



(11) Número de Publicação: **PT 1538909 E**

(51) Classificação Internacional:  
**A01N 43/80** (2006.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2003.07.22</b>	(73) Titular(es): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT 67056 LUDWIGSHAFEN</b>	<b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2002.07.22 US 397023 P</b>		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.06.15</b>	(72) Inventor(es): MATTHIAS WITSCHEL ELMAR KIBLER WILLIAM B. O'NEAL DAN E. WESTBERG HERVE R. VANTIEGHEM	<b>DE DE US US DE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2007.09.19 117/2007</b>	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	<b>PT</b>

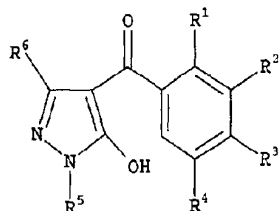
(54) Epígrafe: **MISTURAS HERBICIDAS COM ACÇÃO SINERGÉTICA**

(57) Resumo:

## RESUMO

### "MISTURAS HERBICIDAS COM ACÇÃO SINERGÉTICA"

Mistura herbicida sinérgica, contendo A) pelo menos um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I em que as variáveis têm os seguintes significados: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> são halogénio, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo ou alquilsulfonilo; R<sup>2</sup> é um radical heterocíclico opcionalmente substituído, seleccionado do grupo constituído por: isoxazol-3-il, isoxazol-4-il, isoxazol-5-il, 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, 4,5-di-hidroisoxazol-4-il e 4,5-di-hidroisoxazol-5-il; R<sup>4</sup> é hidrogénio, halogénio ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>5</sup> é alquilo; R<sup>6</sup> é hidrogénio ou alquilo ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente e B) é o composto da fórmula (II) ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente e C) é pelo menos um outro composto herbicida do grupo constituído por inibidores de acetolactato sintase (ALS), inibidores da biossíntese dos lípidos e inibidores da fotossíntese, numa quantidade com efeito sinérgico. Composições que contêm estas misturas, processos para a preparação destas composições e sua utilização para o controlo de plantas indesejadas.

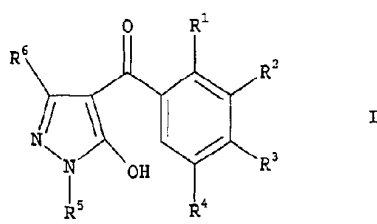


I

**DESCRIÇÃO**  
**"MISTURAS HERBICIDAS COM ACÇÃO SINERGÉTICA"**

A presente invenção refere-se a uma mistura herbicida sinérgica contendo

A) pelo menos um derivado benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I



em que as variáveis têm os seguintes significados:

$R^1, R^3$  são halogénio, alquil- $C_1-C_6$ , haloalquil- $C_1-C_6$ , alcoxi- $C_1-C_6$ , haloalcoxi- $C_1-C_6$ , alquiltio- $C_1-C_6$ , alquilsulfinil- $C_1-C_6$  ou alquilsulfonyl- $C_1-C_6$ ;

$R^2$  é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: isoxazol-3-il, isoxazol-4-il, isoxazol-5-il, 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, 4,5-di-hidroisoxazol-4-il e 4,5-di-hidroisoxazol-5-il, sendo possível que os seis radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogénio, alquil- $C_1-C_4$ , alcoxi- $C_1-C_4$ , haloalquil- $C_1-C_4$ , haloalcoxi- $C_1-C_4$  ou alquiltio- $C_1-C_4$ ;

$R^4$  é hidrogénio, halogénio ou alquil- $C_1-C_6$ ;

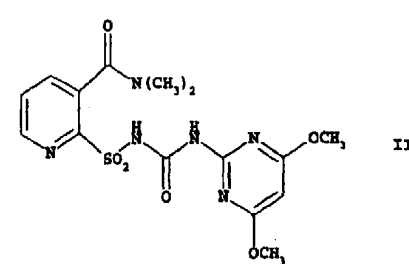
$R^5$  é alquil- $C_1-C_6$ ;

$R^6$  é hidrogénio ou alquil- $C_1-C_6$ ;

ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente;

e

B) composto da formula II



ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente;

e

C) pelo menos um composto herbicida do grupo dos inibidores da fotossíntese C<sub>3</sub>;

numa quantidade com efeito sinérgico.

A presente invenção refere-se ainda a composições herbicidas com uma quantidade com actividade herbicida de uma mistura herbicida sinérgica, tal como anteriormente definido e, pelo menos um veículo líquido e/ou sólido e, facultativamente, pelo menos um surfactante.

Além disso, a presente invenção refere-se a processos para a preparação destas composições e a um método de controlo de vegetação indesejada.

A WO-A 99/65314 apresenta uma mistura herbicida sinérgica contendo pelo menos um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I e uma quantidade com efeito sinérgico de pelo menos um composto herbicida, por exemplo um inibidor da fotossíntese. Estes documentos não apresentam misturas ternárias contendo os compostos da fórmula II.

Em produtos de protecção das culturas, é sempre desejável aumentar a actividade específica de um ingrediente activo e a fiabilidade da acção. É um objectivo

da presente invenção aumentar a efeito e/ou selectividade dos derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I contra plantas prejudiciais indesejadas.

Descobrimos que este objectivo é atingido pelas misturas definidas inicialmente. Descobrimos ainda composições herbicidas que incluem estas misturas, processos para a sua preparação e métodos de controlo da vegetação indesejada. Nos casos mencionados por último é relevante se os compostos com actividade herbicida dos componentes A), B) e C) são formulados e aplicados conjuntamente ou em separado e em que sequência são aplicados no caso de aplicação em separado.

As misturas de acordo com a presente invenção apresentam um efeito sinérgico; geralmente mantém-se a compatibilidade dos compostos com actividade herbicida dos componentes A), B) e C) para certas plantas cultivadas.

Inibidores (3) da fotossíntese adequados são, entre outros, propanil, piridato, piridafol, benzotiadiazinonas, dinitrofenóis, dipiridilenos, ureias, fenóis, cloridazona, triazina, triazinona, uracilos ou biscarbamatos.

Constituem exemplos de herbicidas que podem ser utilizados em combinação com os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I, o composto da fórmula II de acordo com a presente invenção são o inibidor C<sub>3</sub> da fotossíntese, opcionalmente misturado com um composto do grupo C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>:

C<sub>1</sub> inibidores da acetolactato sintase (ALS), por exemplo

- imidazolinonas tais como imazapyr, imazaquin, imazametabenzmetilo (imazame), imazamox, imazapic, imazetapir ou imazametapyr;
- éteres pirimidilo, tal como ácido piritiobac, piritiobac sódio, bispiriba de sódio, KIH-6127 ou piribenzoxim;
- sulfonamidas tal como florasulam, flumetsulam ou metosulam ou
- sulfonilureias tal como amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metil, clorimuron-etil, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron-metil, etoxisulfuron, flazasulfuron, halosulfuron-metil, imazosulfuron, metsulfuron-metil, primisulfuronmetil, prosulfuron, pirazosulfuron-etil, rimsulfuron, sulfometuron-metil, tifensulfuron-metil, triasulfuron, tribenuron-metil, triflusulfuron-metil, N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-carbonil]-2-(trifluorometil)-benzenesulfonamida, sulfosulfuron ou iodosulfuron;

C2 inibidores da biossíntese dos lípidos, por exemplo

- anilidas, tal como anilofos ou mefenacet;
- cloroacetanilides, tal como dimetenamid, S-dimetenamid, acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, dietatil-etil, dimetaclor, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, prinaclor, terbuclor, tenilclor ou xilaclor;
- tioureias, tal como butilate, cicloate, diallate, dimepiperate, EPTC, esprocarb, molinate, pebulate, prosulfocarb, tiobencarb (bentiocarb), triallate ou vernolate; ou

- benfuresate ou perfluidone;
- C3 inibidores da fotossíntese, por exemplo
- propanil, piridate ou piridafol;
  - benzotiadiazinonas tal como bentazone;
  - dinitrofenóis por exemplo bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetate, dinoterb ou DNOC;
  - Dipiridilenes tal como cloreto de ciperquat, metilsulfato de difenzoquat, diquat ou dicloreto de paraquat;
  - ureias tal como clorbromuron, clorotoluron, difenoxuron, dimefuron, diuron, etidimuron, fenuron, fluometuron, isoproturon, isouron, linuron, metabenzthiazuron, metazole, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, neburon, siduron ou tebutiuron;
  - fenóis tal como bromoxinil ou ioxinil; cloridazon;
  - triazinas tal como ametrin, atrazine, cianazine, desmetrin, dimetametrin, hexazinone, prometon, prometrin, propazine, simazine, simetrin, terbumeton, terbutrin, terbutilazine ou trietazine;
  - triazinonas tal como metamitron ou metribuzin;
  - Uracilos tal como bromacil, lenacil ou terbacil ou
  - Biscarbamatos tal como desmedifam ou fenmedifam; ou os seus sais compatíveis com o meio ambiente.

Os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I são apresentados nas WO 96/26206, WO 97/41116, WO 97/41117 e WO 97/41118, WO 98/31681.

O composto da fórmula II (nome comum nicosulfuron) é apresentado na US 4 789 393.

Os compostos com actividade herbicida de entre os grupos C1 a C3 são descritos, por exemplo, em

- "Herbizide [Herbicides]", Hock, Fedtke, Schmidt, 1<sup>a</sup> edition, Thieme 1995 (v. "molinate" p. 32, "butachlor" p. 32, "mefenacet" p. 32, "dimepiperate" p. 32, "bensulfuronmethyl" p. 31, "pyrazosulfuron-ethyl" p. 31, "cinosulfuron" p. 31, "benfuresate" p. 233, "dimethyetryn" p. 118, "esprocarb" p. 229, "propanil" p. 32, "bentazon" p. 30, "azimsulfuron (DPX-A)-8947" p. 175, "metosulam" p. 33, "ethametsulfuronmethyl" p. 36, "thifensulfuron-methyl" p. 35, "pyrithiobac acid" p. 181);
- "Agricultural Chemicals", Book II Herbicides, 1993 (v. "thiobencarb" p. 85, "imazosulfuron (TH-913)" p. 150, "dimethenamid" p. 48, "anilofos" p. 241, "bromofenoxim" p. 228, "prosulfocarb" p. 84, "metazachlor" p. 64, "imazamethabenzmethyl" p. 153, "pyrithiobac-sodium" p. 266, "flumetsulam" p. 227, "amidosulfuron" p. 151, "halosulfuron-methyl" p. 148, "rimsulfuron" p. 138, "tribenuron-methyl" p. 139, "triflusulfuron-methyl" p. 137, "primisulfuron-methyl" p. 147) ;
- "Agricultural Chemicals", Book II Herbicides, 13<sup>a</sup> Edição (v. "sulfosulfuron" p. 145, "ethoxy-sulfuron" p. 149, "pyribenzoxym" p. 279, "imazapic" p. 160, "butenachlor" p. 54);

- "Short Review of Herbicides & PGRs 1991, Hodogaya Chemicals (v. "thenylchlorid (NSK-850)" p. 52, "butylate" p. 106, "cycloate" p. 108, "desmedipham" p. 104, "desmetryne" p. 200, "di-allate" p. 106, "EPTC" p. 108, "pebulate" p. 106, "phenmedipham" p. 104, "tri-allate" p. 108, "vernolate" p. 108, "acetochlor" p. 48, "alachlor" p. 46, "difenoxuron" p. 76, "diethathyl-ethyl" p.48, "dimethachlor" p. 50, "metolachlor" p. 46, "propachlor" p. 44, "pyrnachlor" p. 44, "terbuchlor" p. 48, "xylachlor" p. 52, "dinoseb" p. 128, "dinoseb-acetate" p. 128, "dinoterb" p. 128, "DNOC" p. 126, "cyperquat-chloride" p. 158, "difenzoquat-methylsulfate" p. 160, "diquat" p. 158, "paraquat-dichloride" p. 158, "chlorbromuron" p. 72, "chlorotoluron" p. 74, "dimefuron" p. 88, "diuron" p. 70, "ethidimuron" p. 86, "fenuron" p. 64, "fluometuron" p. 68, "isoproturon" p. 80, "isouron" p. 88, "linuron" p. 72, "methabenzthiazuron" p. 82, "metoxuron" p. 72, "monolinuron" p. 66, "neburon" p. 72, "siduron" p. 68, "tebuthiuron" p. 86, "imazamethapyr" p. 172, "imazapyr" p. 170, "imazaquin" p. 170, "imazethapyr" p. 172, "methazole" p. 162, "bromoxynil" p. 148, "ioxynil" p. 148, p. 18, "chloridazon" p. 174, "pyridate" p. 176, "chlorimuron-ethyl" p. 92, "chlorsulfuron" p. 92, "flazasulfuron" p. 96, "metsulfuron-methyl" S.92, "nicosulfuron" p. 96, "sulfometuron-methyl" p. 92, "tria-sulfuron" p. 94, "ametryn" p. 198, "atrazine" p. 188, , "cyanazine" p. 192, "hexazinone" p. 208, "prometone" p. 196, "prometryn" p. 196, "propazine" p. 188, "simazine" p. 188, "simetryn" p. 196, "terbumeton" p. 204, "terbutryn" p. 198, "terbutylazine" p. 190, "trietazine" p. 188, "metamitron" p. 206, "metribuzin"

p. 202, "bromacil" p. 180, "lenacil" p. 180, "terbacil" p. 180, "perfluidone" p. 260);

- "The Pesticide Manual, 12th edition, .2000 (v. "bispyribacsodium" p. 97, "florasulam" p. 420, "cyclosulfamuron" p. 217, "pretiachlor" p. 755); Além disso são conhecidos outros compostos de "B) righton Crop Protection Conference - Weeds - 1993" (v. "KIH-6127" p. 47, "prosulfuron" p. 53, "metobenzuron" p. 67). O composto "N-[[[4-met-oxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-carbonil]-2-(trifluorometil-benzenesulfonamida)" é descrito na PCT/EP 96/03996.

O estabelecimento de uma ligação dos ingredientes activos com o respectivo mecanismo de acção baseia-se nos conhecimentos actuais. Se vários mecanismos de acção se aplicarem a um ingrediente activo, esta substância é só atribuída a um modo de acção.

Os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I podem existir ou ser utilizados sob a forma de enantiómeros e também como racematos ou misturas de diastereómeros.

Os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I e/ou os compostos da fórmula II e/ou os compostos com actividade herbicida de entre os grupos C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> podem também encontrar-se sob a forma dos seus sais compatíveis com o meio ambiente. Sais adequados são, em geral, os sais dos catiões ou os sais de adição de ácido desses ácidos cujos catiões ou aniões, respectivamente, não afectam negativamente a acção herbicida dos ingredientes activos.

Os catiões adequados são, em particular, iões de metais alcalinos, de preferência lítio, sódio e potássio, de metais alcalino/terrosos, de preferência cálcio e magnésio e dos metais de transição, de preferência manganês, cobre, zinco e ferro e também amónio, sendo neste caso possível, facultativamente, a substituição de um ou quatro átomos de hidrogénio por alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi-alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo ou benzilo, de preferência amónio, dimetilamónio, diisopropilamónio, tetrametilamónio, tetrabutylamónio, 2-(2-hidroxiet-1-oxi)et-1-il amónio, di(2-hidroxiet-1-il)amónio, trimetilbenzilamónio, e ainda iões de fosfónio, iões de sulfónio, de preferência iões tri(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfónio e iões de sulfóxio, de preferência, tri(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfóxio.

Aniões de sais de adição de ácido adequados são principalmente cloreto, brometo, fluoreto, sulfato de hidrogénio, sulfato, fosfato de di-hidrogénio, fosfato de hidrogénio, nitrato, carbonato de hidrogénio, hexafluorossilicato, hexafluorofosfato, benzoato e os aniões de ácidos alcanóico-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de preferência formato, acetato, propionato e butirato.

São preferidos, no que se refere à acção herbicida sinérgica das misturas de acordo com a presente invenção, aqueles derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que as variáveis têm os seguintes significados, seja isoladamente como em combinação:

R<sup>1</sup> significa halogénio, tal como cloro ou bromo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tal como metilo ou etilo ou alquil-C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub>-sulfonil, tal como metilsulfonilo ou etilsulfonilo;  
especialmente preferível o cloro, metilo ou metilsulfonilo;

R<sup>2</sup> é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: isoxazol-3-il, isoxazol-5-il, 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, sendo possível que os três radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogénio, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
especialmente preferível o isoxazol-5-il, 3-metil-isoxazol-5-il, 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, 5-metil-4,5-di-hidroisoxazol-3-il, 5-etil-4,5-di-hidroisoxazol-3-il ou 4,5-dimetil-4,5-di-hidroisoxazol-3-il;

R<sup>3</sup> significa halogénio tal como cloro ou bromo ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonil, tal como metilsulfonilo ou etilsulfonilo;  
especialmente preferível o cloro, metilsulfonilo ou etilsulfonilo;

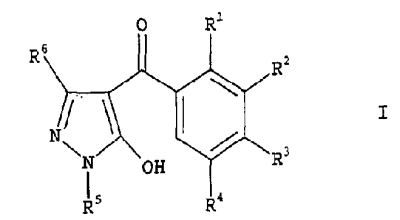
R<sup>4</sup> é hidrogénio ou metilo,  
especialmente preferível o hidrogénio;

R<sup>5</sup> é alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, 1-metilpropilo ou 2-metilpropilo;  
especialmente preferível metilo, etilo ou 1-metiletilo;

$R^6$  é hidrogénio ou alquil- $C_1-C_6$ , tal como metilo ou etilo, especialmente preferível hidrogénio ou metilo.

São muito particularmente preferidos os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula Ia, em particular os composto Ia.1 a Ia.47 que são mencionados no quadro 1 apresentado a seguir:

Quadro 1



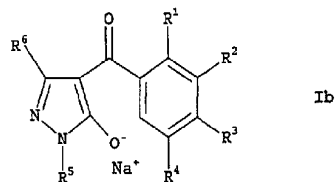
No.	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	$R^6$
Ia.1	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	$CH_3$
Ia.2	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	Cl	H	$CH_3$	$CH_3$
Ia.3	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.4	Cl	4,5-di-hidro-5-metilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.5	Cl	4,5-di-hidro-5,5-dimetilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.6	Cl	4,5-di-hidro-5-etilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.7	Cl	4,5-di-hidro-5,5-dietilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.8	Cl	4,5-di-hidro-5-clorometilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.9	Cl	4,5-di-hidro-5-etoxiisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.10	Cl	4,5-di-hidro-5-metoxiisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.11	Cl	4,5-di-hidro-4,5-dimetilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.12	Cl	4,5-di-hidro-5-tioetilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.13	Cl	4,5-di-hidro-5-trifluorometilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$CH_3$	H
Ia.14	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$C_2H_5$	H
Ia.15	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	Cl	H	$C_2H_5$	H
Ia.16	Cl	4,5-di-hidro-5-metilisoxazol-3-il	$SO_2CH_3$	H	$C_2H_5$	H

(Continuação)

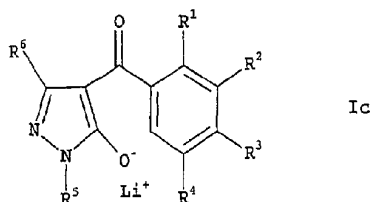
No.	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Ia.17	Cl	4,5-di-hidro-5,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.18	Cl	4,5-di-hidro-5-etilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.19	Cl	4,5-di-hidro-5,5-dietilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.20	Cl	4,5-di-hidro-5-clorometilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.21	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.22	Cl	4,5-di-hidro-5-etoxiisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.23	Cl	4,5-di-hidro-4,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.24	Cl	4,5-di-hidro-5-tioetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.25	Cl	4,5-di-hidro-5-trifluorometilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.26	Cl	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
Ia.27	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Ia.28	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	Cl	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Ia.29	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.30	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5-metilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.31	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.32	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5-etilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.33	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5,5-dietilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.34	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.35	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-4,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.36	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.37	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.38	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5-metilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.39	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.40	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5-etilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.41	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-5,5-dietilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.42	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidro-4,5-dimetilisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.43	CH <sub>3</sub>	4,5-di-hidroisoxazol-3-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
Ia.44	Cl	3-metilisoxazol-5-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.45	Cl	3-metilisoxazol-5-il	SO CH	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
Ia.46	CH <sub>3</sub>	3-metilisoxazol-5-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
Ia.47	CH <sub>3</sub>	3-metilisoxazol-5-il	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H

- São também muito particularmente preferidos os compostos Ib, em particular os compostos Ib.1 a Ib.47, que

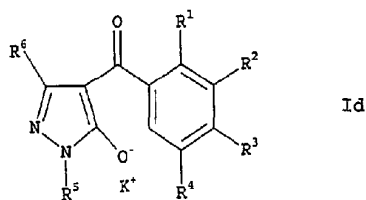
diferem dos compostos Ia.1 a Ia.47 apenas no facto de estarem presentes como o sal de sódio:



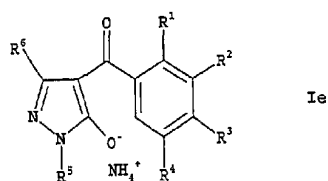
-- São também muito particularmente preferidos os compostos Ic, em particular os compostos Ic.1 a Ic.47, que diferem dos compostos Ia.1 a Ia.47 apenas no facto de estarem presentes como o sal de lítio:



- São também muito particularmente preferidos os compostos Id, em particular os compostos Id.1 a Id.47, que diferem dos compostos Ia.1 a Ia.47 apenas no facto de estarem presentes como o sal de potássio:



-- São também muito particularmente preferidos os compostos Ie, em particular os compostos Ie.1 a Ie.47, que diferem dos compostos Ia.1 a Ia.47 apenas no facto de estarem presentes como o sal de amónio:



-São muito particularmente preferidos, em especial, os compostos Ia, em especial os compostos Ia.1 a Ia.47.

São muito particularmente preferidos, ainda, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R4 é hidrogénio.

São muito particularmente preferidos, ainda, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R2 é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: isoxazol-3-il, isoxazol-4-il e isoxazol-5-il, sendo possível que os três radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

São muito particularmente preferidos, especialmente, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R2 é isoxazol-3-il que pode ser não substituído ou mono-substituído ou poli-substituído por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

R4 é hidrogénio.

São também muito particularmente preferidos, especialmente, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R2 é isoxazol-5-il que pode ser não substituído ou mono-substituído ou poli-substituído por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

R4 é hidrogénio.

É mais particularmente preferido 4-[2-cloro-3-(3-metil-isoxazol-5-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

É também mais particularmente preferido 4-[2-cloro-3-(3-metil-isoxazol-5-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

-São muito particularmente preferidos, ainda, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R2 é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, 4,5-di-hidroisoxazol-4-il e 4,5-di-hidroisoxazol-5-il, sendo possível que os três radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

São muito particularmente preferidos, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R2 é 4,5-di-hidroisoxazol-3-il que pode ser não substituído ou mono-substituído ou poli-substituído por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

R4 é hidrogénio.

São muito particularmente preferidos, ainda, os derivados de benzoílo substituídos em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R1 é halogénio ou alquil-C1-C6 e

R2 é 4,5-di-hidroisoxazol-3-il que pode ser não substituído ou mono-substituído ou poli-substituído por halogénio, alquil-C1-C4, alcoxi-C1-C4, haloalquil-C1-C4, haloalcoxi-C1-C4 ou alquiltio-C1-C4.

R3 é alquil-C1-C6-sulfonilo;

R4 é hidrogénio.

É mais particularmente preferido 4-[2-cloro-3-(4,5-di-hidro-isoxazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

É também mais particularmente preferido 4-[2-cloro-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonilbenzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol.

Em particular, são preferidos os compostos de entre as classes de ingredientes activos mencionados em seguida ou os compostos seguintes são muito particularmente preferidos:

C1 inibidores de acetolactato sintase (ALS):

- Imidazolinonas, em particular imazapir, imazaquin, imazamethabenz, imazetapir ou imazamox, de preferência imazapir;
- éteres pirimidilo, em particular piritiobac-sódio;
- sulfonamidas em particular florasulam, flumetsulam ou metosulam de preferência metosulam ou
- sulfonilureias, em particular halosulfuron-metilo, primisulfuron-metilo, prosulfuron, rimsulfuron, tifensulfuron-metilo, tribenuron-metilo, N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]carbonil]-2-(trifluorometil)-benzenosulfonamida ou sulfosulfuron;

C2 inibidores de biossíntese de lípidos:

- Anilidas, tal como anilofos ou mefenacet;
- cloroacetanilides, tal como dimetenamid, S-dimetenamid, acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, dietatil-etil, dimetaclor, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, prinaclor, terbuclor, tenilclor ou xilaclor; em particular dimetenamid, S-dimetenamid, acetoclor, alaclor, metolaclor ou S-metolaclor;

C3 inibidores da fotossíntese:

- piridato ou piridafol, em particular piridato;
- benzotiadiazinonas, em particular bentazone;
- dipiridilenes, em particular dicloreto de paraquat;
- ureias, em particular diuron ou isoproturon, de preferência diuron;

- fenóis, em particular bromoxinil;
- cloridazone;
- triazinas, em particular atrazina ou terbutilazina ou
- triazinonas, em particular metribuzin.

Em particular, são preferidos os compostos de entre as classes de ingredientes activos mencionados em seguida ou os compostos seguintes são muito particularmente preferidos:

C1 sulfonilureias:

amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, cloroimuron-etilo, clorosulfurona, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron-metilo, etoxisulfuron, flazasulfuron, halosulfuron-metilo, imazosulfuron, metsulfuron-metilo, primisulfuron-metilo, prosulfuron, pirazosulfuron-etilo, rimsulfuron, sulfometuron-metilo, tifensulfuron-metilo, triasulfuron, tribenuron-metilo, triflusulfuron-metilo, N-[[[4-metoxi-6-(trifluoro-metil)-1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]-2-(tri-fluorometil)-benzenesulfonamida, sulfosulfuron ou iodosulfuron, em particular rimsulfuron;

C2 inibidores da biossíntese dos lípidos, por exemplo

-Cloroacetanilidas, em particular dimetenamida, S-dimetenamida, acetocloro, metolacloro ou S-metolacloro; em particular dimetenamida ou S-dimetenamida;

C3 inibidores da fotossíntese:

-Piridatos;

-benzotiadiazinonas, em particular bentazone;

-dipiridilenes, em particular dicloreto de paraquat;

-ureias, em particular diuron ou isoproturon, de preferência diuron;

- fenóis, em particular bromoxinil;
- cloridazon;
- triazinas, em particular atrazina ou terbutilazina ou
- Triazinonas, em particular metribuzin.

São também especialmente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) uma triazina, em particular atrazina.

São também especialmente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) uma benzotiadiazinona, em particular bentazona.

São também especialmente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um inibidor de acetolactato sintase, em particular uma sulfonilureia e um inibidor da fotossíntese, em particular uma triazina.

São extraordinariamente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) rimsulfuoron, em particular atrazina.

São também especialmente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um inibidor da biossíntese dos lípidos, em particular uma cloroacetanilida e um inibidor da fotossíntese, em particular uma triazina.

São extraordinariamente preferidas misturas herbicidas sinérgicas que incluem como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) dimetanamida e atrazina ou S-dimetanamida e atrazina.

A) presente invenção estende-se também a composições herbicidas com uma quantidade com actividade herbicida de uma mistura herbicida sinérgica (contendo o componente A), B) e C), tal como anteriormente descrito), pelo menos um veículo líquido e/ou sólido e, facultativamente, pelo menos um surfactante.

As composições herbicidas e misturas herbicidas sinérgicas de acordo com a presente invenção podem efectuar um controlo muito bom de ervas daninhas de folha larga e gramíneas daninhas em culturas tais como milho, cereais, arroz e soja, sem danificar as plantas cultivadas, que é um efeito observado em especial mesmo com baixas taxas de aplicação.

Tendo em conta a variedade do método de aplicação em questão, as composições herbicidas e misturas herbicidas sinérgicas de acordo com a presente invenção podem ainda

ser empregues em mais uma série de plantas cultivadas, para eliminar plantas indesejadas. Constituem exemplos de culturas adequadas as seguintes: *Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris* ssp. *altissima*, *Beta vulgaris* ssp. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canephora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus* spp., *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa* spp., *Nicotiana tabacum* (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus* spp., *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (v. *vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera* e *Zea mays*.

Além disso, as composições herbicidas e misturas herbicidas sinérgicas de acordo com a presente invenção podem também ser utilizadas em culturas que toleram a acção dos herbicidas devido ao melhoramento de espécies, incluindo métodos de engenharia genética.

As misturas de acordo com a presente invenção ou as composições herbicidas que as contêm podem ser empregues, por exemplo sob a forma de soluções aquosas para pulverização directa, pós, suspensões, também suspensões ou dispersões muito concentradas aquosas, oleosas ou outras, emulsões, dispersões oleosas, pastas, poeiras, materiais para espalhamento ou grânulos por meio de pulverização, atomização, polvilhamento, espalhamento ou vazamento.

As formas de utilização dependem dos fins em vista, neste caso devem garantir a distribuição o mais fina possível dos ingredientes activos de acordo com a presente invenção.

Os auxiliares inertes adequados são fracções de óleo mineral de ponto de ebulição médio a elevado, tal como querosene e óleo diesel, além disso óleo de alcatrão de hulha e óleos de origem vegetal e animal, hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, p.ex. parafinas, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados e seus derivados, benzenos alquilados e seus derivados, álcoois tal como metanol, etanol, propanol, butanol e ciclo-hexanol, cetonas, tais como ciclo-hexanona, solventes fortemente polares tal como N-metilpirrolidona e água.

As formas de utilização aquosas podem ser preparadas a partir de concentrados da emulsão, suspensões, pastas, pós molháveis ou granulados dispersáveis em água por meio da adição de água. Para preparar emulsões, pastas ou dispersões oleosas, as substâncias, em si ou dissolvidas num óleo ou solvente, podem ser homogeneizadas em água por meio de um humectante, agente de pegajosidade, dispersante ou emulsionante. No entanto, é também possível preparar

concentrados constituídos por uma substância activa, humectante, dispersante ou emulsionante e, se for apropriado, solvente ou óleo e estes concentrados são adequados para diluição com água.

Surfactantes adequados são os sais de metal alcalino, metal alcalino-terroso e de amónio de ácidos sulfónicos aromáticos, p.ex. ácido lenhino-sulfónico, fenolsulfónico, naftalenosulfónico e dibutilnaftalenosulfónico e de ácidos gordos de alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, de alquilsulfatos, sulfatos de éter laurílico e sulfatos de álcool gordo e sais de hexadecanois, heptadecanois e octadecanois sulfatados e de éter glicólico de álcool gordo, condensados de naftaleno sulfonado e seus derivados com formaldeído, condensados de naftaleno ou dos ácidos naftalenossulfónicos, com fenol e formaldeído, éter octilfenílico de polioxietileno, isooctilfenol, octilfenol ou nonilfenol etoxilado, alquilfenil e éter poliglicólico de tributilfenilo, álcoois polietéricos de alquilarilo, álcool isotridecílico, condensados de álcool gordo/óxido de etileno, óleo de castor etoxilado, éteres alquílicos de polioxietileno ou éteres alquílicos de polioxipropileno, acetato de éter poliglicólico de álcool laurílico, ésteres de sorbitol, lixívias residuais de linhina-sulfito ou metilcelulose.

Pós, materiais de espalhamento e poeiras podem ser preparados por meio de mistura ou moagem concomitante da mistura herbicida sinérgica ou dos ingredientes activos individuais com um veículo sólido.

Granulados, p.ex. granulado revestido, granulado impregnado e granulado homogéneo, podem ser preparados por

meio de ligação dos ingredientes activos a veículos sólidos. Os veículos sólidos são terras minerais, tal como dióxido de silício, géis de sílica, silicatos, talco, caulino, pedra calcária, cal, giz, ocre, loess, argila, dolomite, terra de diatomáceas, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, óxido de magnésio, material sintético moído, fertilizantes tais como sulfato de amónio, fosfato de amónio, nitrato de amónio, ureias e produtos de origem vegetal tais como farinha de cereais, farinha de casca de árvore, farinha de madeira e de cascas de nozes, pós de celulose ou outros veículos sólidos.

As concentrações das misturas de acordo com a presente invenção nos produtos prontos a utilizar pode variar dentro de amplos limites. Em geral, as formulações contêm entre 0,01 a 95% em peso, de preferência 0,5 a 90% em peso da mistura de acordo com a presente invenção.

Os componentes A) e B) e C) podem ser formulados conjuntamente mas também separadamente e/ou aplicados às plantas, seu meio ambiente e/ou sementes conjuntamente ou separadamente. É preferível aplicar os ingredientes activos simultaneamente. No entanto, é também possível aplicá-los separadamente.

Além disso, pode ser vantajoso aplicar as composições herbicidas e misturas herbicidas sinérgicas de acordo com a presente invenção, conjuntamente ou separadamente, com mais outros agentes de protecção das culturas, por exemplo com outros herbicidas e/ou compostos protectores e/ou pesticidas e/ou agentes de controlo de fungos ou bactérias fitopatogénicos. Reveste-se também de interesse a capacidade de mistura com soluções de sal mineral que são

empregues para o tratamento nutricional e deficiências de microelementos. Podem também ser adicionados óleos e concentrados de óleos não fitotóxicos. O herbicida adicional pode ser seleccionado a partir do grupo de inibidores de acetil-CoA carboxilase (ACC), inibidores de acetolactato sintase (ALS), amidas, herbicidas de auxina, inibidores do transporte da auxina, inibidores da biossíntese de carotenóides, inibidores da enolpiruvishiquimato-3-fosfato sintetase (EPSPS), inibidores da glutamina sintase, inibidores da biossíntese dos lípidos, inibidores da mitose, inibidores do protoporfirinogénio IX oxidase, inibidores da fotossíntese, sinergistas, substâncias de crescimento, inibidores da biossíntese da parede celular e uma variedade de outros herbicidas.

As misturas de acordo com a presente invenção e as composições herbicidas podem ser aplicadas pré-brotação e pós-brotação. Se os ingredientes activos são menos bem tolerados por certas plantas cultivadas, podem ser utilizadas técnicas de aplicação em que as composições herbicidas são pulverizadas com ajuda de pulverizadores, de tal forma que se estabelece o mínimo contacto, se houver contacto de todo, com as folhas das plantas cultivadas sensíveis, enquanto atinge as folhas das plantas indesejadas que crescem por baixo ou o solo exposto (pós dirigido, lay-by”).

No caso do tratamento pós-brotação das plantas, as composições herbicidas de acordo com a presente invenção são aplicadas de preferência por meio de aplicação foliar. A) aplicação pode ser efectuada, por exemplo, por meio de técnicas de pulverização habituais com água como veículo,

utilizando quantidades de mistura de pulverização de aproximadamente 100 a 1000 l/ha. As composições podem também ser aplicadas pelos métodos chamados "pulverização de baixo volume" e "atomização de baixo débito" ou sob a forma dos chamados granulados.

Em regra, as misturas herbicidas sinérgicas incluem componentes A), B) e C) em proporções de peso tais que o efeito sinérgicos tem lugar.

As proporções do componente A) e B) na mistura oscilam de preferência desde 1:0,001 para 1:500, de preferência desde 1:0,01 para 1:100, com particular preferência desde 1:0,1 para 1:50.

As proporções do componente A) e C) na mistura oscilam de preferência desde 1:0,002 para 1:800, de preferência desde 1:0,003 para 1:250, com particular preferência desde 1:0,003 para 1:160, especialmente desde 1:0,02 até 1:250, especialmente preferível desde 1:0,02 até 1:160.

A) taxa de aplicação da mistura herbicida sinérgica pura, isto é sem auxiliares de formulação, perfaz 0,2 a 5000 g/ha, de preferência 2 a 2000 g/ha, em particular 8 a 1000 g/ha de substância activa (s.a.) conforme o objectivo pretendido, a estação, as plantas alvo e o estágio de crescimento.

A) taxa de aplicação de derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I é de 0,1 a 250 g/ha, em regra 5 a 250 g/ha, de preferência 10 a 150 g/ha de substância activa (s.a.).

A) taxa de aplicação preferida do composto da fórmula II é de 0,1 a 250 g/ha, em regra 1 a 120 g/ha, de preferência 10 a 100 g/ha de substância activa (s.a.).

A) taxa de aplicação preferida dos ingredientes activos do componente C) opcional são compiladas no quadro 2.

Quadro 2

componente C)	Classe de ingrediente activo	ingrediente activo	Taxa de aplicação (g/ha)
C1 inibidores de acetolactato sintase (ALS):			0.2-800
	imidazolinonas		0,2-800
		imazapir	0,3-400
		imazaquin	0,5-300
		imazametabenz	1-800
		imazapic	0,2-400
		imazetapir	0,3-150
		imazamox	0,2-120
		éteres pirimidilo	2-120
		piritioac-sódio	2-120
		sulfonamidas	1-225
		florasulam	1-20
		flumetsulam	25-225
		metosulam	1-60
		sulfonilureias	1-120
		halossulfuron-metilo	5-120
		primissulfuron-metiol	10-120
		prosulfuron	10-120
		rimsulfuron	5-120
		tifensulfuron-metilo	10-60
	tribenuron-metilo	10-60	
	N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]-amino]carbonil]-2-(trifluorometil)-benzenesulfonamida	5-120	
	sulfossulfuro	10-60	
C2 inibidores da biossíntese dos lípidos			60-4000
	cloroacetanilidas		60-4000
		dimetenamid	60-2000
		S-dimetenamid	60-2000
		acetoclor	250-4000
		metolaclor	60-4000
		S-metolaclor	60-4000
		tioureias	100-4000
		bentiocarb	1000-4000

(Continuação)

C3 inibidores da fotossíntese			30-4000
	-	piridato	250-1500
		piridafol	250-1000
	benzotiadiazinonas		250-1440
		bentazona	250-1440
	dipiridilenes		100-800
		paraquat dicloreto	100-800
	ureias		250-1600
		diuron	250-1600
		isoproturon	250-1600
	fenóis		100-700
		bromoxinil	100-700
	cloridazon		500-4000
	triazinas		125-4000
		atrazina	125-4000
		terbutilazina	125-4000
	triazinona		30-300
		metribuzin	30-300

### Exemplos de utilização

As misturas de acordo com a presente invenção foram aplicadas pré-brotação ou pós-brotação (tratamento foliar). Os compostos herbicidas do componente B) e do componente C) foram aplicados na formulação em que em que estão presentes como produto comercialmente disponível.

Os compostos com actividade herbicida dos componentes A), B) e C) foram aplicados sucessivamente ou conjuntamente, neste último caso nalguns casos como mistura de tanque e nalguns casos como uma calda pronta, sob a forma de emulsões, soluções aquosas ou suspensões, sendo o veículo água (300 - 400 l/ha). No caso das experiências de campo, a aplicação foi realizada com ajuda de um pulverizador móvel de parcelas.

O período de ensaio estendeu-se por 3 a 8 semanas e as populações foram também observadas em momentos posteriores.

Os danos provocados pelas composições foram avaliados relativamente à escala de 0% a 100%, em comparação com as

parcelas de controlo não tratadas. 0 significa sem danos e 100 significa destruição completa das plantas.

Os exemplos apresentados a seguir irão demonstrar a acção das composições herbicidas que podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção, sem excluir a possibilidade de outras utilizações.

Nestes exemplos o valor E, ao nível do qual se espera apenas um efeito aditivo dos ingredientes activos individuais, foi calculado segundo o método de S. R. Colby (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeds 15, 20 pp (1967)).

Este cálculo foi feito utilizando a fórmula

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

em que

X = percentagem da acção herbicida do componente X) a uma taxa de aplicação de x;

Y = percentagem da acção herbicida do componente Y) a uma taxa de aplicação de y;

E = acção herbicida esperada do componente X) + Y) a taxas de aplicação x + y (em %).

Se o valor observado excede os valores E calculados de acordo com a fórmula de Colby então está presente a sinergia.

As misturas herbicidas de acordo com a presente invenção exercem uma acção herbicida maior do que seria de esperar de acordo com Colby, com base nos efeitos

observados dos componentes individuais quando utilizado isoladamente.

Os resultados dos ensaios são apresentados nos quadros 3 e 4, apresentados em seguida.

Nestes estudos foram utilizadas as seguintes plantas:

Nome científico	Nome comum
Anoda cristata	Malva de Crista
Sorghum halepense	Sorgo de halepo
Tagetes minuta	Cravo de defunto

Quadro 3: Acção herbicida do composto Ia.29, nicosulfuron e atrazina (tratamento pós-brotação; percurso de campo)

	Taxa de aplicação [g/ha ai]	Anoda cristata Danos [%]	Valor Colby E	Tagetes minuta Danos [%]	Valor Colby E
Ia.29 + nicosulfuron	40 + 20	89	-	84	-
atrazina	1250	70		50	-
Ia.29 + nicosulfuron + atrazina	40 + 20 + 1250	100	97	100	92

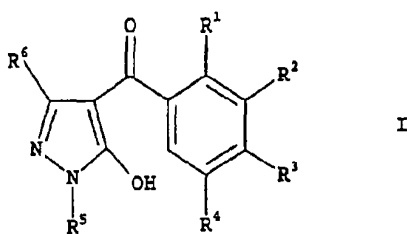
Quadro 4: Acção herbicida do composto Ia.29, nicosulfuron e atrazina (tratamento pós-brotação; percurso de campo)

	Taxa de aplicação [g/ha ai]	Sorghum halepense Danos [%]	Valor Colby E
Ia.29 + nicosulfuron	47.04 + 20.25	40	-
atrazina	1250	10	-
Ia.29 + nicosulfuron + atrazina	47.04 + 20.25 + 1250	65	46

Lisboa, 25 de Outubro de 2007

## REIVINDICAÇÕES

1. Mistura herbicida sinérgica compreendendo  
A) pelo menos um derivado benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I



em que as variáveis têm os seguintes significados:

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> são halogénio, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou alquilsulfonil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>2</sup> é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: isoxazol-3-il, isoxazol-4-il, isoxazol-5-il, 4,5-dihidroisoxazol-3-il, 4,5-dihidroisoxazol-4-il e 4,5-dihidroisoxazol-5-il, sendo possível que os seis radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogénio, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>4</sup> é hidrogénio, halogénio ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

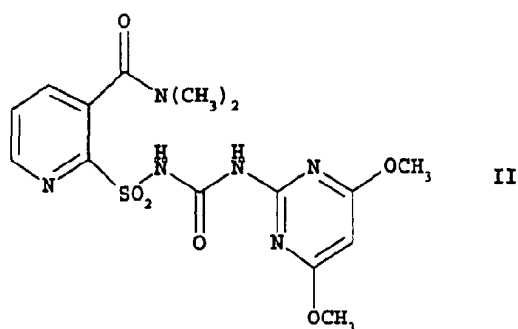
R<sup>5</sup> é alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>6</sup> é hidrogénio ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

Ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente;

e

- B) O composto da formula II



ou um dos seus sais compatíveis com o meio ambiente;

e

C) pelo menos um composto herbicida do grupo dos inibidores da fotossíntese;

Numa quantidade com efeito sinérgico.

2. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado nas reivindicações 1, compreendendo como componente A) um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I em que R<sup>4</sup> é hidrogénio.

3. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 2, compreendendo como componente A) um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R<sup>1</sup> é halogénio, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonil;

R<sup>3</sup> é halogénio ou alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-sulfonilo.

4. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, compreendendo como componente A) um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R<sup>2</sup> é um radical heterocíclico seleccionado do grupo: isoxazol-3-il, isoxazol-5-il, 4,5-di-hidroisoxazol-3-il, sendo possível que os três radicais mencionados sejam não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por

halogénio, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alquiltio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, compreendendo como componente A) um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I em que

R<sup>2</sup> é isoxazol-5-il, 3-metil-isoxazol-5-il, 4,5-dihidroisoxazol-3-il, 5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-il, 5-etil-4,5-dihidroisoxazol-3-il ou 4,5-dimetil-4,5-dihidroisoxazol-3-il.

6. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, compreendendo , como componente A), 4-(2-cloro-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazole.

7. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, compreendendo , como componente A), 4-[2-metil-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazole.

8. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, compreendendo pelo menos três ingredientes activos, um derivado de benzoílo substituído em 3-heterociclilo da fórmula I (componente A) conforme reivindicado nas reivindicações 1 a 7, o composto da fórmula II (componente B) e C) pelo menos um composto herbicida do grupo constituído por

C3 inibidores da fotossíntese:

propanil, piridato, piridafol, benzotiadinonas, dinitrofenóis, dipiridilenos, ureias, fenóis, cloridazona, triazina, triazinonas, uracilos ou biscalbamatos.

ou os seus sais compatíveis com o meio ambiente.

9. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado nas reivindicações 1 ou 8, compreendendo como componente C) pelo menos um composto herbicida do grupo C3:

C3 inibidores da fotossíntese:

propanil, piridate ou piridafol;

- benzotiadinonas:

- bentazone;

- Dinitrofenóis;

- bromofenoxim, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb ou DNOC;

- dipiridilenos:

- cloreto de ciperquat, metilsulfato de difenzoquat, diquat ou dicloreto de paraquat;

- Ureias:

clorbromuron, clorotoluron, difenoxuron, dimefuron, diuron, etidimuron, fenuron, fluometuron, isoproturon, isouron, linuron, metabenzthiazuron, metazole, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, neburon, siduron ou tebutiuron;

- Fenóis:

B)romoxinil ou ioxinil;

- cloridazon;

- Triazinas:

ametrin, atrazine, cianazine, desmetrin, dimetametrin, hexazinone, prometon, prometrin, propazine, simazine, simetrin, terbumeton, terbutrin, terbutilazine ou trietazine;

- Triazinonas::

metamitron ou metribuzina;

- Uracilos:  
bromacil, lenacil ou terbacil ou  
biscarbamatos:  
desmedifam ou fenmedifam  
ou os seus sais compatíveis com o meio ambiente.

10. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um composto herbicida do grupo C3.

11. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 10, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) uma triazina do grupo C3.

12. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 10, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) atrazina.

13. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 10, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) uma benzotiadiazinona do grupo C3.

14. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 10, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) bentazona.

15. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um composto herbicida do grupo C1 dos inibidores de acetolactato sintase (ALS):

imidazolinonas, éteres pirimidilo, sulfonamidas ou sulfonilureias;

e um composto herbicida do grupo C3.

16. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um composto herbicida do grupo C1 dos inibidores de acetolactato sintase (ALS):

- imidazolinonas

imazapir, imazaquin, imazametabenzmetilo (imazame), imazamox, imazapic, imazetapir ou imazametapir;

- éteres pirimidilo:

cido piritiobac, piritiobac sódio, bispiriba de sódio, KIH-6127 ou piribenzoxim;

- Sulfonamidas:

florasulam, flumetsulam ou metosulam ou

- Sulfonilureias:

amidossulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinossulfuron, ciclossulfamuron, etametsulfuron-metilo, etoxissulfuron, flazassulfuron, halossulfuron-metilo, imazossulfuron, metsulfuron-metilo, primissulfuronmetilo, prossulfuron, pirazossulfuron-etilo, rimsulfuron, sulfometuron-metilo, tifensulfuron-metilo, triassulfuron, tribenuron-metilo, triflussulfuron-metilo, N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-carbonil]-2-(trifluorometil)-benzenossulfonamida, sulfossulfuron ou iodossulfuron; e um composto herbicida do grupo C3.

17. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) rimsulfuron e atrazina.

18. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um composto herbicida do grupo C2 inibidores da biossíntese dos lípidos:

anilidas, cloroacetanilidas, tioureias, benfuresato ou perfluidona;

e um composto herbicida do grupo C3.

19. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-

benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) um composto herbicida do grupo C2 inibidores da biossíntese dos lípidos:

- Anilidas:

anilofos ou mefenacet;

- cloroacetanilidas:

dimetenamid, S-dimetenamid, acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclo, dietatil-etil, dimetaclo, metazaclor, metolaclo, S-metolaclo, pretilaclo, propaclo, prinaclor, terbuclor, tenilclor ou xilaclor;

- tioureias:

butilate, cicloate, diallate, dimepiperate, EPTC, esprocarb, molinate, pebulate, prosulfocarb, tiobencarb (bentiocarb), triallate ou vernolate ou

- benfuresate ou perfluidone;

e um composto herbicida do grupo C3.

20. Mistura herbicida sinérgica conforme reivindicado na reivindicação 9, compreendendo como componente A) 4-[2-metil-3-(4,5-di-hidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol, como componente B) o composto da fórmula II e como componente C) dimetenamida e atrazina ou S-dimetenamida e atrazina.

21. Mistura herbicida sinérgica, conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 20, em que o componente A) e B) estão presentes numa proporção em peso de 1:0,001 a 1:500.

22. Mistura herbicida sinérgica, conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 21, em que o componente

A) e componente C) estão presentes numa proporção em peso de 1:0,002 a 1:800.

23. Composição herbicida com uma quantidade com actividade herbicida de uma mistura herbicida sinérgica, tal como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 22, e, pelo menos um veículo líquido e/ou sólido inerte e, facultativamente, pelo menos um surfactante.

24. Processo para a preparação de composições herbicidas conforme reivindicado na reivindicação 23, em que são misturados componente A), componente B) e componente C), pelo menos um veículo líquido e/ou sólido inerte e, facultativamente, um surfactante.

25. Método de controlo de vegetação indesejada que inclui a aplicação de uma mistura herbicida sinérgica, conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 22 antes, durante e/ou depois da emergência de plantas indesejadas, sendo possível a aplicação em simultâneo ou em sucessão dos compostos com actividade herbicida dos componentes A), B) e C).

26. Método de controlo de vegetação indesejada conforme reivindicado na reivindicação 25, em que as folhas das plantas cultivadas e das plantas indesejadas são tratadas.

Lisboa, 25 de Outubro de 2007