicloalquilo podem possuir de 3 a 6 átomos e os grupos arilo podem possuir de 6 ou 10 átomos de carbono; e

(B) um ou vários antídotos

As combinações de herbicidas-antídotos podem conter adicionalmente outros componentes que podem ser utilizados conjuntamente com eles, por ex., princípios activos pesticidas de outro tipo e/ou aditivos usuais para a protecção de plantas e/ou excipientes de formulação.

Os herbicidas (A) e os antídotos (B) podem ser aplicados de formas conhecidas, por ex. em conjunto (por exemplo como co-formulação, ou como mistura de tanque), ou também temporalmente desfasados (Splitting), por ex. sobre as plantas, partes de plantas, sementes de plantas ou sobre as superfícies nas quais as plantas crescem. É possível por exemplo, a aplicação dos princípios activos individuais ou das combinações herbicidas antídotos em várias porções (aplicação sequencial), por ex., após aplicações na pré-emergência seguidas de aplicações de pós-emergência, ou após aplicações após emergência precoces seguidas de aplicações de pós-emergência médias ou tardias. É por isso preferível a aplicação conjunta ou temporalmente próxima dos princípios activos das respectivas combinações. É também possível a aplicação dos princípios activos isolados, ou da combinação herbicida-antídoto para o tratamento dos produtos da colheita.

A referida fórmula (I) abrange todos os estereoisómeros e as suas misturas, em particular também as misturas racémicas, e -desde que sejam possíveis enantiómeros -os enantiómeros biologicamente eficazes.

Os compostos de fórmula (I) e os seus sais são conhecidos, assim como a sua preparação, por ex. a partir da US 5,476,936 que é aqui incorporada por referência na presente invenção.

A representa azoto ou um grupo CH

R¹ representa hidrogénio ou um resíduo do grupo constituído por alquilo, alcóxido, alcóxi-alquilo, alqueno, e alquino com respectivamente até 3 átomos de carbono

R² representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono nos resíduos alquilo opcionalmente substituídos por halogéneo.

R³ representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono nos resíduos alquilo opcionalmente substituídos por halogéneo.

R⁴-R⁷ representam independentemente um do outro hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente opcionalmente substituídos por halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono nos grupos alquilo,

R⁸ representa hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo,

alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente opcionalmente substituídos por halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono nos grupos alquilo,

Como herbicidas (A) são preferidos sais que se obtêm através de processos usuais a partir de compostos de fórmula (I) e bases, como por ex. hidróxidos de sódio, potássio, cálcio ou hidretos, amidas e carbonatos de sódio, potássio, cálcio, alcanolatos C₁-C₄ de sódio e potássio, amoníaco, alquilaminas C₁-C₄, di-(C₁-C₄-alquil)-aminas, ou tri- alquilaminas C₁-C₄.

Como herbicidas (A) são especialmente preferidos compostos de fórmulas (I) e os seus sais, em que

A representa azoto ou um grupo CH

R¹ representa hidrogénio, metilo, etilo, metóxi, metóximetilo, ou etóxi,

R² representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R³ representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R⁴-R⁷ representam independentemente um do outro hidrogénio, flúor, cloro, ciano, ou metilo, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, metóxicarbonilo e etóxicarbonilo, respectivamente opcionalmente substituídos por cloro, ou flúor, preferencialmente hidrogénio,

R⁸ representa hidrogénio, flúor, cloro, bromo, ciano, ou metilo, metóxi, etóxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, metilamino, ou dimetilamino respectivamente opcionalmente substituídos por cloro, ou flúor, preferencialmente hidrogénio,

Como herbicidas (A) são especialmente preferidos compostos de fórmula (I) e seus sais, em particular os seus sais de metais alcalinos, em que

A representa azoto,

R¹ representa hidrogénio, ou metilo,

R² representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R³ representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R⁴-R⁷ representam hidrogénio,

R⁸ representa hidrogénio,

Como herbicida (A) são igualmente preferidos compostos de fórmula (I) e os seus sais, em particular os seus sais alcalinos, em que

A representa um grupo CH

R¹ representa hidrogénio, ou metilo,

R² representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R³ representa hidrogénio, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metóxi, etóxi, difluorometóxi, metiltio, metilamino, ou dimetilamino,

R⁴-R⁷ representam hidrogénio,

R⁸ representa hidrogénio,

As definições gerais dos resíduos acima apresentadas, ou nas gamas preferidas podem ser combinadas entre elas conforme o desejado e também entre as gamas preferidas.

Os hidrocarbonetos mencionados nas definições de resíduos como alquilo, alquenilo, ou alquinilo também nas combinações com heteroátomos como em alcóxi, alquiltio, haloalquilo ou alquilamino são também, quando não indicado lineares ou ramificados.

A partir dos compostos de fórmula geral (I) podem eventualmente ser preparados sais, por ex. sais metálicos como os sais alcalinos (por ex. Na, K), ou sais alcalino-terrosos (por ex. sais de Ca, Mg), ou de amónio, ou sais de aminas. Obtém-se estes sais de uma forma simples através dos métodos de formação de sais usuais, por exemplo através de dissolução, ou dispersão de um composto de fórmula (I) num solvente adequado, como por ex. diclorometano, acetona, éter terc-butilmetílico ou tolueno e adição de uma base adequada. Os sais podem então- eventualmente após uma agitação longa- ser isolados através de concentração ou filtração.

Exemplos de compostos utilizados como herbicidas (A) são mencionados na tabela 1 seguinte em que são utilizadas as abreviaturas seguintes:

Smp.:= ponto de fusão

Zers. ou Z.= com decomposição

Bsp. Nr.=Número do Exemplo

(+)= O ponto de fusão indicado (Smp.) diz respeito respectivamente ao sal de sódio. i.e. ao composto correspondente em que o hidrogénio do grupo $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ é substituído por sódio.

Tabela 1: Exemplos de compostos de fórmula (I) com

R ⁴ = R ⁵ = R ⁶ = R ⁷ = R ⁸ = H :					
Bsp.- Nr.	R ¹	A	R ²	R ³	Smp. (°C)
I-1	H	CH	OCH ₃	OC ₂ H ₅	154
I-2	H	CH	OCH ₃	CH ₃	
I-3	H	CH	OHC ₃	CH ₃	180-181(+)
I-4	H	CH	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-5	H	CH	OCH ₃	CF ₃	
I-6	H	CH	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-7	H	CH	OCH ₃	NHCH ₃	
I-8	H	CH	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	199.5
I-9	H	CH	OCH ₃	Cl	110-111
I-10	H	CH	OCH ₃	Cl	175-178(+)
I-11	H	CH	OCH ₃	OCH ₃	167-168

(continuação)

R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H:					
Rep.- No.	R ¹	A	R ²	R ³	Smp. (°C)
1-12	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	171-172 ⁽¹⁾
1-13	H	OH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
1-14	H	OH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	152-154 ⁽¹⁾
1-15	H	OH	OC ₂ H ₅	CH ₃	
1-16	H	OH	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
1-17	H	OH	OC ₂ H ₅	CF ₃	
1-18	H	OH	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
1-18	H	OH	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
1-20	H	OH	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
1-21	H	OH	OC ₂ H ₅	Cl	158-159
1-22	H	OH	OC ₂ H ₅	Cl	213 ⁽¹⁾
1-23	H	OH	CH ₃	CH ₃	158
1-24	H	OH	CH ₃	C ₂ H ₅	
1-25	H	OH	CH ₃	CF ₃	
1-26	H	OH	CH ₃	OCF ₂ H	
1-27	H	OH	CH ₃	NHCH ₃	
1-28	H	OH	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
1-29	H	OH	CH ₃	Cl	158-159
1-30	H	OH	CH ₃	Cl	>300 ⁽¹⁾
1-31	H	OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
1-32	H	OH	C ₂ H ₅	CF ₃	
1-33	H	OH	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
1-34	H	OH	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
1-35	H	OH	C ₂ H ₅	Cl	
1-36	H	OH	CF ₃	CF ₃	
1-37	H	OH	CF ₃	OCF ₂ H	
1-38	H	OH	CF ₃	NHCH ₃	
1-39	H	OH	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
1-40	H	OH	CF ₃	Cl	
1-41	H	OH	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
1-42	H	OH	OCF ₂ H	NHCH ₃	
1-43	H	OH	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
1-44	H	OH	OCF ₂ H	Cl	
1-45	H	OH	NHCH ₃	NHCH ₃	
1-45	H	OH	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
1-47	H	OH	NHCH ₃	Cl	

(continuação)

$R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = H$					
Sep.- Nr.	R^1	A	R^2	R^3	Smpt. (°C)
1-48	H	CH	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	
1-49	H	CH	$N(CH_3)_2$	Cl	
1-50	H	CH	Cl	Cl	
1-51	H	N	OCH_3	OCH_3	258
1-52	H	N	OCH_3	OCH_3	158-162 ⁽¹⁾
1-53	H	N	OCH_3	OC_2H_5	
1-54	N	N	OCH_3	CH_3	
1-55	H	N	OCH_3	C_2H_5	
1-56	N	N	OCH_3	CF_3	
1-57	H	N	OCH_3	OCF_2H	
1-58	H	N	OCH_3	$NHCH_3$	
1-59	H	N	OCH_3	$N(CH_3)_2$	
1-60	H	N	OCH_3	$N(CH_3)_2$	158 ⁽¹⁾
1-61	H	N	OCH_3	Cl	
1-62	H	N	OC_2H_5	OC_2H_5	
1-63	H	N	OC_2H_5	CH_3	
1-64	N	N	OC_2H_5	C_2H_5	
1-65	H	N	OC_2H_5	CF_3	
1-66	H	N	OC_2H_5	OCF_2H	
1-67	H	N	OC_2H_5	$NHCH_3$	
1-68	N	N	OC_2H_5	$N(CH_3)_2$	
1-69	H	N	OC_2H_5	Cl	
1-70	H	N	OC_2H_5	Cl	213 ⁽¹⁾
1-71	H	N	CH_3	CH_3	
1-72	H	N	CH_3	C_2H_5	
1-73	N	N	CH_3	CF_3	
1-74	H	N	CH_3	OCF_2H	
1-75	H	N	CH_3	$NHCH_3$	
1-76	H	N	CH_3	$N(CH_3)_2$	
1-77	H	N	CH_3	Cl	
1-78	H	N	C_2H_5	C_2H_5	
1-79	H	N	C_2H_5	CF_3	
1-80	H	N	C_2H_5	OCF_2H	
1-81	N	N	C_2H_5	$NHCH_3$	
1-82	H	N	C_2H_5	Cl	
1-83	H	N	CF_3	CF_3	

(continuação)

R ⁴ = R ⁵ = R ⁶ = R ⁷ = R ⁸ = H;					
Bsp.- Nr.	R ¹	A	R ²	R ³	Smp. (°C)
I-84	H	N	CF ₃	OCF ₂ H	
I-85	H	N	CF ₃	NHCH ₃	
I-86	H	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-87	H	N	CF ₃	Cl	
I-88	H	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-89	H	N	OCF ₂ H	NHCH ₃	
I-90	H	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-91	H	N	OCF ₂ H	Cl	
I-92	H	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-93	H	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-94	H	N	NHCH ₃	Cl	
I-95	H	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-96	H	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-97	H	N	Cl	Cl	
I-98	CH ₃	N	OCH ₃	OCH ₃	
I-99	CH ₃	N	OCH ₃	OC ₂ H ₅	
I-100	CH ₃	N	OCH ₃	CH ₃	
I-101	CH ₃	N	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-102	CH ₃	N	OCH ₃	CF ₃	
I-103	CH ₃	N	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-104	CH ₃	N	OCH ₃	NHCH ₃	
I-105	CH ₃	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-106	CH ₃	N	OCH ₃	Cl	
I-107	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
I-108	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-109	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-110	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-111	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-112	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-113	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-114	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	Cl	
I-115	CH ₃	N	CH ₃	CH ₃	
I-116	CH ₃	N	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-117	CH ₃	N	CH ₃	CF ₃	
I-118	CH ₃	N	CH ₃	OCF ₂ H	
I-119	CH ₃	N	CH ₃	NHCH ₃	

(continuação)

R ⁴ = R ⁵ = R ⁶ = R ⁷ = R ⁸ = H:					
Sep- Nr.	R ¹	A	R ²	R ³	Smp. (°C)
I-120	CH ₃	N	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-121	CH ₃	N	CH ₃	Cl	
I-122	CH ₃	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-123	CH ₃	N	C ₂ H ₅	CF ₃	
I-124	CH ₃	N	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-125	CH ₃	N	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-126	CH ₃	N	C ₂ H ₅	Cl	
I-127	CH ₃	N	CF ₃	CF ₃	
I-128	CH ₃	N	CF ₃	OCF ₂ H	
I-129	CH ₃	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-130	CH ₃	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-131	CH ₃	N	CF ₃	Cl	
I-132	CH ₃	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-133	CH ₃	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-134	CH ₃	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-135	CH ₃	N	OCF ₂ H	Cl	
I-136	CH ₃	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-137	CH ₃	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-138	CH ₃	N	NHCH ₃	Cl	
I-139	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-140	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-141	CH ₃	N	Cl	Cl	
I-142	H	N	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	158
I-143	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	264-295
I-144	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	
I-145	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	287-291

Os herbicidas (A) inibem a enzima acetolactato sintase (ASL) e conseqüentemente a síntese de proteínas em plantas. As quantidades de aplicação do herbicida (A) podem variar numa gama larga com as condições exteriores como temperatura, humidade, o tipo do herbicida utilizado, por exemplo entre 0,001 g e 500 g AS/ha (AS/ha significa seguidamente "princípio activo por hectar" = relativamente a 100% de princípio activo). Em aplicações com quantidades aplicadas de 0,01 g a 200 g (AS/ha) do herbicida (A),

preferencialmente os compostos I-1 a I-145 combatem na pré-emergência e pós-emergência um espectro relativamente largo de ervas daninhas, por ex. ervas daninhas anuais e perenes monocotiledóneas ou dicotiledóneas, assim como plantas de cultura indesejadas. Nas combinações de acordo com a invenção as quantidades de aplicação são em regra mais baixas, por ex. na gama de 0,001 g a 100 g AS/ha, preferencialmente 0,005 g a 50 g AS/ha.

Os herbicidas (A) são adequados para o combate a ervas daninhas por exemplo em plantas de cultura, por exemplo em culturas agrícolas economicamente significativas por ex. culturas agrícolas monocotiledóneas como cereais (por ex. trigo, cevada, centeio, aveia), arroz, milho, milho painço, ou culturas agrícolas dicotiledóneas como beterraba, colza, algodão girassol e leguminosas por ex. das espécies *Glycine* (por ex. *Glycine max.* (Soja), assim como *Glycine* não transgênicas (por ex. dos tipos convencionais como dos tipos STS) ou *Glycine* transgênicas max. (por ex. RR-Soja ou LL-Soja) e os seus cruzamentos, *Phaseolus*, *Pisum*, *Vicia* e *Arachis*, ou culturas de legumes de diferentes grupos botânicos como batatas, alho, couve, cenoura, tomate, cebola, culturas de inverno e plantações como frutas de pevides e de caroço, frutas de bagas, vinho, Hevea, bananas, soja, café, chá, citrinos, plantações de nozes, relvados, culturas de palmas e culturas florestais. Estas culturas são igualmente preferidas para a aplicação das combinações de acordo com a invenção herbicida-antídoto (A)+(B), é especialmente preferida a utilização em cereais (por ex. trigo, cevada, centeio, aveia) arroz, milho, milho painço, beterraba, cana de açúcar, girassol, colza e algodão. As combinações de herbicida-antídoto (A)+(B) são também aplicáveis em culturas mutantes tolerantes e não tolerantes e culturas transgênicas tolerantes e não tolerantes, preferencialmente de milho, arroz, cereais,

colza e soja, por ex. aquelas que são resistentes aos herbicidas imidazolinona, atrazina, glufosinato ou glifosato.

Entende-se por antídotos referidos como componente (B) compostos que são adequados para reduzir efeitos fitotóxicos de princípios activos pesticidas em plantas de cultura.

Os antídotos (B) são escolhidos a partir do grupo constituído por:

Anidrido do ácido 1,8-naftálico,

1-(2-Clorobenzil)-3-(1-metil-1-feniletile)ureia (Cumyluron),

O,O-Dietil-O-fenilfosforotioato (Dietolato),

O,O-Dietil S-[2-(etiltio)etil]fosforoditiato (Disulfuton),

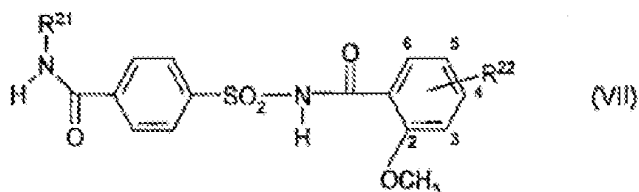
4'-Cloro-2,2,2-trifluoroacetofenon-O-1,3-dioxolano-2-ilmetiloxim (Fluxofenim),

4,6-Dicloro-2-fenilpirimidin (Fenclorim),

Benzil-2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato (Flurazole),

N-(4-Metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletile)ureia (Dymron),

Compostos do tipo amida do ácido acilsulfamoilbenzoico de fórmula (VII) seguinte que são por exemplo conhecidas a partir da WO 99/16744,



em que R^{21} =Ciclo-propil e R^{22} =H (S3-1=4-Ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metóxi-benzoil) benzenosulfonamida),

f) compostos do tipo N-acilsulfamoilfenilureia que são por exemplo conhecidos a partir da EP-A-365484, i.e.

1-[4-(N-2-Metóxi benzoilsulfamoil)fenil]-3-metilureia,
1-[4-(N-2-Metóxi benzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilureia,
1-[4-(N-2-Metóxi benzoilsulfamoil)fenil]-3-metilureia,
1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilureia,
incluindo os estereoisómeros e os sais utilizáveis na
agricultura.

Como antídoto para os princípios activos pesticidas de
fórmula (I): são igualmente adequados éster etílico do
ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etóxicarbonil)-5-metil-2-
pirazolin-3-carboxílico (II-1, Mefenpir-dietil) do éster
etílico do ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (II-
9, Isoxadifen-etil) descrito na WO-A-95/07897,
Éster (1-metilhexílico) do ácido (5-Cloro-8-quinolinoxí)
acético (III-1, Cloquintocet-mexyl), descrito na WO-A-
2002/34048,
N-N-Dialil-2,2-dicloroacetamida (Diclormid (IV-1), da US-A
4,137,070),
4-Dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazin (IV-
2, Benoxacor da EP-0149974) e 3-Dicloroacetil-2-2,5-
trimetiloxazolidin (R-29 148, IV-4).

São preferidas combinações de herbicidas-antídotos,
contendo (A) uma quantidade herbicida eficaz de um ou
vários compostos de fórmula (I), ou dos seus sais, e (B)
uma quantidade eficaz de um ou vários antídotos.

Quantidades eficazes do ponto de vista herbicida,
significa no âmbito da invenção uma quantidade de um ou
vários herbicidas que é adequada para influenciar de forma
negativa o crescimento de plantas. Quantidades eficazes do
ponto de vista de antídoto significa no âmbito da invenção
uma quantidade de um ou vários antídotos que é adequada
para reduzir o efeito fitotóxico de princípios activos
pesticidas (por ex. de herbicidas) em culturas de plantas.

Desde que não seja individualmente definido de outro modo são válidas em geral as definições seguintes para os resíduos na fórmula (I) e nas fórmulas seguintes.

Os resíduos alquilo, alcóxido, haloalquilo, haloalcóxido, alquilamino e alquiltio, assim como os resíduos correspondentes insaturados e substituídos podem ser lineares, ou ramificados.

Resíduos alquilo também nos significados compostos como alcóxido, haloalquilo etc. possuem preferencialmente de 1 a 4 átomos de C e significam por ex. metilo, etilo, n- ou i-propilo, n-, i-, t- ou 2-butilo. Alquenilo e resíduos alquinilo possuem o significado dos resíduos insaturados possíveis correspondentes aos resíduos alquilo; alquenilo significa por ex. alilo, 1-metilprop-2-en-1-il, 2-metilprop-2-en-1-il, but-2-en-1-il, but-3-en-1-il, 1-metil-but-3-en-1-il e 1-metil-but-2-en-1-il. Alquinil significa por ex. propargil, but-2-in-1-il, but-3-in-1-il, 1-metil-but-3-in-1-il. "(C₁-C₄)-alquilo" é a abreviatura para alquilo com 1 a 4 átomos de C; o correspondente é válido para outras definições gerais de resíduos com a gama possível de átomos de C indicadas em parêntesis.

Cicloalquil significa preferencialmente um resíduo alquilo cíclico com 3 a 8, preferencialmente 3 a 7, especialmente preferido de 3 a 6 átomos de C, por exemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo e ciclohexilo. Cicloalquenilo e cicloalquinilo designam os compostos insaturados correspondentes.

Halogéneo significa flúor, cloro, bromo, ou iodo. Haloalquilo, haloalquenilo e haloalquinilo significam alquilo, alquenilo ou alquinilo parcialmente ou completamente substituídos por flúor, cloro e/ou bromo, especialmente com flúor ou cloro, por ex. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₂CF₃, CH₂CHFCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl. Haloalcóxi é por ex. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCF₂CF₃ e OCH₂CH₂Cl. O correspondente é

válido para os restantes resíduos substituídos por halogéneo.

Um resíduo de hidrocarbonetos pode ser um hidrocarboneto aromático ou alifático em que um resíduo de hidrocarboneto alifático em geral é de cadeia linear, ou ramificada ou é insaturado, preferencialmente com 1 a 18 átomos de C, especialmente preferido com 1 a 12 átomos de C, por ex. alquilo, alquenilo ou alquinilo. Preferencialmente o resíduo de hidrocarbonetos alifático significa alquilo, alquenilo ou alquinilo com até 12 átomos de C; quando o correspondente é válido para um resíduo de hidrocarboneto alifático num resíduo de um hidrocarboneto.

Arilo é em geral um sistema aromático mono, bi ou policíclico com preferencialmente 6-20 átomos de C, preferencialmente de 6 a 14 átomos de C especialmente preferido de 6 a 10 átomos de C, por ex. fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, pentalenilo e fluorenilo especialmente preferido fenilo.

Um anel heterocíclico, um resíduo heterocíclico, ou heterociclilo significa um sistema cíclico mono, bi, ou policíclico que é saturado, insaturado e/ou aromático e que contém um ou vários, preferencialmente 1 a 4 heteroátomos, preferencialmente a partir do grupo N, S e O.

São preferidos heterociclos saturados com 3 a 7 átomos no anel e um ou dois heteroátomos do grupo N, O e S, em que os calcogénios não são vizinhos. São especialmente preferidos anéis monocíclicos com 3 a 7 átomos no anel e um heteroátomo do grupo N, O e S, assim como morfolina, dioxolano, piperazina, imidazolina e oxazolidina. Heterociclos saturados muito especialmente preferidos são oxirano, pirrolidona, morfolina e tetrahydrofurano.

Também são preferidos heterociclos parcialmente insaturados com 5 a 7 átomos de carbono e com um ou dois heteroátomos do grupo N, O e S. Especialmente preferidos

são heterociclos insaturados com 5 a 6 átomos de carbono e um heteroátomo do grupo N, O e S. Heterociclos parcialmente saturados muito especialmente preferidos são pirazolina, imidazolina e isoxazolina.

Igualmente preferidos são heteroarilos por ex., heterociclos aromáticos mono ou bicíclicos com 5 a 6 átomos no anel, que contêm de um a quatro heteroátomos do grupo N, O, S, em que os calcogénios não são vizinhos. Especialmente preferidos são heterociclos aromáticos monocíclicos com 5 a 6 átomos de carbono que possuem um heteroátomo do grupo N, O e S, assim como pirimidina, pirazina, piridazina, oxazol, tiazol, tiadiazol, oxadiazol, pirazol, triazol e isoxazol. São especialmente preferidos pirazol, tiazol, triazol e furano.

Resíduos substituídos como resíduos de hidrocarbonetos substituídos, por ex. alquilo substituído, alquênilo, alquinilo, arilo como fenilo e arilalquilo como benzoílo, ou heterocíclico substituído significam um resíduo substituído derivado de um corpo de base, em que os substituintes representam preferencialmente um ou vários preferencialmente 1,2 ou 3, no caso de Cl e F também até ao número máximo possível, representam substituintes do grupo dos halogéneos, alcóxido, haloalcóxido, alquiltio, hidróxido, amino, nitro, carbóxilo, ciano, azido, alcóxicarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoílo, mono e dialquilaminocarbonilo, amino substituído como acilamido, mono e dialquilamino e alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo e, no caso de resíduos cíclicos também alquilo e haloalquilo, assim como os substituintes contendo os referidos hidrocarbonetos saturados, substituintes alifáticos insaturados correspondentes, preferencialmente alquênilo, alquinilo, alquênilóxi, alquinilóxi. Em resíduos com átomos de C são preferidos aqueles com 1 a 4 átomos de

carbono, especialmente 1 ou 2 átomos de C. São em regra preferidos substituintes do grupo constituído por halogéneos, por ex. flúor ou cloro, alquilo (C₁-C₄), preferencialmente metilo, ou etilo, haloalquilo (C₁-C₄), preferencialmente trifluorometilo, alcóxi(C₁-C₄) preferencialmente metóxi ou etóxi, haloalcóxi(C₁-C₄), nitro e ciano. São especialmente preferidos os substituintes metilo, metóxi e cloro.

Amino mono ou disubstituído significa um resíduo quimicamente estável do grupo dos resíduos amino substituídos que se encontram N-substituídos por exemplo com um ou dois resíduos iguais ou diferentes do grupo constituído por alquilo, alcóxido, acilo e arilo; preferencialmente monoalquilamino, dialquilamino, acilamino, arilamino, N-alquil-N-aril-amino, assim como N-heterociclos. Neste caso são preferidos resíduos alquilo com 1 a 4 átomos de carbono. Aril é neste caso preferencialmente fenil. Aril substituído é neste caso preferencialmente fenilo substituído. Para acilo é válida a definição abaixo referida preferencialmente alcanóilo(C₁-C₄). O equivalente é válido para hidroxilamino substituído ou hidrazina.

Eventualmente fenilo substituído é preferencialmente fenilo que se encontra uma ou várias vezes substituído, preferencialmente até três vezes com halogéneo, como Cl e F também até cinco vezes com resíduos iguais ou diferentes do grupo constituído por halogéneo, alquilo(C₁-C₄), alcóxi(C₁-C₄), haloalquilo(C₁-C₄), haloalcóxido(C₁-C₄) e nitro, por ex. o, m e p tolil, dimetilfenilo, 2-, 3- e 4-clorofenilo, 2-, 3- e 4-trifluoro- e triclorofenilo, 2,4-, 3,5-, 2,5-, e 2,3-diclorofenil, o-, m- e p-metóxifenil,

Um resíduo acilo representa um resíduo de um sal orgânico com preferencialmente até 6 átomos de carbono, por ex. um resíduo de um ácido carboxílico e resíduos de ácidos

deles derivados como ácidos tiocarboxílicos, ácidos iminocarboxílicos eventualmente N-substituídos, ou o resíduo de um monoéster de um ácido carboxílico, eventualmente ácidos carmínicos eventualmente N-substituídos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos fosfínicos. Acilo representa por exemplo formilo, alquilcarbonilo como (alquilo C₁-C₄)-carbonilo, fenilcarbonilo, em que o anel fenilo pode estar substituído, por ex. como indicado acima para fenilo ou alcóxicarbonilo, fenilóxicarbonilo, benzilóxicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo ou N-alquil-1-iminoalquilo.

Incluídos na fórmula (I) estão todos os estereoisómeros que apresentam a mesma configuração espacial dos átomos e as suas misturas. Tais compostos contêm um ou vários átomos de C assimétricos e também duplas ligações que não se encontram indicadas especialmente nas fórmulas gerais. Os estereoisómeros possíveis definidos através das suas configurações espaciais possíveis como enantiómeros, diastereómeros, Z e E isómeros podem ser obtidos, através dos métodos usuais a partir de misturas de estereoisómeros ou através de reacções estereoselectivas em combinação com a utilização de misturas estereoquimicamente puras de materiais de partida.

Antídotos preferidos são (S3-1),
1-[4-(N-2-Metóxi-benzoilsulfamoil)fenil]-3-metilureia (h-1),
1-[4-(N-2-Metóxi-benzoilsulfamoil)fenil]-3,3-metilureia (h-2),

Antídotos especialmente preferidos são Dymron (b-14), Fenclorim (b-11), Cumyluron (b-4), isoxadifen-etil (II-9), Mefenpyr-dietil (II-1), Cloquintocet-mexyl (III-1), S3-1, h-1, h-2, Dietolate (b-7), Disulfoton (b-5), anidrido do ácido 1,8-naftálico (b-1), Fluxofenim (b-10), Diclormid

(IV-1), Benoxacor (IV-2), Flurazole (b-12), R29148 (IV-4). Para a utilização no arroz são especialmente preferidos Dymron, Fenclorim, Cumyluron, Isoxadifen-etilo. Para utilização nos cereais são especialmente preferidos Mefenpyr-dietil, Cloquintocet-mexyl, no milho em particular Isoxadifen-etilo, (S3-1), (h-1), (h-2), (h-3), anidrido do ácido 1,8-naftálico, Fluxofenim, Diclormid, Benoxacor, Flurazole, R29148. Para a aplicação na cana de açúcar é preferido Isoxadifen-etilo.

Exemplos de combinações preferidas de princípios activos herbicidas (A) e antídotos (B) são: (I-1) + (II-1), (I-1)+(II-9), (I-1)+(III-1), (I-1)+(IV-1), (I-1)+(IV-2), (I-1)+(IV-4), (I-1)+(b-1), (I-1)+(b-4), (I-1)+(b-5), (I-1)+(b-7), (I-1)+(b-10), (I-1)+(b-11), (I-1)+(b-12), (I-1)+(b-14), (I-1)+(S3-1), (I-1)+(h-1), (I-1)+(h-2).

[0047] (I-2) + (II-1), (I-2) + (II-9), (I-2) + (II-1), (I-2) + (IV-1), (I-2) + (IV-2), (I-2) + (IV-4), (I-2) + (b-1), (I-2) + (b-4), (I-2) + (b-5), (I-2) + (b-7), (I-2) + (b-10), (I-2) + (b-11), (I-2) + (b-12), (I-2) + (b-14), (I-2) + (S3-1), (I-2) + (h-1), (I-2) + (h-2).
 [0048] (I-3) + (II-1), (I-3) + (II-9), (I-3) + (II-1), (I-3) + (IV-1), (I-3) + (IV-2), (I-3) + (IV-4), (I-3) + (b-1), (I-3) + (b-4), (I-3) + (b-5), (I-3) + (b-7), (I-3) + (b-10), (I-3) + (b-11), (I-3) + (b-12), (I-3) + (b-14), (I-3) + (S3-1), (I-3) + (h-1), (I-3) + (h-2).
 [0049] (I-4) + (II-1), (I-4) + (II-9), (I-4) + (II-1), (I-4) + (IV-1), (I-4) + (IV-2), (I-4) + (IV-4), (I-4) + (b-1), (I-4) + (b-4), (I-4) + (b-5), (I-4) + (b-7), (I-4) + (b-10), (I-4) + (b-11), (I-4) + (b-12), (I-4) + (b-14), (I-4) + (S3-1), (I-4) + (h-1), (I-4) + (h-2).
 [0050] (I-5) + (II-1), (I-5) + (II-9), (I-5) + (II-1), (I-5) + (IV-1), (I-5) + (IV-2), (I-5) + (IV-4), (I-5) + (b-1), (I-5) + (b-4), (I-5) + (b-5), (I-5) + (b-7), (I-5) + (b-10), (I-5) + (b-11), (I-5) + (b-12), (I-5) + (b-14), (I-5) + (S3-1), (I-5) + (h-1), (I-5) + (h-2).
 [0051] (I-6) + (II-1), (I-6) + (II-9), (I-6) + (II-1), (I-6) + (IV-1), (I-6) + (IV-2), (I-6) + (IV-4), (I-6) + (b-1), (I-6) + (b-4), (I-6) + (b-5), (I-6) + (b-7), (I-6) + (b-10), (I-6) + (b-11), (I-6) + (b-12), (I-6) + (b-14), (I-6) + (S3-1), (I-6) + (h-1), (I-6) + (h-2).
 [0052] (I-7) + (II-1), (I-7) + (II-9), (I-7) + (II-1), (I-7) + (IV-1), (I-7) + (IV-2), (I-7) + (IV-4), (I-7) + (b-1), (I-7) + (b-4), (I-7) + (b-5), (I-7) + (b-7), (I-7) + (b-10), (I-7) + (b-11), (I-7) + (b-12), (I-7) + (b-14), (I-7) + (S3-1), (I-7) + (h-1), (I-7) + (h-2).
 [0053] (I-8) + (II-1), (I-8) + (II-9), (I-8) + (II-1), (I-8) + (IV-1), (I-8) + (IV-2), (I-8) + (IV-4), (I-8) + (b-1), (I-8) + (b-4), (I-8) + (b-5), (I-8) + (b-7), (I-8) + (b-10), (I-8) + (b-11), (I-8) + (b-12), (I-8) + (b-14), (I-8) + (S3-1), (I-8) + (h-1), (I-8) + (h-2).
 [0054] (I-9) + (II-1), (I-9) + (II-9), (I-9) + (II-1), (I-9) + (IV-1), (I-9) + (IV-2), (I-9) + (IV-4), (I-9) + (b-1), (I-9) + (b-4), (I-9) + (b-5), (I-9) + (b-7), (I-9) + (b-10), (I-9) + (b-11), (I-9) + (b-12), (I-9) + (b-14), (I-9) + (S3-1), (I-9) + (h-1), (I-9) + (h-2).
 [0055] (I-10) + (II-1), (I-10) + (II-9), (I-10) + (II-1), (I-10) + (IV-1), (I-10) + (IV-2), (I-10) + (IV-4), (I-10) + (b-1), (I-10) + (b-4), (I-10) + (b-5), (I-10) + (b-7), (I-10) + (b-10), (I-10) + (b-11), (I-10) + (b-12), (I-10) + (b-14), (I-10) + (S3-1), (I-10) + (h-1), (I-10) + (h-2).
 [0056] (I-11) + (II-1), (I-11) + (II-9), (I-11) + (II-1), (I-11) + (IV-1), (I-11) + (IV-2), (I-11) + (IV-4), (I-11) + (b-1), (I-11) + (b-4), (I-11) + (b-5), (I-11) + (b-7), (I-11) + (b-10), (I-11) + (b-11), (I-11) + (b-12), (I-11) + (b-14), (I-11) + (S3-1), (I-11) + (h-1), (I-11) + (h-2).
 [0057] (I-12) + (II-1), (I-12) + (II-9), (I-12) + (II-1), (I-12) + (IV-1), (I-12) + (IV-2), (I-12) + (IV-4), (I-12) + (b-1), (I-12) + (b-4), (I-12) + (b-5), (I-12) + (b-7), (I-12) + (b-10), (I-12) + (b-11), (I-12) + (b-12), (I-12) + (b-14), (I-12) + (S3-1), (I-12) + (h-1), (I-12) + (h-2).

- [0174] (I-129) + (II-1), (I-129) + (II-5), (I-129) + (III-1), (I-129) + (IV-1), (I-129) + (IV-2), (I-129) + (IV-4), (I-129) + (b-1), (I-129) + (b-4), (I-129) + (b-5), (I-129) + (b-7), (I-129) + (b-10), (I-129) + (b-11), (I-129) + (b-12), (I-129) + (b-14), (I-129) + (S3-1), (I-129) + (h-1), (I-129) + (h-2).
- [0175] (I-130) + (II-1), (I-130) + (II-9), (I-130) + (III-1), (I-130) + (IV-1), (I-130) + (IV-2), (I-130) + (IV-4), (I-130) + (b-1), (I-130) + (b-4), (I-130) + (b-5), (I-130) + (b-7), (I-130) + (b-10), (I-130) + (b-11), (I-130) + (b-12), (I-130) + (b-14), (I-130) + (S3-1), (I-130) + (h-1), (I-130) + (h-2).
- [0176] (I-131) + (II-1), (I-131) + (II-9), (I-131) + (III-1), (I-131) + (IV-1), (I-131) + (IV-2), (I-131) + (IV-4), (I-131) + (b-1), (I-131) + (b-4), (I-131) + (b-5), (I-131) + (b-7), (I-131) + (b-10), (I-131) + (b-11), (I-131) + (b-12), (I-131) + (b-14), (I-131) + (S3-1), (I-131) + (h-1), (I-131) + (h-2).
- [0177] (I-132) + (II-1), (I-132) + (II-9), (I-132) + (III-1), (I-132) + (IV-1), (I-132) + (IV-2), (I-132) + (IV-4), (I-132) + (b-1), (I-132) + (b-4), (I-132) + (b-5), (I-132) + (b-7), (I-132) + (b-10), (I-132) + (b-11), (I-132) + (b-12), (I-132) + (b-14), (I-132) + (S3-1), (I-132) + (h-1), (I-132) + (h-2).
- [0178] (I-133) + (II-1), (I-133) + (II-9), (I-133) + (III-1), (I-133) + (IV-1), (I-133) + (IV-2), (I-133) + (IV-4), (I-133) + (b-1), (I-133) + (b-4), (I-133) + (b-5), (I-133) + (b-7), (I-133) + (b-10), (I-133) + (b-11), (I-133) + (b-12), (I-133) + (b-14), (I-133) + (S3-1), (I-133) + (h-1), (I-133) + (h-2).
- [0179] (I-134) + (II-1), (I-134) + (II-9), (I-134) + (III-1), (I-134) + (IV-1), (I-134) + (IV-2), (I-134) + (IV-4), (I-134) + (b-1), (I-134) + (b-4), (I-134) + (b-5), (I-134) + (b-7), (I-134) + (b-10), (I-134) + (b-11), (I-134) + (b-12), (I-134) + (b-14), (I-134) + (S3-1), (I-134) + (h-1), (I-134) + (h-2).
- [0180] (I-135) + (II-1), (I-135) + (II-9), (I-135) + (III-1), (I-135) + (IV-1), (I-135) + (IV-2), (I-135) + (IV-4), (I-135) + (b-1), (I-135) + (b-4), (I-135) + (b-5), (I-135) + (b-7), (I-135) + (b-10), (I-135) + (b-11), (I-135) + (b-12), (I-135) + (b-14), (I-135) + (S3-1), (I-135) + (h-1), (I-135) + (h-2).
- [0181] (I-136) + (II-1), (I-136) + (II-9), (I-136) + (III-1), (I-136) + (IV-1), (I-136) + (IV-2), (I-136) + (IV-4), (I-136) + (b-1), (I-136) + (b-4), (I-136) + (b-5), (I-136) + (b-7), (I-136) + (b-10), (I-136) + (b-11), (I-136) + (b-12), (I-136) + (b-14), (I-136) + (S3-1), (I-136) + (h-1), (I-136) + (h-2).
- [0182] (I-137) + (II-1), (I-137) + (II-9), (I-137) + (III-1), (I-137) + (IV-1), (I-137) + (IV-2), (I-137) + (IV-4), (I-137) + (b-1), (I-137) + (b-4), (I-137) + (b-5), (I-137) + (b-7), (I-137) + (b-10), (I-137) + (b-11), (I-137) + (b-12), (I-137) + (b-14), (I-137) + (S3-1), (I-137) + (h-1), (I-137) + (h-2).
- [0183] (I-138) + (II-1), (I-138) + (II-9), (I-138) + (III-1), (I-138) + (IV-1), (I-138) + (IV-2), (I-138) + (IV-4), (I-138) + (b-1), (I-138) + (b-4), (I-138) + (b-5), (I-138) + (b-7), (I-138) + (b-10), (I-138) + (b-11), (I-138) + (b-12), (I-138) + (b-14), (I-138) + (S3-1), (I-138) + (h-1), (I-138) + (h-2).
- [0184] (I-139) + (II-1), (I-139) + (II-9), (I-139) + (III-1), (I-139) + (IV-1), (I-139) + (IV-2), (I-139) + (IV-4), (I-139) + (b-1), (I-139) + (b-4), (I-139) + (b-5), (I-139) + (b-7), (I-139) + (b-10), (I-139) + (b-11), (I-139) + (b-12), (I-139) + (b-14), (I-139) + (S3-1), (I-139) + (h-1), (I-139) + (h-2).
- [0185] (I-140) + (II-1), (I-140) + (II-9), (I-140) + (III-1), (I-140) + (IV-1), (I-140) + (IV-2), (I-140) + (IV-4), (I-140) + (b-1), (I-140) + (b-4), (I-140) + (b-5), (I-140) + (b-7), (I-140) + (b-10), (I-140) + (b-11), (I-140) + (b-12), (I-140) + (b-14), (I-140) + (S3-1), (I-140) + (h-1), (I-140) + (h-2).
- [0186] (I-141) + (II-1), (I-141) + (II-9), (I-141) + (III-1), (I-141) + (IV-1), (I-141) + (IV-2), (I-141) + (IV-4), (I-141) + (b-1), (I-141) + (b-4), (I-141) + (b-5), (I-141) + (b-7), (I-141) + (b-10), (I-141) + (b-11), (I-141) + (b-12), (I-141) + (b-14), (I-141) + (S3-1), (I-141) + (h-1), (I-141) + (h-2).
- [0187] (I-142) + (II-1), (I-142) + (II-9), (I-142) + (III-1), (I-142) + (IV-1), (I-142) + (IV-2), (I-142) + (IV-4), (I-142) + (b-1), (I-142) + (b-4), (I-142) + (b-5), (I-142) + (b-7), (I-142) + (b-10), (I-142) + (b-11), (I-142) + (b-12), (I-142) + (b-14), (I-142) + (S3-1), (I-142) + (h-1), (I-142) + (h-2).
- [0188] (I-143) + (II-1), (I-143) + (II-9), (I-143) + (III-1), (I-143) + (IV-1), (I-143) + (IV-2), (I-143) + (IV-4), (I-143) + (b-1), (I-143) + (b-4), (I-143) + (b-5), (I-143) + (b-7), (I-143) + (b-10), (I-143) + (b-11), (I-143) + (b-12), (I-143) + (b-14), (I-143) + (S3-1), (I-143) + (h-1), (I-143) + (h-2).
- [0189] (I-144) + (II-1), (I-144) + (II-9), (I-144) + (III-1), (I-144) + (IV-1), (I-144) + (IV-2), (I-144) + (IV-4), (I-144) + (b-1), (I-144) + (b-4), (I-144) + (b-5), (I-144) + (b-7), (I-144) + (b-10), (I-144) + (b-11), (I-144) + (b-12), (I-144) + (b-14), (I-144) + (S3-1), (I-144) + (h-1), (I-144) + (h-2).
- [0190] (I-145) + (II-1), (I-145) + (II-9), (I-145) + (III-1), (I-145) + (IV-1), (I-145) + (IV-2), (I-145) + (IV-4), (I-145) + (b-1), (I-145) + (b-4), (I-145) + (b-5), (I-145) + (b-7), (I-145) + (b-10), (I-145) + (b-11), (I-145) + (b-12), (I-145) + (b-14), (I-145) + (S3-1), (I-145) + (h-1), (I-145) + (h-2).

Os antídotos são adequados à redução de efeitos fitotóxicos que podem surgir em plantas de cultura por utilização de herbicidas (A) sem prejudicar de forma substancial a eficácia destes herbicidas contra plantas

daninhas. Por este motivo, o campo de aplicação de herbicidas comuns pode ser muito consideravelmente alargado por ex. em culturas em que a aplicação dos herbicidas não é possível ou é apenas possível de forma limitada.

As quantidades a aplicar necessárias dos antídotos podem oscilar dentro de largas fronteiras dependendo da indicação e do princípio activo utilizado e encontra-se em regra na gama de 0,001 a 5 kg, preferencialmente 0,005 a 2,5 kg de princípio activo por cada hectare.

Os princípios activos herbicidas (A) e os antídotos (B) podem ser aplicados em conjunto (por ex. como formulação pronta ou num processo de mistura de tanque) ou um após o outra na ordem desejada por ex. através de pulverização, rega e injeção ou através da dispersão de granulados. A proporção em peso entre herbicida (A): antídotos (B) pode variar dentro de largas fronteiras e situa-se preferencialmente na gama de 1:10000 até 10000:1, em particular de 1:1000 até 1000:1. As quantidades óptimas respectivas de herbicida e antídoto dependem do tipo do herbicida utilizado e do antídoto utilizado, assim como do tipo e do estado de desenvolvimento do componente da planta a tratar e podem ser calculadas de caso para caso, através de pré-experiências simples e rotineiras.

Os antídotos (B) contidos na combinação herbicida-antídoto de acordo com a invenção podem de acordo com as suas propriedades serem utilizados no pré-tratamento das sementes das plantas de cultura (por ex. para a desinfecção das sementes), ou antes da sementeira serem introduzidos em sulcos das sementes ou conjuntamente com o herbicida antes ou depois da emergência das plantas. O tratamento antes da emergência inclui tanto o tratamento da superfície de cultura (incluindo eventualmente a água existente na superfície de cultura, por ex. nas aplicações em arroz) antes da sementeira, assim como o tratamento da

superfície semeada, mas ainda sem crescimento. É preferida a aplicação conjunta com o herbicida. Para isso as misturas de tanque ou as formulações prontas podem ser utilizadas.

Numa concretização preferida, o produto da colheita (por ex. grãos, sementes ou órgãos de propagação vegetativa como bolbos ou partes de rebentos com botões) ou estacas são pré-tratados com os antídotos (B), eventualmente com outros princípios activos agroquímicos. Para o pré-tratamento do produto da colheita os princípios activos podem ser levados ao produto de colheita por ex. por desinfecção ou os princípios activos e o produto de colheita podem ser adicionados à água ou outros solventes, e os princípios activos por ex. podem ser assimilados por acumulação ou por difusão em processos de imersão ou através de inchamento ou pré-germinação. Para o pré-tratamento de estacas, as plantas jovens por ex. podem ser colocadas em contacto com os antídotos por ex. através de pulverização, imersão ou rega, eventualmente em combinação com outros princípios activos agroquímicos e finalmente plantadas e eventualmente posteriormente tratados com os herbicidas (A).

O tratamento do produto da colheita ou das estacas pode ser efectuado com os antídoto (B) isoladamente ou conjuntamente com outros princípios activos agroquímicos - como herbicidas, em particular com os herbicidas (A), fungicidas, insecticidas, ou agentes para fortalecer as plantas, estrume, ou para acelerar os acontecimentos de inchamento e germinação. Os antídotos podem então após a aplicação de pré-tratamento serem de seguida novamente aplicados antes, depois ou em conjunto com os herbicidas (A). Através do pré-tratamento do produto da colheita ou das estacas pode ser conseguida um efeito melhorado a longo prazo dos antídotos.

É ainda objectivo da presente invenção um processo para o combate de plantas indesejáveis em plantas de cultura que é caracterizado por os componentes (A) e (B) da combinação de acordo com a invenção herbicida-antídoto serem aplicados em conjunto, ou separadamente às plantas (por ex. plantas prejudiciais como ervas daninhas monocotiledóneas ou dicotiledóneas, ou plantas de cultura indesejáveis), aos produtos de colheita (por ex. grãos, sementes, ou órgãos de propagação vegetativos como bolbos ou partes de rebentos com botões) ou às superfícies sobre as quais as plantas crescem (por ex. as superfícies de cultura). Neste caso, um ou vários antídotos (B) podem ser aplicados antes depois ou simultaneamente com o(s) herbicida(s) (A) às plantas aos produtos da colheita ou nas superfícies sobre as quais as plantas crescem (por exemplo campos de cultura). Numa concretização preferida os antídotos (B) são utilizados para o tratamento dos produtos de colheita.

Por plantas indesejáveis entende-se todas as plantas que crescem em lugares em que são indesejáveis. Estas podem ser plantas nocivas (por ex. ervas daninhas monocotiledóneas ou dicotiledóneas ou plantas de cultura indesejáveis), por ex. também aquelas que são resistentes contra determinados princípios activos herbicidas como glifosato, atrazina, glufosinato ou herbicidas imidazolinonas.

Ervas daninhas monocotiledóneas descendentes por ex. das espécies *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorgo*, *Agropyrum*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*. Ervas daninhas dicotiledóneas descendentes por ex. das espécies *Sinapis*, *Lepidium*,

Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum, Euphorbia.

É preferido nos processos de acordo com a invenção uma quantidade eficaz dos componentes (A) e (B) para o combate de plantas daninhas aplicada em plantas de cultura, por exemplo em culturas agrícolas economicamente significativas por ex. como cereais (por ex. trigo, cevada, centeio, aveia), culturas agrícolas monocotiledóneas, arroz, milho, milho painço, ou culturas agrícolas dicotiledóneas como beterraba açucareira, girassóis e leguminosas por ex. das espécies Glycine (por ex. Glycine max. como Glycine max não transgênicas (por ex. espécies convencionais como espécies STS) ou Glycine max transgênicas (por ex. RR-soja ou LL-soja) ou os seus cruzamentos), Phaseolus, Pisum, Vicia e Arachis, ou culturas de legumes de diferentes grupos botânicos como batatas, alhos, cenouras, tomates, cebolas, assim como culturas permanentes e plantações como fruta de caroço e de pevide, fruta de bagos, vinho, Hevea, bananas, beterraba açucareira, café, chá, citrinos, plantações de nozes, relvados, culturas de palmeiras e culturas florestais.

É também objectivo da invenção a utilização das combinações herbicidas-antídotos de acordo com a invenção para o combate do crescimento de plantas indesejáveis, preferencialmente em plantas de cultura.

As combinações de acordo com a invenção herbicida-antídoto podem ser preparadas de acordo com processos conhecidos por ex. como formulações de misturas dos componentes isolados, eventualmente com outros princípios

activos, aditivos e/ou excipientes de formulação habituais que então são aplicadas de forma habitual, através de diluição com água, ou como as chamadas misturas de tanque através de diluição conjunta das formulações separadas ou formulações com os componentes individuais parcialmente separados. É igualmente possível a aplicação desfasada no tempo (aplicação dividida) dos componentes formulados separados ou dos componentes isolados parcialmente separados. É também possível a aplicação dos componentes individuais ou das combinações herbicidas-antídotos em várias porções (aplicação sequencial), por ex. após aplicações na pré-emergência seguida de aplicações de pós-emergência ou após aplicações na pós-emergência precoce seguidas de aplicações na pós-emergência média, ou tardia. É aqui preferida a aplicação conjunta ou temporalmente próxima dos princípios activos das respectivas combinações.

A combinação herbicida-antídoto de acordo com a invenção pode também ser utilizada para desenvolver plantas geneticamente modificadas. As plantas transgénicas distinguem-se em regra, através de propriedades especialmente vantajosas, por exemplo, através de resistências em relação a determinados pesticidas, resistências em relação a doenças de plantas ou patogéneos de doenças de plantas como determinados insectos ou microrganismos como fungos bactérias ou vírus. Outras propriedades especiais dizem respeito por ex. ao produto de colheita por ex. do ponto de vista da quantidade, qualidade, capacidade de armazenagem, composição e constituintes especiais. Assim são conhecidas plantas transgénicas com um teor em amido mais elevado ou uma qualidade alterada dos amidos ou aquelas com uma outra composição dos ácidos gordos ou composição dos aminoácidos do produto da colheita.

É preferida a aplicação das combinações de acordo com a invenção em culturas transgénicas de plantas úteis e ornamentais economicamente significativas, por ex. de cereais (por ex. trigo, cevada, centeio, aveia), milho painço, arroz, mandioca e milho, ou outras culturas de beterraba açucareira, algodão, soja, colza, batatas, tomates, ervilhas e outras culturas de legumes.

Na aplicação de combinações de acordo com a invenção em culturas transgénicas surgem muitas vezes para além dos efeitos observados noutras culturas em relação a plantas nocivas, efeitos que são específicos para a aplicação nas respectivas culturas transgénicas, por exemplo um espectro de ervas daninhas especial ou alargado que tem de ser combatido, quantidades alteradas para aplicação que podem ser utilizadas, preferencialmente uma boa capacidade de combinação com os herbicidas, à qual a cultura transgénica é resistente, assim como a influência no crescimento e tolerabilidade das plantas transgénicas

É também por isso objectivo da invenção a utilização do herbicida de acordo com a invenção para o combate a plantas nocivas em plantas de cultura transgénicas ou plantas de cultura que apresentam tolerância adquirida por selecção.

Os herbicidas (A) e os antídotos (B) podem conjuntamente ou separadamente ser aplicados nas formulações habituais por ex. numa aplicação por pulverização, rega, aspersão e desinfecção de sementes na forma de soluções emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, granulados, aerossóis, materiais naturais e sintéticos impregnados com princípios activos encapsulamento em materiais poliméricos. As formulações podem conter os excipientes e aditivos habituais.

Estas formulações são preparadas de forma conhecida, por ex. através da mistura de princípios activos com

diluentes, também em solventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou materiais de suporte sólidos, eventualmente com utilização de agentes tensioactivos, também emulsionantes e/ou dispersantes e/ou agentes criadores de espumas.

No caso da utilização de água como diluente podem por ex. também ser utilizados solventes orgânicos como agentes auxiliares de dissolução. Como solventes líquidos são considerados essencialmente: compostos aromáticos como xileno, tolueno, alquilnaftalina, compostos clorados aromáticos ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, como clorobenzeno, cloroetileno, ou diclorometano, hidrocarbonetos alifáticos, como ciclohexano ou parafinas, por ex. fracções de petróleo, óleos minerais e vegetais, álcoois como butanol ou glicol, assim como os seus éteres e ésteres, cetonas, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ou ciclohexanona, solventes fortemente polares como dimetilformamida, ou dimetilsulfóxido, assim como água.

Como materiais de suporte sólidos são considerados: por ex. sais de amónio e farinhas minerais naturais, como caolinos, argilas, talco, gesso, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou terras de diatomáceas e farinhas minerais sintéticas como ácidos silícicos altamente dispersos, óxido de alumínio e silicatos; como suportes sólidos para granulados são considerados por ex. minerais partidos e fraccionados naturais como calcite, mármore, pedra pomes, sepiolite, dolomite, assim como granulados sintéticos de farinhas inorgânicas e orgânicas, assim como granulados de materiais orgânicos como serradura, cascas de coco maçarocas do milho e caules de tabaco; como agentes emulsionantes e/ou criadores de espuma são considerados por ex. emulsionantes não iónicos e aniónicos, como polióxidos de etileno-ésteres de ácidos gordos, polióxidos de etileno-

álcoois gordos-éteres, por ex. éter alquilarílicopoliglicólico, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo assim como hidrolisados de albumina; como agentes dispersantes são considerados: por ex. licores residuais de lenhinas sulfito e metilcelulose.

Podem ser utilizados nas formulações agentes adesivos como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos na forma de pós, de grãos ou formadores de latex, como goma arábica, álcool polivinílico, acetato polivinílico, assim como fosfolípidos naturais como as cefalinas e lecitinas e fosfolípidos sintéticos. Outros aditivos podem ser óleos minerais e vegetais.

Podem ser utilizados corantes como pigmentos inorgânicos, por ex. óxido de ferro, óxido de titânio, azul de cianeto de ferro e corantes orgânicos como alizarina corantes azo e de metalocianinas e traços de nutrientes como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdénio e zinco. As formulações contêm em geral entre 0,1 e 95% em peso de princípio activo, preferencialmente entre 0,5 e 90% peso.

Os herbicidas (A) e os antídotos (B) podem ser utilizados como tais, ou nas suas formulações também em misturas com outros princípio activos agroquímicos como herbicidas conhecidos para o combate de crescimento de plantas indesejáveis, por ex. para o combate de ervas daninhas ou para o combate de plantas de cultura indesejáveis, em que por ex. são possíveis formulações prontas ou misturas de tanque.

Também são possíveis misturas com outros princípios activos conhecidos como fungicidas, insecticidas, acaricidas, mematicidas, antídotos, agentes protectores contra a ingestão por pássaros, nutrientes de plantas e agentes para melhorar a estrutura do solo, igualmente com

os aditivos habituais dos pesticidas e excipientes de formulação.

Os herbicidas (A) e os antídotos (B) podem ser aplicados como tal, na forma das suas formulações ou formas de aplicação preparadas por nova diluição, como soluções prontas a usar, suspensões, emulsões, pós, pastas e granulados. A aplicação é efectuada da forma habitual, por ex. através de rega, aspersão, pulverização, dispersão.

Os princípios activos podem ser aplicados sobre as plantas, partes de plantas, sementes ou sobre a superfície de cultura (solo agrícola), preferencialmente sobre as sementes ou sobre as plantas verdes e partes de plantas e eventualmente adicionalmente nas superfícies agrícolas. Uma possibilidade de aplicação é a aplicação conjunta dos princípios activos na forma de misturas de tanque, em que as formulações concentradas óptimas dos princípios activos isolados são misturadas em conjunto no tanque com água e o caldo para pulverização é aplicado.

Uma formulação conjunta da combinação de acordo com a invenção do princípio activo (A) e (B) possui a vantagem de ser mais facilmente aplicável, porque as quantidades dos componentes já podem ser colocados na proporção óptima de uns em relação aos outros. Além disso, os agentes auxiliares da formulação podem ser determinados consecutivamente de forma óptima.

Como parceiro da combinação para a combinação de acordo com a invenção herbicida-antídoto em formulações misturadas ou em misturas de tanque podem ser utilizados por exemplo princípios activos agroquímicos conhecidos como herbicidas, fungicidas ou insecticidas como são por exemplo descritos em Weed Research 26, 441-445 (1986), ou "The Pesticide Manual" 13ª edição, The British Crop Protection Council, 2003, e a literatura aí citada. Como herbicidas conhecidos da literatura que podem ser combinados com as

misturas de acordo com a invenção, são por exemplo de referir os princípios activos seguintes (Nota: os compostos são designados ou através do "common name" de acordo com a International Organization for Standardization (ISO), ou através do nome químico, eventualmente conjuntamente com um número de código habitual e abrangem sempre formas de aplicação comuns como ácidos, sais, ésteres e isómeros como estereoisómeros e isómeros ópticos. Neste caso é referida uma forma e em parte também várias formas de aplicação):

2,4-D, Acetochlor, Acifluorfen, Acifluorfen-sódio, Aclonifen, Alachlor, Alloxydim, Alloxydim-sódio, Ametryn, Amicarbazone, Amidosulfuron, Aminopyralid, Amitrole, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin-etil, Benfuresate, Bensulfuron-metil, Bentazone, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Bifenox, Bilanafos, Bispyribac-sódio, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil, Butenachlor, Butralin, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Carbetamide, Carfentrazone-etil, Chlomethoxyfen, Chloridazon, Chlorimuron-etil, Chlornitrofen, Chlorotoluron, Chlorsulfuron, Cinidon-etil, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop-propargyl, Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Cloransulam-metil, Cumyluron, Cyanazine, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop-butyl, Desmedipham, Dicamba, Dischlobenil, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop-metil, Diclosulam, Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dikegulac-sódio, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethetryn, Dimethenamid, Triazifalm, Diquatdibromide, Dithiopyr, Diuron, Dymron, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron-metil, Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop-etil, Fenoxaprop-P-etil, Fentrazamide, Flamprop-M-isopropil, Flamprop-M-metil, Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop, Fluazifop-butyl,

Fluazifop-butil, Fluazolate, Flucarbazone-sódio, Flucetosulfuron, Fuchloralin, Flufenacet, Flufenpyr, Flumetsulam, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen-etil, Flupoxam, Flupyr-sulfuron-metil-sódio, Fluridone, Fluroxypyr, Fluroxypyr-butoxypropyl, Fluroxypyr-meptyl, Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet-metil, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate, Glufosinate-amónio, Glyphosate, Halosulfuron-metil, Haloxyfop, haloxyfop-etóxietyl, Haloxyfop-metil, Haloxyfop-P-metil, Hexazinone, Imazamethbenz-metil, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Indanofan, Iodosulfuron-metil-sódio, Ioxynil, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Ketospiradox, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mesosulfuron-metil, Mesotrione, Metamifop, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methyldymron, Metobromuron, Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron-metil, Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, ácido pelargónico, Pendimethalin, Pendralin, Penoxsulam, Pentoxazone, Pethoxamid, Phenmedipham, Picloram, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron-metil, Profluazol, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizaafop, Propisochlor, Propoxycarbazone-sódio, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraclonil, Pyraflufen-etil, Pyrazolate, Pyrazosulfuron-etil, Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridafol, Pyridate, Pyriftalid, Pyriminobac-metil, Pyriothiobac-sódio, Quinclorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop-etil, Quizalofop-P-etil, Quizalofop-P-tefuryl, Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, S-Metolachlor, Sulcotrione, Sulfentrazone,

Sulfometuronmetil, Sulfosate, Sulfosulfuron, tebuthiuron, Tepraloxymid, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiazopyr, Thifensulfuron-metil, Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron-metil, Triclopyr, Tridiphane, Trifloxysulfuron, Trifluralin, Triflusulfuron-metil e Tritosulfuron.

Para serem aplicadas as presentes formulações na forma habitual comercial podem ser eventualmente diluídas da forma usual, por ex. com água. Preparações na forma de pós, granulados para o solo ou para dispersar, assim como soluções pulverizáveis antes da aplicação já não são habitualmente diluídas com outros materiais inertes.

Exemplos Biológicos

1. Efeitos das ervas daninhas na pré-emergência

Sementes ou partes de rizomas de ervas daninhas monocotiledóneas ou dicotiledóneas foram colocados em recipientes de cartão em terra arenosa, argilosa e cobertos com terra. Os princípios activos (A) e (B) formulados na forma de pós molháveis ou concentrados de emulsões foram aplicados como suspensões aquosas ou emulsões com uma quantidade de água calculada de 600 a 800 l/ha em diferentes dosagens sobre a superfície da terra de recobrimento.

Após tratamento os recipientes foram colocados na estufa e mantidos em boas condições de crescimento para as ervas daninhas. A avaliação óptica das plantas, ou dos danos na emergência foi efectuada após a emergência das plantas teste após um período experimental de 3 a 4 semanas em comparação com as plantas de controlo não tratadas. Como os resultados mostram, as combinações herbicidas-antídotos testadas indicam boa eficácia herbicida antes da emergência

contra um largo espectro de ervas daninhas. A título de exemplo as combinações herbicidas-antídotos dos compostos N° I-1, I-3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 e outros compostos da tabela I com o antídoto Dimron (b-14), Fenclorim (b-11), Cumyluron (b-4), isoxadifen-etil (II-9), Mefenpyr-dietil (II-1), Cloquintocet-mexyl (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, Dietholato (b-7), Disulfoton (b-5), anidrido do ácido 1,8-naftálico (b-1), Fluxofenim (b-10), Dichlormid (IV-1), Benoxacor (IV-2), Flurazole (b-12) e R-29148 (IV-4) possuem um efeito herbicida muito bom contra plantas daninhas como *Sinapis alba*, *Chrysanthemum segetum*, *Avena sativa*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus* e *Panicum miliaceum* em processos antes da emergência para uma quantidade aplicada de 100 g e menos de herbicida (A) por hectare.

2. Efeitos das ervas daninhas na pós-emergência

Sementes ou partes de rizomas de ervas daninhas monocotiledóneas e dicotiledóneas foram colocados em recipientes de plástico em terra arenosa, argilosa e cobertos com terra e foram cultivados em estufas com boas condições de crescimento. Três semanas após a sementeira as plantas teste foram tratadas na fase de três folhas. Os compostos de acordo com a invenção formulados como concentrados de formulações foram pulverizados em diferentes dosagens com uma quantidade de água calculada de 600 a 800 l/ha sobre as partes verdes das plantas. Após cerca de 3 a 4 semanas de tempo de permanência das plantas teste na estufa em condições ótimas de crescimento o efeito dos preparados foi avaliado visualmente em comparação com os controlos não tratados. As composições de

acordo com a invenção apresentam também na pós-emergência uma boa eficácia herbicida contra um largo espectro de ervas daninhas economicamente importantes. Por exemplo, as combinações de herbicidas-antídotos de compostos N° I-1, I-3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 e outros compostos da Tabela 1 com os antídotos Dymron (b-14), Fenclorim (b-11), Cumyluron (b-4), Isoxadifen-etil (II-9), Mefenpyr-dietil (II-1), Cloquintocet-mexyl (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, Dietolato (b-7), Disulfoton (b-5), anidrido do ácido 1,8-Naftálico (b-1), Fluxofenim (b-10), Dichlormid (IV-1), Benoxacor (IV-2), Flurazole (b-12) e R-29148 (IV-4) possuem um bom efeito herbicida contra plantas nocivas como *Sinapis alba*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Chrysanthemum segetum*, *Setaria viridis*, *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Panicum miliaceum* e *Avena sativa* em processos de pós-emergência para uma quantidade aplicada de 100 g e menos do que um herbicida (A) por hectare.

3. Tolerabilidade das plantas de cultura

Noutras experiências foram colocadas na estufa um grande número de sementes de plantas de cultura em solo argiloso arenoso e cobertas com terra. Uma parte dos recipientes foi imediatamente tratado como descrito na secção 1, as restantes foram colocadas na estufa até as plantas terem desenvolvido duas a três folhas verdadeiras e depois pulverizadas em diferentes dosagens com as combinações herbicidas-antídotos de acordo com a invenção como descrito na secção 2. Quatro até cinco semanas após aplicação e tempo de permanência na estufa foi verificado através de uma avaliação visual que as combinações testadas herbicidas-antídotos, por exemplo dos compostos N° I-1, I-

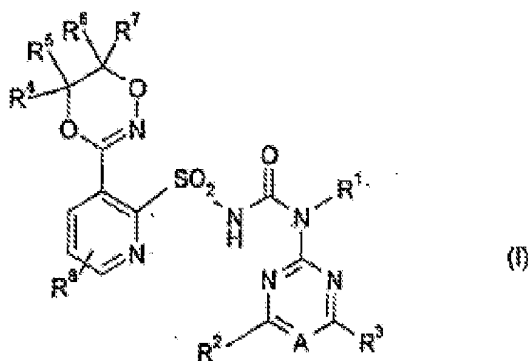
3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 e outros compostos da tabela I com os antídotos Dymron (b-14), Fenclorim (b-11), Cumyluron (b-4), Isoxadifen-etilo (II-9), Mefenpyr-dietilo (II-1), Cloquintocet-mexyl (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, dietolato (b-7), Disulfoton (b-5), anidrido do ácido 1,8-naftálico (b-1) Fluxofenim (b-10), Dichlormid (IV-1), Benoxacor (IV-2), Flurazole (B-12) e R-29148 (IV-4) deixam sem danos culturas de plantas como algodão, colza, beterraba açucareira, assim como culturas de gramíneas como cevada, trigo, centeio, milho painço, milho, ou arroz em processos de pré e pós-emergência. A título de exemplo culturas de milho por aplicação de uma combinação de cerca de 30 g/ha de compostos (I-9) com 100 g de isoxadifen-etil (II-9) não são danificadas.

Lisboa, 11 de Novembro de 2009.

Reivindicações

1. Combinação herbicida-antídoto contendo

(A) um ou vários compostos de fórmula (I) ou os seus sais



em que

A representa azoto ou um grupo CR^{11} ,

em que

R^{11} representa hidrogénio, alquilo, halogéneo e haloalquilo,

R^1 representa hidrogénio ou um resíduo opcionalmente substituído do grupo constituído por alquilo, alcóxido, alcóxilalquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo e arilo,

R^2 representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino respectivamente com 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente substituídos por halogéneo.

R^3 representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino respectivamente

com 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente substituídos por halogéneo.

R⁴-R⁷ representam independentemente um do outro hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente opcionalmente substituídos por halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono,

R⁸ representa hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxi-carbonilo, alquilaminocarbonilo respectivamente opcionalmente substituídos por halogéneo com 1 até 3 átomos de carbono,

em que nos resíduos anteriormente mencionados os grupos alquilo e alquilenos podem possuir de 1 a 6 átomos de C, os grupos alquênico e alquínico podem possuir de 2 a 6 átomos de carbono, os grupos cicloalquilo podem possuir de 3 a 6 átomos de C e os grupos arilo podem possuir de 6 a 10 átomos de carbono; e

(B) um ou vários antídotos seleccionados a partir do grupo constituído por: Dymron (b-14), Fenclorim (b-11), Cumyluron (b-4), Isoxadifen-etil (II-9), Mefenpyr-dietil (II-1), Cloquintocet-mexyl (III-1), 4-Ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metóxi-benzoil)benzenosulfonamida (S3-1), 1-[4-(N-2-Metóxi-benzoil-sulfamoil)fenil]-3-metilureia (h-1), 1-[4-(N-2-Metóxi-benzoil-sulfamoil)fenil]-3,3-dimetilureia (h-2), 1-[4-(N-4,5-Dimetilbenzoil-sulfamoil)fenil]-3-metilureia (h-3), Dietolato (b-7), Disulfoton (b-5), anidrido do ácido 1,8-naftálico (b-1), Fluxofenim (b-10), Dichlormid (IV-1), Benoxacor (IV-2), Flurazole (b-12), R-29148 (IV-4).

2. Combinação de herbicida-antídoto de acordo com a reivindicação 1 contendo adicionalmente um ou vários princípios activos e/ou aditivos habituais na protecção de plantas e auxiliares de formulação.

3. Processo para o combate de plantas indesejáveis, preferencialmente em culturas de plantas, em que os componentes (A) e (B) da combinação herbicida-antídoto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2 são aplicadas em conjunto ou separadamente, preferencialmente sobre as plantas, sementes, ou sobre as superfícies sobre as quais as plantas crescem.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por as plantas de cultura terem a sua origem em culturas agrícolas, de legumes, culturas permanentes ou plantações.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado por as culturas de plantas serem transgénicas ou terem adquirido tolerância por selecção.

6. Utilização de uma combinação herbicida-antídoto definida de acordo com uma ou várias reivindicações 1 a 2 para o combate de plantas nocivas, preferencialmente em culturas de plantas.

Lisboa, 11 de Novembro de 2009.

Resumo

"Combinação herbicida-antídoto"

Combinação herbicida-antídoto contém (A) um ou vários compostos de fórmula (I), ou os seus sais, e (B) um ou vários antídotos. Na fórmula (I), A representa azoto ou um grupo CR^{11} , R^{11} designa hidrogénio, alquilo, halogéneo e haloalquilo; R^1 representa hidrogénio ou um resíduo opcionalmente substituído a partir de séries compostas por alquilo, alcóxi, alcóxialquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo e arilo; R^2 representa hidrogénio, halogéneo ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino eventualmente substituídos com halogéneo possuindo 1 a 6 átomos de carbono; R^3 representa hidrogénio, halogéneo, ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilamino, ou dialquilamino eventualmente substituídos com halogéneo possuindo de 1 a 6 átomos de carbono; R^4-R^7 representam independentemente hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato, ou alquilo, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquilaminocarbonilo eventualmente substituídos com halogéneo possuindo 1-3 átomos de carbono; e R^8 representa hidrogénio, halogéneo, ciano, tiocianato ou alquilo, alcóxido, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquilaminocarbonilo opcionalmente substituídos com halogéneo possuindo 1-3 átomos de carbono. Nos resíduos acima mencionados cada um dos grupos alquilo e alquilenos podem ter 1-6 átomos de C, cada um dos grupos alquenilo e alquinilo podem ter 2-6 átomos de C, cada um dos grupos

