



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0316430-6 B1**

**(22) Data do Depósito: 20/11/2003**

**(45) Data de Concessão: 27/02/2018**



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO SINÉRGICA HERBICIDA BINÁRIA E MÉTODO PARA CONTROLAR CRESCIMENTO VEGETAL INDESEJADO EM SAFRAS DE PLANTAS ÚTEIS

**(51) Int.Cl.:** A01N 43/54

**(30) Prioridade Unionista:** 06/06/2003 CH 1001/03, 21/11/2002 CH 1957/02

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

**(72) Inventor(es):** GEORG RÜDIGER KOTZIAN

## **"COMPOSIÇÃO SINÉRGICA HERBICIDA BINÁRIA E MÉTODO PARA CONTROLAR CRESCIMENTO VEGETAL INDESEJADO EM SAFRAS DE PLANTAS ÚTEIS"**

[001] A presente invenção refere-se a uma nova composição sinérgica herbicida compreendendo uma combinação de ingredientes ativos herbicidas para o controle seletivo de ervas-daninhas em safras de plantas úteis, por exemplo, em safras de arroz.

[002] A invenção refere-se também a um método para controlar ervas daninhas em safras de plantas úteis e ao uso da nova composição para este propósito.

[003] Os compostos mesotriona (500), benzobiclon (70), benzofenap (71), piraflufen-etila (662), beflubutamid (57), cafenstrol (108), dimetametrin (253), clomeprop (160), prometrin (641), simetrin (699), sulfossulfuron (714), S-metolaclor (530), alaclor (16), fomesafen (391), halosafen (registro substituído no. 1156), lactofen (473), oxifluorfen (589), fluazolato (355), cinidon-etila (152), flumiclorac-pentila (367), flumioxazin (368), azafenidin (43), pentoxazona (602), bispiribac-sódio (82), piritiobac-sódio (678), piriminobac-metila (676), clodinafop-propargila (156), fenoxaprop (registro substituído nº 1104), cihalofop-butila (191), quizalofop (686), cletodim (155), setoxidim (694), benoxacor (65), fenclorim (325), diclormid (225), mefempir-dietila (492), clometoxifen (registro substituído nº 903), piribenzoxim (668), pretilaclor (632), quinclorac (681), pirazolinato (663), molinato (542), tiobencarb (756) e mefenacet (491), e sais agronomicamente aceitáveis dos mesmos, apresentam ação herbicida, conforme é definido, por exemplo, no The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000, sob os números de inscrição indicados entre parênteses.

[004] Piraclonila (1-(3-cloro-4,5,6,7-tetraidropirazolo[1,5-a]piridin-2-ila)-5-(metila-2-propinila-amino)-1H-pirazol-4-carbonitrila, registrado como RN 158353-15-2 no CAS (Chemical Abstracts)), é conhecido da WO 94/08999. A ação herbicida deste composto também é descrita neste relatório.

[005] Isoxaclortol ([4-cloro-2-(metilsulfonila)fenila](5-ciclopropila-4-iso-xazolila)metanona, registrado como RN 141112-06-03 no CAS (Chemical Abstracts)), e sua ação herbicida são conhecidos da EP 470 856.

[006] Profluazol (1-cloro-*N*-[2-cloro-4-fluoro-[5(6*S*,7*aR*)-6-fluorotetraidro-1,3-dioxo-1*H*-pirrolo[1,2-*c*]imidazol-2-(3*H*)-ila-fenila]metanossulfonamida, registrado como RN 190314-43-3 no CAS (Chemical Abstracts)), é conhecido da WO 97/15576. A ação herbicida deste composto também é descrita neste relatório.

[007] Benzfendizona (metila 2-[2-[[4-[3,6-diidro-3-metila-2,6-dioxo-4-(trifluorometila)-1(2*H*)-pirimidinila]fenóxi]metila]-5-etilfenóxi]propanoato, RN 158755-95-4 no CAS (Chemical Abstracts)), e sua ação herbicida são conhecidos da WO 97/08953.

[008] Trifloxissulfuron e sua ação herbicida são conhecidos, por exemplo, da WO 00/52006.

[009] O composto *N*-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-*n*-propila)piridina-3-sulfonamida e sua ação herbicida são conhecidos da WO 02/30921.

[0010] O composto éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9*H*-pirazolo[1,2-*d*][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico e sua ação herbicida são conhecidos do US-A-6 410 480.

[0011] A ação herbicida do metamifop (RN 256412-89-2) é conhecida, por exemplo, da WO 00/05956.

[0012] Piriftalid, registrado como RN 135186-78-6 no CAS (Chemical Abstracts), é conhecido da WO 91/05781. A ação herbicida deste composto também é descrita na mesma.

[0013] Flufempir-etila (ácido [2-cloro-4-fluoro-5-[5-metila-6-oxo-4-(trifluorometila)-1(6*H*)-piridazinila]-fenóxi]acético, RN 188490-07-5, e seu éster etílico RN 188489-07-8 no no CAS (Chemical Abstracts)). A ação herbicida deste composto também é descrita no mesmo.

[0014] Surpreendentemente, foi visto agora que uma combinação de quantidades variáveis de piribenzoxim com no mínimo um ingrediente ativo da listagem acima apresenta uma ação sinérgica que é capaz de controlar a maioria das ervas daninhas, tanto pré-emergência quanto pós-emergência, que ocorrem especialmente em safras de plantas úteis, sem prejudicar apreciavelmente as plantas úteis.

[0015] Portanto é proposta de acordo com a presente invenção uma nova composição sinérgica para o controle seletivo de ervas daninhas a qual compreende como ingrediente ativo uma mistura de

a) piribenzoxim e

b) uma quantidade sinérgicamente eficaz de no mínimo um composto selecionado entre os compostos do grupo mesotriona, benzobicyclon, benzofenap, piraflufen-etila, beflubutamid, cafenstrol, dimetametrin, clomeprop, prometrin, simetrin, trifloxissulfuron, sulfossulfuron, N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]-oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, e sais agronomicamente aceitáveis dos mesmos. É extremamente surpreendente que combinações destes ingredientes ativos excedam o efeito aditivo sobre as ervas daninhas a serem controladas que se espera a princípio e deste modo ampliar a faixa de ação de ambos os ingrediente ativos especialmente a dois respeito: primeiramente, os índices de aplicação dos composto individuais são reduzidos enquanto é mantido um bom nível de ação e, em segundo lugar, a composição de acordo com a invenção obtém um alto nível de controle de ervas daninhas também nos casos onde as substâncias individuais, nos baixos índices de faixa de aplicação, se tornaram inúteis do ponto de vista agrônomo. O resultado é uma considerável ampliação do espectro de ervas daninhas e um aumento

adicional da seletividade a respeito das safras de plantas úteis, conforme é necessário e desejável no caso de uma overdose não intencional de ingrediente ativo. A composição de acordo com a invenção, enquanto retém excelente controle de ervas daninhas em safras de plantas úteis, também permite maior flexibilidade em safras seguintes.

[0016] A composição de acordo com a invenção pode ser usada contra um grande número de ervas daninhas agronomicamente importantes, tais como *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Bromus*, *Apera*, *Alopecurus*, *Matricaria*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* e *Veronica*. A composição de acordo com a invenção é adequada para todos os métodos de aplicação usados convencionalmente na agricultura, por exemplo, aplicação pré-emergência, aplicação pós-emergência e desbastamento de sementes. A composição de acordo com a invenção é adequada para controlar ervas daninhas no arroz. "Safras de plantas úteis" deve ser entendido como significando também as que se tornaram tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas em consequência dos métodos convencionais de reprodução ou de métodos de engenharia genética.

[0017] A composição de acordo com a invenção compreende os ingredientes ativos mencionados em qualquer proporção de mistura, mas geralmente tem um excesso de um componente sobre o outro. Proporções de mistura preferenciais dos ingredientes ativos são a partir de 100 : 1 até 1 : 100 e de 50 : 1 até 1 : 50.

[0018] Composições que foram consideradas especialmente eficazes são as combinações piribenzoxim e mesotriona, piribenzoxim e benzobiclon, piribenzoxim e benzofenap, piribenzoxim e piraflufen-etila, piribenzoxim e beflubutamid, piribenzoxim e cafenstrol, piribenzoxim e dimetametrin, piribenzoxim e clomeprop, piribenzoxim e prometrin, piribenzoxim e simetrin, piribenzoxim e trifloxissulfuron, piribenzoxim e alaclor, piribenzoxim e

metamifop, piribenzoxim e éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetilapropiônico, piribenzoxim e isoxaclortol, piribenzoxim e clometoxifen, piribenzoxim e fomesafen, piribenzoxim e halosafen, piribenzoxim e lactofen, piribenzoxim e oxifluorfen, piribenzoxim e fluazolato, piribenzoxim e benzfendizona, piribenzoxim e cinidon-etila, piribenzoxim e flumiclorac-pentila, piribenzoxim e flumioxazin, piribenzoxim e azafenidin, piribenzoxim e pentoxazona, piribenzoxim e profluazol, piribenzoxim e flufempir-etila, piribenzoxim e piraclonila, piribenzoxim e piriftalid, piribenzoxim e bispiribac-sódio, piribenzoxim e piritiobac-sódio, piribenzoxim e piriminobac-sódio, piribenzoxim e quinclorac, piribenzoxim e pirazolinato, piribenzoxim e molinato, piribenzoxim e tiobencarb, piribenzoxim e mefenacet, piribenzoxim e mesotriona e trifloxissulfuron, piribenzoxim e benzobiciclón e trifloxissulfuron, piribenzoxim e benzofenap e trifloxissulfuron, piribenzoxim e piraflufen-etila e trifloxissulfuron, piribenzoxim e beflubutamid e trifloxissulfuron, piribenzoxim e cafenstrol e trifloxissulfuron, piribenzoxim e dimetametrin e trifloxissulfuron, piribenzoxim e clomeprop e trifloxissulfuron, piribenzoxim e prometrin e trifloxissulfuron, piribenzoxim e simetrin e trifloxissulfuron, piribenzoxim e mesotriona e metsulfuron, piribenzoxim e mesotriona e sulfossulfuron, piribenzoxim e benzobiciclón e sulfossulfuron, piribenzoxim e benzofenap e sulfossulfuron, piribenzoxim e piraflufen-etila e sulfossulfuron, piribenzoxim e beflubutamid e sulfossulfuron, piribenzoxim e cafenstrol e sulfossulfuron, piribenzoxim e dimetametrin e sulfossulfuron, piribenzoxim e clomeprop e sulfossulfuron, piribenzoxim e prometrin e sulfossulfuron, piribenzoxim e simetrin e sulfossulfuron, piribenzoxim e trifloxissulfuron e sulfossulfuron, piribenzoxim e mesotriona e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e benzobiciclón e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e benzofenap e N-[(4,6-

dimetoxipirimidin-2-ila)amino-carbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e piraflufen-etila e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e beflubutamid e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e cafenstrol e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e dimetametrin e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e clomeprop e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e prometrin e N-[(4,6-dimetóxi-pirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamide, piribenzoxim e simetrin e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, piribenzoxim e triflóxi-sulfuron e N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida.

[0019] Composições que foram consideradas muito especialmente eficazes são as combinações piribenzoxim e pretilaclor, piribenzoxim e S-metolaclor, e piribenzoxim e clodinafop.

[0020] O índice de aplicação pode variar dentro de amplos limites e depende da natureza do solo, do método de aplicação (pré- ou pós-emergência; desbastamento de sementes; aplicação à leira de sementes; sem aplicação na terra cultivada, e etc.), da planta da safra, da erva daninha a ser controlada, das condições climáticas predominantes, e de outros fatores governados pelo método de aplicação, do tempo de aplicação e da safra alvo. A mistura de ingredientes ativos de acordo com a invenção pode ser aplicado de modo geral em um índice de a partir de 0,001 até 1,5 kg da mistura de ingredientes ativos por hectare.

[0021] As misturas de acordo com a invenção podem ser usadas sob forma não modificada, isto é, conforme obtidas em síntese. Preferencialmente, no entanto, as misturas são formuladas na maneira usual, junto com os adjuvantes usados convencionalmente na tecnologia de formulação, tais como solventes, veículos sólidos ou tensoativos, por exemplo, em concentradas emulsificáveis, soluções diretamente pulverizáveis ou diluíveis, pós umedecíveis, pós solúveis, pós, grânulos ou microcápsulas, conforme é descrito na WO 97/34483, às páginas 9 a 13. Conforme com a natureza das composições, os métodos de aplicação, tais como, pulverização, atomização, polvilhamento, umedecimento, espalhamento ou derramamento, são escolhidos de acordo com os objetivos pretendidos e as circunstâncias predominantes. As formulações, isto é, as composições, preparações ou produtos compreendendo as misturas de acordo com a invenção, e também, caso apropriado, um ou mais adjuvantes de formulações sólidas ou líquidas, são preparados em uma maneira conhecida per se, por exemplo, misturando intimamente e/ou moendo os ingredientes ativos com os adjuvantes da formulação, por exemplo, solventes ou veículos sólidos. Além disso, compostos ativos na superfície (tensoativos) também podem ser usados na preparação das formulações.

[0022] Exemplos de solventes e veículos sólidos são dados, por exemplo, em WO 97/34485, à página 6. Dependendo da natureza do ingrediente ativo a ser formulado, compostos tensoativos adequados são tensoativos não-iônicos, catiônicos e/ou aniônicos e misturas de tensoativo tendo boas propriedades emulsificante, dispersante e umectante. Exemplos de tensoativos aniônicos, não-iônicos e catiônicos adequados são listados, por exemplo, em WO 97/34485, às páginas 7 e 8. Também adequados para a preparação das composições herbicidas de acordo com a invenção são os tensoativos usados convencionalmente na tecnologia de formulações, os quais são descritos, entre outros, em "McCUTCHEON'S Detergents e Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl

Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981 e M. e J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980 - 81.

[0023] As formulações herbicidas geralmente contêm a partir de 0,1 até 99 % em peso, especialmente a partir de 0,1 até 95 % em peso, de mistura de ingredientes ativos, a partir de 1 até 99,9 % em peso de um adjuvante de formulação sólida ou líquida, e a partir de 0 até 25 % em peso, especialmente a partir de 0,1 até 25 % em peso, de um tensoativo.

[0024] Apesar dos produtos comerciais preferenciais serem geralmente concentrados, o usuário final normalmente empregará formulações diluídas. As composições também podem compreender ingredientes adicionais, tais como, estabilizantes, por exemplo, óleos vegetais ou óleos vegetais epoxidados (óleo de coco epoxidado, óleo de colza ou óleo de soja), anti-espuma, por exemplo, óleo de silicone, conservantes, reguladores da viscosidade, ligantes, agentes de pegajosidade, e também fertilizantes ou outros ingredientes ativos. As formulações preferenciais têm especialmente as seguintes composições:

(% = percentagem em peso)

Concentrados emulsificáveis:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 1 até 90 %, preferencialmente a partir de 5 até 20 %
agente tensoativo:	a partir de 1 até 30 %, preferencialmente a partir de 10 até 20 %
veículo líquido:	a partir de 5 até 94 %, preferencialmente a partir de 70 até 85 %

Pós:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,1 até 10 %, preferencialmente a partir de 0,1 até 5 %
veículo sólido:	a partir de 99,9 até 90 %,

	preferencialmente a partir de 99,9 até 99 %
--	---

Concentrados de suspensão:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 5 até 75 %, preferencialmente a partir de 10 até 50 %
água:	a partir de 94 até 24 %, preferencialmente a partir de 88 até 30 %
agente tensoativo:	a partir de 1 até 40 %, preferencialmente a partir de 2 até 30 %

Pós umedecíveis:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,5 até 90 %, preferencialmente a partir de 1 até 80 %
agente tensoativo:	a partir de 0,5 até 20 %, preferencialmente a partir de 1 até 15 %
veículo sólido:	a partir de 5 até 95 %, preferencialmente a partir de 15 até 90 %

Grânulos:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,1 até 30 %, preferencialmente a partir de 0,1 até 15 %
veículo sólido:	a partir de 99,5 até 70 %, preferencialmente a partir de 97 até 85 %

[0025] Os Exemplos que se seguem ilustram adicionalmente a invenção. Eles não limitam a invenção.

<u>F1. Concentrados Emulsificáveis</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter poliglicólico de óleo de rícino (36 moles de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
éter poliglicólico de octilfenol (7 a 8 moles de	-	4 %	-	2 %

óxido de etileno)				
cicloexanona	-	-	10 %	20 %
mistura de hidrocarbonetos C <sub>9</sub> – C <sub>12</sub> aromáticos	85 %	78 %	55 %	16 %

[0026] Podem ser preparadas emulsões de qualquer concentração desejada a partir de semelhantes concentrados por meio de diluição com água.

<u>F2. Soluções</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metóxi-3-(3-metóxi-propóxi)-propano		20 %	20 %	-
polietileno glicol (peso em mol 400)	20 %	10 %	-	-
N-metila-2-pirrolidona	-	-	30 %	10 %
mistura de hidrocarbonetos C <sub>9</sub> – C <sub>12</sub> aromáticos	75 %	60 %	-	-

[0027] As soluções são adequadas para aplicação sob a forma de microgotas.

<u>F3. Pós umedecíveis</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	25 %	50 %	80 %
lignossulfonato de sódio	4 %	-	3 %	-
laurila sulfato de sódio	2 %	3 %	-	4 %
diisobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6 %	5 %	6 %
éter poliglicólico de octilfenol (7 a 8 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
ácido silícico altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caulim	88 %	62 %	35 %	-

[0028] O ingrediente ativo é completamente misturado com os adjuvantes e a mistura é completamente moída em um moinho adequado, proporcionando pós umedecíveis os quais podem ser diluídos com água para dar suspensões de qualquer concentração desejada.

<u>F4. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	5 %	15 %
ácido silícico altamente disperso	0,9 %	2 %	2 %
material de veículo inorgânico (diâmetro de 0,1 - 1 mm) por exemplo, CaCO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub>	99,0 %	93 %	83 %

[0029] O ingrediente ativo é dissolvido em cloreto de metileno, a

solução é pulverizada sobre o veículo, e o solvente é em seguida evaporado a vácuo.

<u>F5. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	5 %	15 %
polietileno glicol (peso em mol 200)	1,0 %	2 %	3 %
ácido silícico altamente disperso	0,9 %	1 %	2 %
material de veículo inorgânico (diâmetro de 0,1 - 1 mm) por exemplo, CaCO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub>	98,0 %	92 %	80 %

[0030] O ingrediente ativo muito bem moído é aplicado uniformemente, dentro de um misturador, ao material de veículo umedecido com polietileno glicol, produzindo grânulos revestidos não poeirentos.

<u>F6. Grânulos Extrusores</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	3 %	5 %	15 %
lignossulfonato de sódio	1,5 %	2 %	3 %	4 %
carboximetilcelulose	1,4 %	2 %	2 %	2 %
caulim	97,0 %	93 %	90 %	79 %

[0031] O ingrediente ativo é misturado com os adjuvantes, e a mistura é moída, umedecida com água, extrusada e em seguida seca em uma corrente de ar.

<u>F7. Pós</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	1 %	5 %
talco	39,9 %	49 %	35 %
caulim	60,0 %	50 %	60 %

[0032] São obtidos pós prontos para uso misturando o ingrediente ativo com os veículos e moendo a mistura em um moinho adequado.

<u>F8. Concentrados de suspensão</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	3 %	10 %	25 %	50 %
etileno glicol	5 %	5 %	5 %	5 %
éter poliglicólico de nonilfenol (15 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
lignossulfonato de sódio	3 %	3 %	4 %	5 %
carboximetilcelulose	1 %	1 %	1 %	1 %
solução aquosa de formaldeído a 37 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %

<u>F8. Concentrados de suspensão</u>	a)	b)	c)	d)
emulsão de óleo de silicone	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %
água	87 %	79 %	62 %	38 %

[0033] Os ingredientes ativos muito bem moídos são intimamente misturados com os adjuvantes, dando um concentrado de suspensão a partir do qual podem ser obtidas suspensões em qualquer concentração desejada por meio de diluição com água.

[0034] Frequentemente é mais prático formular os ingredientes ativos das misturas de acordo com a invenção separadamente e em seguida, logo antes da aplicação, trazê-los juntos no aplicador na proporção de mistura desejada sob a forma de uma "mistura de tanque" em água.

Exemplos Biológicos:

Exemplo B1: Teste pré-emergência:

[0035] As plantas de teste são semeadas em vasos sob condições de estufa. É usada uma terra padrão como substrato de cultivo. Em um estágio pré-emergência, os herbicidas, tanto sozinhos como em mistura, são aplicados na superfície do solo. Os índices de aplicação dependem das concentrações ótimas determinadas sob condições de campo ou condições de estufa. Os testes são avaliados depois de 2 a 4 semanas (100 % de ação = a planta está completamente morta; 0 % de ação = nenhuma ação fitotóxica). As misturas usadas neste teste apresentam bons resultados.

Exemplo B2: Teste pós-emergência:

[0036] Existe um efeito sinérgico sempre que a ação da combinação de ingrediente ativos de piribenzoxim e um ou mais herbicidas selecionados entre os compostos mesotriona, benzobiclon, benzofenap, piraflufen-etila, beflubutamid, cafenstrol, dimetametrin, clomeprop, prometrin, simetrin, trifluoxissulfuron, sulfossulfuron, N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-

fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]-oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet é maior do que a soma das ações dos ingrediente ativos aplicados separadamente.

[0037] A ação herbicida a ser esperada  $We$  para uma dada combinação de dois herbicidas pode ser calculada como se segue (ver COLBY, S. R., "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations", Weed 15, pages 20-22, 1967):

$$We = X + [Y \cdot (100 - X)/100]$$

em que:

X = percentagem da ação herbicida no tratamento com piribenzoxim em um índice de aplicação de p kg por hectare, comparado com o controle não-tratado (= 0 %).

Y = percentagem da ação herbicida no tratamento com um composto selecionado entre os compostos mesotriona, benzobicyclon, benzofenap, piraflufen-etila, beflubutamid, cafenstrol, dimetametrin, clomeprop, prometrin, simetrin, trifluoxissulfuron, sulfossulfuron, N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ila)aminocarbonila]-2-(2-fluoro-1-metóxi-acetóxi-n-propila)piridina-3-sulfonamida, S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]-oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet em um índice de aplicação de q kg por hectare, comparado com o controle não-tratado.

[0038] Os testes de campo são realizados em terra saturada com água permanecendo sob cerca de 5 cm de água (condições saturadas). Em um

estágio pós-emergência (estágio de 2 a 3 folhas), os herbicidas, tanto sozinhos quanto em mistura, são aplicados nas plantas de teste sob condições de terra saturada com água usando um retrospecto. Os índices de aplicação dependem das concentrações ótimas determinadas sob condições de campo. Os testes são avaliados depois de 30 a 50 dias (100 % de ação = a planta está completamente morta; 0 % de ação = nenhuma ação fitotóxica). As misturas usadas neste teste mostram bons resultados.

Tabela B1: Ação herbicida pós-emergência da composição de acordo com a invenção compreendendo piribenzoxim e pretilaclor em 49 dias depois da aplicação (49 DAA):

	Índice de aplicação (g/ha)	% de lesão para <i>Leptochloa chinensis</i>	Valor esperado de acordo com Colby
Piribenzoxim	40	50	-
Pretilaclor	350	35	-
Piribenzoxim + pretilaclor	40 + 350	80	67,5

[0039] A planta de teste (*Leptochloa chinensis*) de acordo com a Tabela B1 é muito disseminada no Sudeste da Ásia e é muito difícil de controlar. A ação herbicida da maioria dos produtos conhecidos é geralmente inadequada. Os produtos existentes estão associados com restrições a respeito do tempo de aplicação e seletividade em plantas úteis. A mistura de piribenzoxim e pretilaclor é por conseguinte um novo meio de controlar com segurança e de modo eficaz esta gramínea.

Tabela B2: Ação herbicida pós-emergência da composição de acordo com a invenção compreendendo piribenzoxim e clodinafop em 35 dias depois da aplicação (35 DAA):

	Índice de aplicação (g/ha)	% de lesão para ( <i>Echinochloa crus-galli</i> - <i>Leptochloa chinensis</i> )	Valor esperado de acordo com Colby
Piribenzoxim	30	40	-

	Índice de aplicação (g/ha)	% de lesão para (Echinochloa crus-galli - Leptochloa chinensis)	Valor esperado de acordo com Colby
Clodinafop	12,5	25	-
Clodinafop	15	25	-
Clodinafop	20	40	-
Piribenzoxim + clodinafop	30 + 12,5	83	55
Piribenzoxim + clodinafop	30 + 15	85	55
Piribenzoxim + clodinafop	30 + 20	90	64

[0040] A combinação de piribenzoxim e clodinafop permite que *Leptochloa chinensis* e uma série de outras gramíneas e ervas daninhas, por exemplo, *Echinochloa crus-galli*, sejam controlados em uma aplicação. A planta de teste *Leptochloa chinensis* é muito difundida no Sudeste da Ásia e representa um difícil problema no controle de ervas daninhas no cultivo de arroz. A composição de acordo com a invenção aumenta a seleção de herbicidas para o controle de *Leptochloa*.

[0041] De acordo com a invenção por conseguinte é proposta também uma composição seletivamente herbicida compreendendo uma mistura de

a) uma quantidade, eficaz para sinergia herbicida, de piribenzoxim, opcionalmente um ou mais compostos selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d]-[1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetilapropiônico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, e

b) uma quantidade, eficaz para antagonismo herbicida, de um composto selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila, excluindo as misturas de piribenzoxim e fenoxaprop e fenclorim, piribenzoxim e fenoxaprop e diclormid, piribenzoxim e fenoxaprop e mefempir-dietila, piribenzoxim e cihalofop e fenclorim, piribenzoxim e cihalofop e diclormid, piribenzoxim e cihalofop e mefempir-dietila, piribenzoxim e quizalofop e fenclorim, piribenzoxim e quizalofop e diclormid, piribenzoxim e quizalofop e mefempir-dietila, piribenzoxim e cletodim e fenclorim, piribenzoxim e cletodim e diclormid, piribenzoxim e cletodim e mefempir-dietila, piribenzoxim e setoxidim e fenclorim, piribenzoxim e setoxidim e diclormid, e piribenzoxim e setoxidim e mefempir-dietila.

[0042] A invenção se refere também a um método para o controle seletivo de ervas daninhas em safras de plantas úteis, o qual compreende tratar as plantas úteis, sementes ou mudas das mesmas, ou a área de cultivo das mesmas, com uma quantidade eficaz como herbicida de piribenzoxim, opcionalmente um ou mais herbicidas selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetilapropiônico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinate, tiobencarb e mefenacet, e uma quantidade, eficaz para antagonismo herbicida, de um agente de defesa (*safener*) selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila, excluindo as misturas de piribenzoxim e fenoxaprop e fenclorim, piribenzoxim e fenoxaprop e diclormid, piribenzoxim e fenoxaprop e mefempir-dietila, piribenzoxim e cihalofop e fenclorim, piribenzoxim e cihalofop e diclormid, piribenzoxim e cihalofop e mefempir-dietila, piribenzoxim e quizalofop e fenclorim, piribenzoxim e quizalofop

e diclormid, piribenzoxim e quizalofop e mefempir-dietila, piribenzoxim e cletodim e fenclorim, piribenzoxim e cletodim e diclormid, piribenzoxim e cletodim e mefempir-dietila, piribenzoxim e setoxidim e fenclorim, piribenzoxim e setoxidim e diclormid, e piribenzoxim e setoxidim e mefempir-dietila.

[0043] As plantas de safras que podem ser protegidas pelos agentes de defesa benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila contra o efeito prejudicial dos herbicidas mencionados acima são consideradas especialmente cereais, algodão, soja, beterraba, cana-de-açúcar, safras de plantação, colza, milho e arroz, muito especialmente arroz. Safras devem ser entendidas como incluindo as que se tornaram tolerantes aos herbicidas ou às classes de herbicidas por meio de métodos convencionais de reprodução ou engenharia genética. Exemplos de semelhantes safras são variedades de milho resistentes a glifosato ou glufosinato disponíveis comercialmente sob os nomes comerciais RoundupReady® e LibertyLink®.

[0044] Safras devem ser entendidas também como incluindo as que se tornaram resistentes a insetos nocivos por meio de métodos de engenharia genética, por exemplo, milho Bt (resistente à broca do milho europeu), algodão Bt (resistente à broca do casulo do algodão) e também batatas Bt (resistente ao besouro-da-batata). Exemplos de milho Bt são os milhos híbridos Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). A toxina Bt é uma proteína que é formada naturalmente por bactérias do solo *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas, ou plantas transgênicas capazes de sintetizar as toxinas referidas, são descritas em EP-A-0 451 878, EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656 e EP-A-0 427 529.

[0045] As ervas daninhas a serem controladas podem ser ou ervas daninhas monocotiledôneas ou dicotiledôneas tais como, por exemplo, Stellaria, Agrostis, Digitaria, Avena, Apera, Brachiaria, Phalaris, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Panicum, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Sorghum bicolor, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea,

Chrysanthemum, Galium, Viola e Veronica.

[0046] As composições que foram consideradas como sendo muito especialmente eficazes são as combinações piribenzoxim e S-metolaclor e fenclorim, piribenzoxim e S-metolaclor e benoxacor, piribenzoxim e S-metolaclor e diclormid, piribenzoxim e S-metolaclor e mefempir-dietila, piribenzoxim e alaclor e fenclorim, piribenzoxim e alaclor e benoxacor, piribenzoxim e alaclor e diclormid, piribenzoxim e alaclor e mefempir-dietila, piribenzoxim e metamifop e fenclorim, piribenzoxim e metamifop e benoxacor, piribenzoxim e metamifop e diclormid, piribenzoxim e metamifop e mefempir-dietila, piribenzoxim e éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico e fenclorim, piribenzoxim e éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico e benoxacor, piribenzoxim e éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxa-diazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico e diclormid, piribenzoxim e éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico e mefempir-dietila, piribenzoxim e isoxaclortol e fenclorim, piribenzoxim e isoxaclortol e benoxacor, piribenzoxim e isoxaclortol e diclormid, piribenzoxim e isoxaclortol e mefempir-dietila, piribenzoxim e clometoxifen e fenclorim, piribenzoxim e clometoxifen e benoxacor, piribenzoxim e clometoxifen e diclormid, piribenzoxim e clometoxifen e mefempir-dietila, piribenzoxim e fomesafen e fenclorim, piribenzoxim e fomesafen e benoxacor, piribenzoxim e fomesafen e diclormid, piribenzoxim e fomesafen e mefempir-dietila, piribenzoxim e halosafen e fenclorim, piribenzoxim e halosafen e benoxacor, piribenzoxim e halosafen e diclormid, piribenzoxim e halosafen e mefempir-dietila, piribenzoxim e lactofen e fenclorim, piribenzoxim e lactofen e benoxacor, piribenzoxim e lactofen e diclormid, piribenzoxim e lactofen e mefempir-dietila, piribenzoxim e oxifluorfen e fenclorim, piribenzoxim e oxifluorfen e benoxacor,

piribenzoxim e oxifluorfen e diclormid, piribenzoxim e oxifluorfen e mefempir-dietila, piribenzoxim e fluazolato e fenclorim, piribenzoxim e fluazolato e benoxacor, piribenzoxim e fluazolato e diclormid, piribenzoxim e fluazolato e mefempir-dietila, piribenzoxim e benzfendizona e fenclorim, piribenzoxim e benzfendizona e benoxacor, piribenzoxim e benzfendizona e diclormid, piribenzoxim e benzfendizona e mefempir-dietila, piribenzoxim e cinidon-etila e fenclorim, piribenzoxim e cinidon-etila e benoxacor, piribenzoxim e cinidon-etila e diclormid, piribenzoxim e cinidon-etila e mefempir-dietila, piribenzoxim e flumiclorac-pentila e fenclorim, piribenzoxim e flumiclorac-pentila e benoxacor, piribenzoxim e flumiclorac-pentila e diclormid, piribenzoxim e flumiclorac-pentila e mefempir-dietila, piribenzoxim e flumioxazin e fenclorim, piribenzoxim e flumioxazin e benoxacor, piribenzoxim e flumioxazin e diclormid, piribenzoxim e flumioxazin e mefempir-dietila, piribenzoxim e azafenidin e fenclorim, piribenzoxim e azafenidin e benoxacor, piribenzoxim e azafenidin e diclormid, piribenzoxim e azafenidin e mefempir-dietila, piribenzoxim e pentoxazona e fenclorim, piribenzoxim e pentoxazona e benoxacor, piribenzoxim e pentoxazona e diclormid, piribenzoxim e pentoxazona e mefempir-dietila, piribenzoxim e profluazol e fenclorim, piribenzoxim e profluazol e benoxacor, piribenzoxim e profluazol e diclormid, piribenzoxim e profluazol e mefempir-dietila, piribenzoxim e flufenpir-etila e fenclorim, piribenzoxim e flufenpir-etila e benoxacor, piribenzoxim e flufenpir-etila e diclormid, piribenzoxim e flufenpir-etila e mefempir-dietila, piribenzoxim e piraclonila e fenclorim, piribenzoxim e piraclonila e benoxacor, piribenzoxim e pyraclonit e diclormid, piribenzoxim e piraclonila e mefempir-dietila, piribenzoxim e piriftalid e fenclorim, piribenzoxim e piriftalid e benoxacor, piribenzoxim e piriftalid e diclormid, piribenzoxim e piriftalid e mefempir-dietila, piribenzoxim e bispiribac-sódio e fenclorim, piribenzoxim e bispiribac-sódio e benoxacor, piribenzoxim e bispiribac-sódio e diclormid, piribenzoxim e bispiribac-sódio e mefempir-dietila, piribenzoxim e piritiobac-sódio e fenclorim, piribenzoxim e piritiobac-sódio e benoxacor, piribenzoxim e

piritiobac-sódio e diclormid, piribenzoxim e piritiobac-sódio e mefempir-dietila, piribenzoxim e piriminobac-sódio e fenclorim, piribenzoxim e piriminobac-sódio e benoxacor, piribenzoxim e piriminobac-sódio e diclormid, piribenzoxim e piriminobac-sódio e mefempir-dietila, piribenzoxim e pretilaclor e fenclorim, piribenzoxim e pretilaclor e benoxacor, piribenzoxim e pretilaclor e diclormid, piribenzoxim e pretilaclor e mefempir-dietila, piribenzoxim e clodinafop e fenclorim, piribenzoxim e clodinafop e benoxacor, piribenzoxim e clodinafop e diclormid, piribenzoxim e clodinafop e mefempir-dietila, piribenzoxim e quinclorac e fenclorim, piribenzoxim e quinclorac e benoxacor, piribenzoxim e quinclorac e diclormid, piribenzoxim e quinclorac e mefempir-dietila, piribenzoxim e pirazolinato e fenclorim, piribenzoxim e pirazolinato e benoxacor, piribenzoxim e pirazolinato e diclormid, piribenzoxim e pirazolinato e mefempir-dietila, piribenzoxim e molinato e fenclorim, piribenzoxim e molinato e benoxacor, piribenzoxim e molinato e diclormid, piribenzoxim e molinato e mefempir-dietila, piribenzoxim e tiobencarb e fenclorim, piribenzoxim e tiobencarb e benoxacor, piribenzoxim e tiobencarb e diclormid, piribenzoxim e tiobencarb e mefempir-dietila, piribenzoxim e mefenacet e fenclorim, piribenzoxim e mefenacet e benoxacor, piribenzoxim e mefenacet e diclormid, piribenzoxim e mefenacet e mefempir-dietila, piribenzoxim e fenoxaprop e benoxacor, piribenzoxim e cihalofop e benoxacor, piribenzoxim e quizalofop e benoxacor, piribenzoxim e cletodim e benoxacor, piribenzoxim e setoxidim e benoxacor, piribenzoxim e fenclorim, piribenzoxim e benoxacor, piribenzoxim e diclormid, e piribenzoxim e mefempir-dietila.

[0047] Áreas de cultivo são áreas de terra nas quais as plantas da safra já estão crescendo ou nas quais foi semeado o material de semente das plantas desta safra, e também terra na qual se pretende cultivar esta safra de plantas.

[0048] Um agente de defesa selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila pode, dependendo do uso

pretendido, ser usado para pré-tratar o material de semente da planta da safra (desbastamento da semente ou das mudas) ou pode ser incorporado no solo antes ou depois da semeadura. No entanto, também pode ser aplicado, sozinho ou junto com o herbicida, depois da emergência das plantas. O tratamento das plantas ou do material de sementes com o agente de defesa portanto, em princípio, pode ser realizado de modo independente do momento no qual o herbicida é aplicado. O tratamento das plantas, no entanto, também pode ser realizado aplicando o herbicida e o agente de defesa simultaneamente (por exemplo, sob a forma de uma mistura de tanque). O índice de aplicação do agente de defesa em relação ao herbicida depende em grande parte do método de aplicação. No caso de tratamento de campo, o qual é realizado ou usando uma mistura de tanque compreendendo uma combinação de agente de defesa e herbicida ou por meio de aplicação isolada de agente de defesa e herbicida, a proporção de herbicidas para agente de defesa é geralmente de a partir de 100 : 1 até 1 : 10, preferencialmente de a partir de 20 : 1 até 1 : 1. No caso de tratamento de campo, é geralmente aplicado a partir de 0,001 até 1,0 kg de agente de defesa por hectare, preferencialmente a partir de 0,001 até 0,25 kg de agente de defesa por hectare.

[0049] Os índices de aplicação da mistura de ingredientes ativos são geralmente de a partir de 0,001 até 5 kg/ha, mas preferencialmente de a partir de 0,005 até 0,5 kg/ha.

[0050] As composições de acordo com a invenção são adequadas para todos os métodos de aplicação usados convencionalmente na agricultura, por exemplo, aplicação pré-emergência, aplicação pós-emergência e desbastamento das sementes.

[0051] No caso de desbastamento das sementes, são aplicados geralmente a partir de 0,001 até 10 g de agente de defesa por kg de semente, preferencialmente a partir de 0,05 até 2 g de agente de defesa por kg de semente. Se o agente de defesa for aplicado em forma líquida, por impregnação

das sementes, logo antes da semeadura, é vantajoso usar soluções de agente de defesa contendo o ingrediente ativo em uma concentração de a partir de 1 até 10 000 ppm, especialmente a partir de 100 até 1000 ppm.

[0052] Para aplicação, os agentes de defesa selecionados entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila ou combinações destes agentes de defesa com piribenzoxim e, opcionalmente, um ou mais herbicidas selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet são vantajosamente processados junto com os adjuvantes habituais na tecnologia de formulação em formulações, por exemplo, em concentrados emulsificáveis, pastas revestíveis, soluções diretamente pulverizáveis ou diluíveis, emulsões diluídas, pós umedecíveis, pós solúveis, pós, grânulos ou microcápsulas.

[0053] As formulações referidas são descritas, por exemplo, às páginas 9 a 13 de WO 97/34485. As formulações são preparadas na maneira conhecida, por exemplo, misturando intimamente e/ou moendo os ingredientes ativos com adjuvantes de formulações líquidas ou sólidas, tais como, por exemplo, solventes ou veículos sólidos. Também é possível adicionalmente usar compostos ativos na superfície (tensoativos) na preparação das formulações. São mencionados solventes e veículos sólidos adequados para este fim, por exemplo, à página 6 de WO 97/34485.

[0054] Dependendo da natureza do ingrediente ativo a ser formulado, compostos tensoativos adequados são tensoativos não-iônicos,

catiônicos e /ou aniônicos e misturas de tensoativos tendo boas propriedades emulsificantes, dispersantes e umectantes. Exemplos de tensoativos aniônicos, não-iônicos e catiônicos adequados são listados, por exemplo, em WO 97/34485, às páginas 7 e 8. Também adequados para a preparação das composições herbicidas de acordo com a invenção são os tensoativos usados convencionalmente na tecnologia de formulações, os quais são descritos, entre outros, em "McCutcheon's Detergents e Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981 e M. e J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980 - 81.

[0055] As formulações herbicidas geralmente contêm a partir de 0,1 até 99 % em peso, especialmente a partir de 0,1 até 95 % em peso, de mistura de ingredientes ativos compreendendo piribenzoxim, opcionalmente um ou mais compostos selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, e um composto selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila, a partir de 1 até 99,9 % em peso de um adjuvante da formulação sólido ou líquido, e a partir de 0 até 25 % em peso, especialmente a partir de 0,1 até 25 % em peso, de um tensoativo. Apesar de concentrados serem geralmente preferenciais como produtos comerciais, o consumidor final normalmente empregará formulações diluídas.

As composições também podem compreender ingredientes adicionais, tais como, estabilizantes, por exemplo, óleos vegetais ou óleos

vegetais epoxidados (óleo de coco epoxidado, óleo de colza ou óleo de soja), antiespumas, por exemplo, óleo de silicone, conservantes, reguladores da viscosidade, ligantes, agentes de pegajosidade, e também fertilizantes ou outros ingredientes ativos. Para o uso de agentes de defesa selecionados entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila ou de composições compreendendo os mesmos para a proteção de plantas de safras contra efeitos nocivos de herbicidas selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetilapropiônico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, são adequados vários métodos e técnicas; os seguintes são exemplos:

i) Desbastamento das sementes

a) Desbastamento das sementes com uma formulação de pó umedecível de ingrediente ativo selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila agitando dentro de um recipiente até a formulação ser distribuída uniformemente sobre a superfície da semente (desbastamento a seco). São usados aproximadamente a partir de 1 até 500 g de ingrediente ativo selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila (a partir de 4 g até 2 kg de pó umedecível) por 100 kg de material de semente.

b) Desbastamento das sementes com um concentrado emulsificável de ingrediente ativo selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila de acordo com o método a) (desbastamento a úmido).

c) Desbastamento por meio de imersão do material das sementes em uma formulação líquida compreendendo a partir de 100 até 1000 ppm de ingrediente ativo selecionado entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila durante a partir de 1 até 72 horas e, caso desejado,

em seguida secando as sementes (desbastamento por imersão).

[0056] O desbastamento do material das sementes ou o tratamento das mudas germinadas são os métodos de aplicação naturalmente preferenciais porque o tratamento com ingrediente ativo é dirigido totalmente para a safra alvo. De modo geral, são usados a partir de 1 até 1000 g de antídoto, preferencialmente a partir de 5 até 250 g de antídoto, por 100 kg de material das sementes, embora, dependendo do método empregado, o qual também permite a adição de outros ingredientes ativos ou micronutrientes, possam ser empregadas quantidades acima ou abaixo dos limites das concentrações especificadas (desbastamento por repetição).

#### ii) Aplicação sob a forma de uma mistura de tanque

[0057] Usa-se uma formulação líquida de uma mistura de antídoto e herbicida (proporção de um para o outro de a partir de 10 : 1 até 1 : 100) , o índice de aplicação de herbicida sendo de a partir de 0,005 até 5,0 kg por hectare. As misturas de tanque referidas são aplicadas antes ou depois da semeadura.

#### iii) Aplicação na leira de sementes

[0058] Os ingredientes ativos benoxacor ou fenclorim são introduzidos na leira aberta de sementes semeadas sob a forma de um concentrado emulsificável, um pó umedecível ou grânulos. Depois da leira de sementes ter sido coberta, o herbicida é aplicado pré-emergência na maneira normal.

#### iv) Liberação controlada do ingrediente ativo

[0059] Os ingredientes ativos benoxacor, fenclorim, diclormid ou mefempir-dietila são aplicados em solução aos veículos minerais granulados ou grânulos polimerizados (uréia-formaldeído) e secos. Caso desejado, pode ser aplicado um revestimento (grânulos revestidos) o qual possibilita que o ingrediente ativo seja liberado em quantidades medidas durante um período de tempo predeterminado. As formulações preferenciais têm especialmente as

composições seguintes (% = percentagem em peso)

Concentrados emulsificáveis:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 1 até 90 %, preferencialmente a partir de 5 até 20 %
agente tensoativo:	a partir de 1 até 30 %, preferencialmente a partir de 10 até 20 %
veículo líquido:	a partir de 5 até 94 %, preferencialmente a partir de 70 até 85 %

Pós:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,1 até 10 %, preferencialmente a partir de 0,1 até 5 %
veículo sólido:	a partir de 99,9 até 90 %, preferencialmente a partir de 99,9 até 99 %

Concentrados de suspensão:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 5 até 75 %, preferencialmente a partir de 10 até 50 %
água:	a partir de 94 até 24 %, preferencialmente a partir de 88 até 30 %
agente tensoativo:	a partir de 1 até 40 %, preferencialmente a partir de 2 até 30 %

Pós umedecíveis:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,5 até 90 %, preferencialmente a partir de 1 até 80 %
agente tensoativo:	a partir de 0,5 até 20 %, preferencialmente a partir de 1 até 15 %
veículo sólido:	a partir de 5 até 95 %, preferencialmente a partir de 15 até 90 %

Grânulos:

mistura de ingredientes ativos:	a partir de 0,1 até 30 %, preferencialmente a partir de 0,1 até 15 %
veículo sólido:	a partir de 99,5 até 70 %, preferencialmente a partir de 97 até 85 %

[0060] Os Exemplos que se seguem ilustram adicionalmente a invenção. Eles não limitam a invenção.

[0061] Exemplos de Formulação para misturas compreendendo o herbicida piribenzoxim, opcionalmente compostos selecionados entre S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]-oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetilpropiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenidin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, e agentes de defesa selecionados entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila (% = percentagem em peso):

<u>F1. Concentrados Emulsificáveis</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	10 %	25 %	50 %
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	6 %	8 %	6 %	8 %
éter poliglicólico de óleo de rícino (36 moles de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %
éter poliglicólico de octilfenol (7 a 8 moles de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %
cicloexanona	-	-	10 %	20 %
mistura de hidrocarbonetos C <sub>9</sub> –C <sub>12</sub> aromáticos	85 %	78 %	55 %	16 %

[0062] Podem ser preparadas emulsões de qualquer concentração desejada a partir de semelhantes concentrados por meio de diluição com água.

<u>F2. Soluções</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	10 %	50 %	90 %
1-metóxi-3-(3-metóxi-propóxi)-propano		20 %	20 %	-
polietileno glicol (peso mol 400)	20 %	10 %	-	-
N-metila-2-pirrolidona	-	-	30 %	10 %
mistura de hidrocarbonetos C <sub>9</sub> – C <sub>12</sub> aromáticos	75 %	60 %	-	-

[0063] As soluções são adequadas para aplicação sob a forma de microgotas.

<u>F3. Pós umedecíveis</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	5 %	25 %	50 %	80 %
lignossulfonato de sódio	4 %	-	3 %	-
laurila sulfato de sódio	2 %	3 %	-	4 %
diisobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6 %	5 %	6 %
éter poliglicólico de octilfenol (7 a 8 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
ácido silícico altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %
caulim	88 %	62 %	35 %	-

[0064] O ingrediente ativo é completamente misturado com os adjuvantes e a mistura é completamente moída em um moinho adequado, proporcionando pós umedecíveis os quais podem ser diluídos com água para dar suspensões de qualquer concentração desejada.

<u>F4. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	5 %	15 %
ácido silícico altamente disperso	0,9 %	2 %	2 %
material de veículo inorgânico (diâmetro de 0,1 - 1 mm) por exemplo, CaCO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub>	99,0 %	93 %	83 %

[0065] O ingrediente ativo é dissolvido em cloreto de metileno, a solução é pulverizada sobre o veículo, e o solvente é em seguida evaporado a vácuo.

<u>F5. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	5 %	15 %
polietileno glicol (peso em mol 200)	1,0 %	2 %	3 %
ácido silícico altamente disperso	0,9 %	1 %	2 %

<u>F5. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
material de veículo inorgânico (diâmetro de 0,1 - 1 mm) por exemplo, CaCO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub>	98,0 %	92 %	80 %

[0066] O ingrediente ativo muito bem moído é aplicado uniformemente, dentro de um misturador, ao material de veículo umedecido com polietileno glicol, produzindo grânulos revestidos não-poeirentos.

<u>F6. Grânulos Extrusores</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	3 %	5 %	15 %
lignossulfonato de sódio	1,5 %	2 %	3 %	4 %
carboximetilcelulose	1,4 %	2 %	2 %	2 %
caulim	97,0 %	93 %	90 %	79 %

O ingrediente ativo é misturado com os adjuvantes, e a mistura é moída, umedecida com água, extrusada e em seguida seca em uma corrente de ar.

<u>F7. Pós</u>	a)	b)	c)
mistura de ingredientes ativos	0,1 %	1 %	5 %
talco	39,9 %	49 %	35 %
caulim	60,0 %	50 %	60 %

[0067] São obtidos pós prontos para uso misturando o ingrediente ativo com os veículos e moendo a mistura em um moinho adequado.

<u>F8. Concentrados de suspensão</u>	a)	b)	c)	d)
mistura de ingredientes ativos	3 %	10 %	25 %	50 %
etileno glicol	5 %	5 %	5 %	5 %
éter poliglicólico de nonilfenol (15 moles de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-
lignossulfonato de sódio	3 %	3 %	4 %	5 %
carboximetilcelulose	1 %	1 %	1 %	1 %
solução aquosa de formaldeído a 37 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
emulsão de óleo de silicone	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %
água	87 %	79 %	62 %	38 %

[0068] Os ingredientes ativos muito bem moídos são intimamente misturados com os adjuvantes, dando um concentrado de suspensão a partir do

qual podem ser obtidas suspensões em qualquer concentração desejada por meio de diluição com água.

[0069] Frequentemente é mais prático formular os ingredientes ativos piribenzoxim e S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenifin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb, mefenacet, e benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila separadamente e em seguida, logo antes da aplicação, trazê-los juntos no aplicador na proporção de mistura desejada sob a forma de uma "mistura de tanque" em água.

[0070] A capacidade dos agentes de defesa selecionados entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila para proteger plantas de colheitas contra a ação fitotóxica de piribenzoxim sozinho e/ou de misturas de piribenzoxim e um ou mais herbicidas selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenifin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet é ilustrado nos seguintes Exemplos.

Exemplos Biológicos:

Exemplo B3: Ação de defesa (*safening*)

[0071] As plantas de teste são cultivados até o estágio de 4 folhas em vasos plásticos sob condições de estufa. Neste estágio piribenzoxim, tanto sozinho quanto em combinação com, e também misturas de piribenzoxim e um ou mais herbicidas junto com as substâncias sendo testadas como agentes de defesa, são aplicados nas plantas de teste. A aplicação é realizada usando uma suspensão aquosa das substâncias de teste preparadas a partir de 25 % de pó umedecível (Exemplo F3, b)) ou a partir de um concentrado da suspensão como no Exemplo F8, usando 500 litros de água por hectare. 3 semanas depois da aplicação, é avaliada a ação fitotóxica dos herbicidas sobre as plantas de colheita, tais como, por exemplo, milho e cereais usando uma escala de percentagens. 100 % significa que a planta de teste está completamente morta; 0 % significa que não há ação fitotóxica. As misturas de acordo com a invenção apresentam boa atividade neste teste.

[0072] Foi encontrado, surpreendentemente, que agentes de defesa específicos (contra-agentes, antídotos) são adequados para mistura com a composição sinérgica de acordo com a invenção. A presente invenção por conseguinte se refere também a uma composição seletivamente herbicida para o controle seletivo de ervas daninhas em plantas úteis, especialmente em safras de arroz, a qual compreende o composto piribenzoxim, opcionalmente um ou mais compostos selecionados entre os compostos S-metolaclor, alaclor, metamifop, éster 8-(2,6-dietila-4-metila-fenila)-9-oxo-1,2,4,5-tetraidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetila-propiónico, isoxaclortol, clometoxifen, fomesafen, halosafen, lactofen, oxifluorfen, fluazolato, benzfendizona, cinidon-etila, flumiclorac-pentila, flumioxazin, azafenifin, pentoxazona, profluazol, flufenpir-etila, piraclonila, piriftalid, bispiribac-sódio, piritiobac-sódio, piriminobac-sódio, clodinafop, fenoxaprop, cihalofop, quizalofop, cletodim, setoxidim, pretilaclor, quinclorac, pirazolinato, molinato, tiobencarb e mefenacet, e uma defesa selecionada entre os compostos benoxacor, fenclorim, diclormid e mefempir-dietila e o qual protege as plantas úteis, mas não as ervas

daninhas, contra a ação fitotóxica do herbicida, e também o uso de uma composição semelhante no controle de ervas daninhas em safras de plantas úteis.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição sinérgica herbicida binária caracterizada pelo fato de que compreende como ingrediente ativo uma mistura de

a) piribenzoxim e

b) uma quantidade sinérgicamente eficaz de clodinafop ou de pretilaclor.

2. Método para controlar crescimento vegetal indesejado em safras de plantas úteis, caracterizado pelo fato de que compreende permitir que uma quantidade eficaz como herbicida de uma composição como definida na reivindicação 1, atue sobre a planta da colheita ou o local da mesma.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a planta da colheita é arroz.