



(11) *Número de Publicação:* PT 831707 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A01N047/36 A

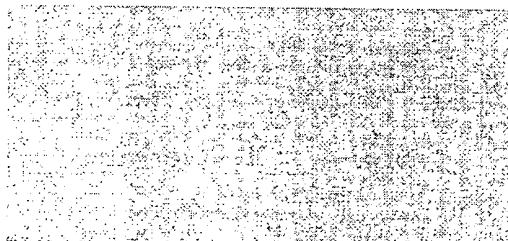
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.06.05	(73) <i>Titular(es):</i> AVENTIS CROPSCIENCE GMBH BRUNINGSTRASSE 50 65929 FRANKFURT AM MAIN DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.06.08 DE 19520839	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.04.01	(72) <i>Inventor(es):</i> ERWIN HACKER DE MARTIN HESS DE HEINZ KEHNE, DR. DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.09.26	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* AGENTES HERBICIDAS COM ÉSTERES DO ÁCIDO 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico

(57) *Resumo:*

AGENTES HERBICIDAS COM ÉSTERES DO ÁCIDO 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

REF.: X95/207PT

Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66

E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º Objectos ☐ N.º Desenhos ☐ N.º 831.707 ☐ (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)					

REQUERENTE (71) **Aventis CropScience GmbH, alemã, industrial e comercial, com sede em**
(NOME E MORADA)

Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main, Alemanha

CÓDIGO POSTAL

INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)

HACKER, ERWIN; KEHNE, HEINZ e HESS, MARTIN

REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)

FIGURA (para interpretação do resumo)

DATA DO PEDIDO

PAÍS DE ORIGEM

N.º DO PEDIDO

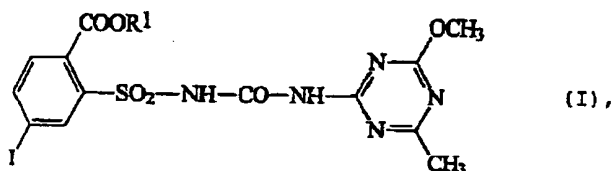
EPÍGRAFE (54)

"AGENTES HERBICIDAS COM ÉSTERES DO ÁCIDO

4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-

-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico"

RESUMO (max. 150 palavras) (57)



Agentes herbicidas que contêm (A) pelo menos um composto do grupo das fenilsulfonilureias substituídas da fórmula geral (I) e dos seus sais agricolamente aceitáveis, na qual R¹ significa (C₁-C₈)-alquilo, (C₃-C₄)-alcenilo, (C₃-C₄)-alcinilo ou

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
 Telef.: 01 888 51 51 / 2 / 3
 Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
 E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



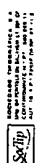
FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV. ☐	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º		N.º Objectos N.º Desenhos			
N.º (11)		DATA DO PEDIDO / / (22)			

RESUMO (continuação) (57)

(C₁-C₄)-alquilo que é substituído 1 a 4 vezes por radicais do grupo halogénico e (C₁-C₂)-alcoxi e B) pelo menos um composto herbicidamente eficaz do grupo dos compostos que são (Ba) herbicidas selectivos contra relva que cresce em culturas de cereais e/ou de milho; (Bb) herbicidas selectivos contra dicotiledóneas que crescem na cultura de cereais e/ou de milho; (Bc) herbicidas selectivos contra relva e dicotiledóneas que crescem nas culturas de cereais e/ou de milho; e (Bd) herbicidas não selectivos para terrenos não agrícolas e/ou herbicidas selectivos contra ervas daninhas e relva daninha que cresce em culturas transgénicas.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

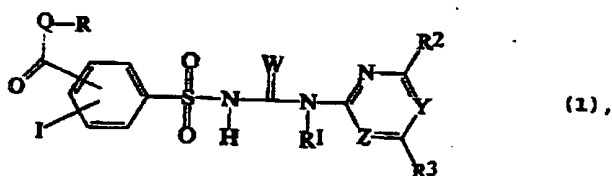


DESCRIÇÃO

“AGENTES HERBICIDAS COM ÉSTERES DO ÁCIDO 4-iodo-2-[3-(4-METOXI-6-METIL-1,3,5-TRIAZIN-2-IL)-UREIDOSSULFONIL]-BENZÓICO”

A invenção refere-se ao domínio técnico dos agentes de protecção de plantas; a invenção refere-se especialmente a agentes herbicidas com ésteres do ácido 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico e/ou os seus sais.

A partir da WO 92/13845 (PCT/EP92/00304) são conhecidas arilsulfonilureias iodadas da fórmula geral 1 e os seus sais,

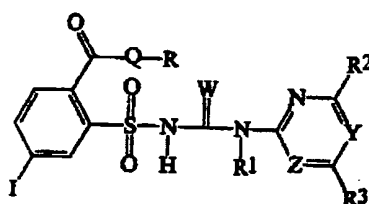


em que pela fórmula geral 1 é abrangido um grande número de compostos individuais possíveis pela definição extensa e larga dos radicais Q, W, Y, Z, R, R¹, R² e R³.

No exemplo químico 9 de acordo com a WO 92/13845 sintetiza-se 2-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-4-iodo-benzoato de metilo, enquanto o exemplo químico 10 tem como objecto a preparação de 2-iodo-3-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-

-benzoato de etilo. Um exemplo químico para a preparação de ésteres do ácido 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico não é descrito.

No Quadro 3 da WO 92/13845 enumeram-se compostos da fórmula 2



(2),

em que os Exemplos com os Números 7, 44, 81, 118, 155, 192, 229, 237, 245, 253, 261, 269, 277, 298, 299 e 300 se referem a compostos da fórmula 2 tais que Y e Z significam azoto, Q e W oxigénio, R¹ hidrogénio, R² OCH₃ e R³ CH₃. Em todos os casos apenas nos Exemplos 7 (R = metilo) e 44 (R = etilo) assim como nos exemplos 298 a 300 (sal de Na, Li, K; R = respectivamente metilo) se indica um ponto de fusão.

Exemplos biológicos para os compostos individuais referidos antes não são mencionados na WO 92/13845. Pelo contrário, refere-se uma indicação global de que os compostos da fórmula 1 podem ser utilizados com outros herbicidas. A esta indicação segue-se uma enumeração a título de exemplo de mais do que cerca de 250 substâncias activas normalizadas diferentes, em que literalmente se referem entre outros Acifluorfen, Alachlor, Amidosulfuron, Atrazine, Bentazone, Bifenox, Bromoxynil, Chlortoluron, Chlorsulfuron, Dicamba, Diclofop-methyl, Difenzoquat, Diflufenican, Fenoxaprop-ethyl, Flamprop-methyl, Fluoroglycofen-ethyl, Fluroxypyr, Fomesafen, Glufosinate, Glyphosate, Imazamethabenz-methyl, Ioxynil,

Isoproturon, Lactofen, MCPA, Mecoprop, Methabenzthiazuron, Metolachlor, Metribuzin, Metsulfuron-methyl, Pendimethalin, Primisulfuron-methyl, Ternuthylazine, Thifensulfuronmethyl, Tralkoxydim, Triasulfuron e Tribenuron-methyl. Informações que ultrapassam a simples menção das substâncias relativamente ao sentido e à finalidade de uma utilização comum são tão pouco retiráveis como uma motivação para a escolha e a combinação pretendidas de determinadas substâncias activas.

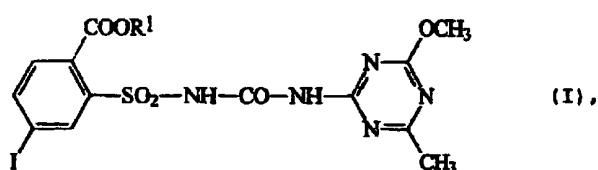
As arilsulfonilureias iodadas de acordo com a fórmula 1 conhecidas a partir da WO 92/13845 possuem na verdade uma eficácia de utilizável até boa contra um largo espectro de plantas prejudiciais economicamente importantes monocotiledóneas e dicotiledóneas e também sob as condições específicas de cultura em ervas daninhas presentes no arroz, como por exemplo Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus, Cyperus etc., são combatidas com o auxílio de substâncias activas da fórmula geral 1, para a luta de um largo espectro de ervas daninhas monocotiledóneas e dicotiledóneas que aparecem na prática agrícola sobretudo em cereais ou milho mas também em outros tipos de culturas muitas vezes não são suficientes.

Do ponto de vista do estado da técnica indicado e discutido na presente memória foi objectivo da invenção proporcionar novas misturas com actividade herbicida para que os especialistas na matéria fiquem em posição de com uma única aplicação ou com diversas aplicações de herbicidas poder controlar o espectro de ervas daninhas ou individuais para combater as espécies de ervas daninhas em cereais, milho e outros tipos de cultura. Além disso, as misturas das substâncias

activas herbicidas fundamentalmente conhecidas devem contribuir para abranger as assim chamadas "falhas de eficácia" e simultaneamente reduzir as quantidades de utilização das substâncias activas individuais.

Estes objectivos assim como outros não referidos individualmente são atingidos por meio de composições herbicidas com as características da reivindicação 1. Assim, são objecto da invenção composições herbicidas que contêm

A) pelo menos uma substância activa herbicida do grupo das fenilsulfonilureias substituídas da fórmula geral I e dos seus sais agricolamente aceitáveis, isto é, utilizáveis



na qual

R¹ significa (C₁-C₈)-alquilo, (C₃-C₄)-alcenilo, (C₃-C₄)-alcinilo ou (C₁-C₄)-alquilo, que está substituído uma a quatro vezes por radicais do grupo halogéneos e (C₁-C₂)-alcoxi

e

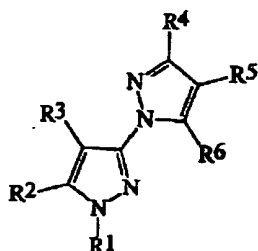
B) pelo menos um composto herbicidamente activo do grupo dos compostos que são escolhidos de

Ba) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou em milho contra ervas daninhas Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Isoproturon, Diclofop, Clodinafop, misturas de Clodinafop e Cloquintocet, Clorotoluron, Metabenzotiazuron,

Imazametabenz, Tralcoxidim, Difenzoquat, Flamprop, Flamprop-M, Pendimetalina, Nicosulfuron, Rimsulfuron, Primisulfuron,

Bb) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas

Mecoprop, Mecoprop-P, MCPA, Diclorprop, Diclorprop-P, 2,4-D, Dicamba, Fluroxipir, Ioxinil, Bromoxinil, Bifenox, Fluoroglicofen, Acifluorfen, Lactofen, Fomesafen, Oxifluorfen, ET-751, azóis da fórmula geral II



(II),

na qual

R^1 é (C_1-C_4) -alquilo,

R^2 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou (C_1-C_4) -alcoxi, cada radical dos quais pode ser substituído por um ou vários átomos de halogéneo, ou

R^1 e R^2 conjuntamente formam o grupo $(CH_2)_m$ com $m = 3$ ou 4 ,

R^3 é hidrogénio ou halogéneo,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 é hidrogénio, nitro, ciano ou um dos grupos $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ ou $-C(=X)R^{10}$,

R^6 é hidrogénio, halogéneo, ciano, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou $-NR^{11}R^{12}$,

R^7 e R^8 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, ou

R^7 e R^8 em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados formam um anel carbocíclico saturado pantagonal ou hexagonal,

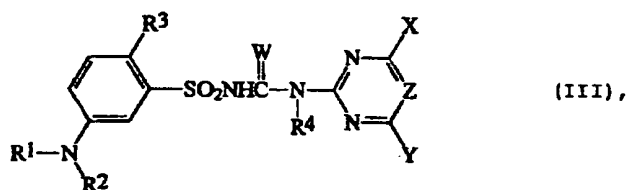
R^{10} é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, em que estes últimos podem eventualmente ser substituídos por um ou vários átomos de halogéneo, e

R^{11} e R^{12} são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo ou (C_1-C_4) -alcoxicarbonilo, em que

R^{11} e R^{12} em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados podem formar um anel carbocíclico ou aromático triangular, pentagonal ou hexagonal, em que um átomo de C pode ser eventualmente substituído por um átomo de O;

Diflufenican, Bentazon,

Bc) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou milho contra relvas e dicotiledóneas Metolaclor, Metribuzin, Atrazin, Terbutilazin, Alaclor, Acetoclor, Dimetenamid, Amidosulfuron, Metsulfuron, Tribenuron, Tifensulfuron, Triasulfuron, Clorsulfuron, Prosulfuron ou CGA-152005, sulfonilureias da fórmula geral III



na qual

R^1 é metilo, etilo, n-propilo, i-propilo ou alilo,

R^2 é $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} ou $SO_2NR^{15}R^{16}$,

R^3 é COR^{17} , $COOR^{18}$, $CONR^{19}R^{20}$ ou $CO-ON-CR^{22}R^{23}$,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 é hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_2) -haloalquilo, ciclopropilo, fenilo, benzilo ou heteroarilo com 5 ou 6 átomos no anel, em que os três radicais mencionados em

238

último lugar podem ser não substituídos ou substituídos por um ou mais átomos de halogéneo,

R^6 é (C₁-C₄)-alquilo, alilo, propargilo ou ciclopropilo,

R^8 é hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-haloalquilo ou (C₁-C₄-alcoxi)-carbonilo,

R^9 - R^{11} são independentemente uns dos outros iguais ou diferentes e significam H ou (C₁-C₄)-alquilo,

R^{14} é (C₁-C₄)-alquilo,

R^{15} e R^{16} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo,

R^{17} é hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-halogenoalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos,

R^{18} é hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₂-C₆)-alcenilo ou (C₂-C₆)-alcinilo, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais radicais do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio e $NR^{31}R^{32}$, ou (C₃-C₆)-cicloalquilo ou (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₃)-alquilo,

R^{19} é análogo a R^8 ,

R^{20} é análogo a R^9 ,

R^{22} e R^{23} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₂)-alquilo,

R^{31} e R^{32} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo

W é oxigénio ou enxofre,

X é (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo, (C₁-C₄)-alquiltio, halogéneo ou mono-(C₁-C₂-alquil)-amino ou di-(C₁-C₂-alquil)-amino,

Y é (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo ou (C₁-C₄)-alquiltio, e

Z é CH ou N,

Flupirsulfuron (DPX-KE459), Sulfosulfuron (MON37500), KIH-2023 e

Bd) herbicidas selectivos em terreno não cultivado e/ou selectivos em culturas transgénicas com eficácia contra relvas daninhas e ervas daninhas que consistem em Glufosinatos, Glufosinatos-P, glifosatos,

em que os agentes herbicidas contêm os compostos da fórmula I ou os seus sais (compostos do tipo A) e os compostos do grupo B numa proporção em peso de 1:2500 a 20:1.

Por meio das combinações de acordo com a presente invenção de substâncias activas herbicidas dos tipos A e B verifica-se ser extremamente vantajoso conseguir o controlo pretendido na prática do espectro de ervas daninhas, em que também estão abrangidos os tipos de ervas daninhas difíceis de combater. Além disso, com as combinações de acordo com a presente invenção, o consumo de quantidades de substâncias activas contidas individualmente na combinação são reduzidas, o que permite misturas em solução mais económicas do lado do utilizador. Finalmente foi possível conseguir surpreendentemente aumentos de eficácia que ultrapassam a medida esperada, pelo que as composições herbicidas da presente invenção possuem em largas proporções actividade sinérgica.

As fenilsulfonilureias que possuem substituição com iodo na posição 4 do anel de fenilo da fórmula geral I são na realidade fundamentalmente abrangidas

por exemplo pelo fórmula geral I da WO 92/13845 cuja vantagem excelente como participante em combinações para misturas sinérgicas com outras herbicidas não se pode concluir em todos os casos do estado da técnica. Especialmente não há nenhuns pontos de referência na literatura que tornem conhecido que o grupo bem e claramente esboçado dos ésteres de ácido 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico presentes na forma dos seus sais permita uma tal tomada de posição.

Têm um especial interesse para as combinações da invenção como participantes do tipo A da combinação os compostos da fórmula geral I ou os seus sais, em que R^1 significa metilo, etilo, n-propilo ou isopropilo, n-butilo, t-butilo, 2-butilo ou isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, iso-hexilo, 1,3-dimetilbutilo, n-heptilo, 1-metil-hexilo ou 1,4-dimetilpentilo.

Os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção contêm na forma de realização especialmente preferida um composto do tipo A da fórmula geral I ou os seus sais, em que R^1 significa metilo.

Os compostos do tipo A (fórmula geral I) podem formar sais em que o hidrogénio do grupo $-SO_2-NH$ é substituído por um catião apropriado para fins agrícolas. Estes sais são por exemplo sais metálicos, em especial sais alcalinos (sais de Na ou de K) ou sais alcalino-terrosos ou também sais de amónio ou sais com aminas orgânicas. Igualmente a formação de sal pode realizar-se por inserção de um ácido forte na parte de heterociclono dos compostos da fórmula I. Para esse efeito são apropriados por exemplo HCl, HNO_3 , ácido tricloroacético, ácido acético ou ácido palmítico.

Compostos especialmente vantajosos do tipo A são aqueles em que o sal do herbicida da fórmula (I) se forma por substituição do átomo de hidrogénio do grupo $\text{-SO}_2\text{-NH-}$ por um catião escolhido do grupo dos metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e amónio, preferivelmente sódio.

Sempre que os compostos da fórmula I contêm um ou mais átomos de C assimétricos ou também ligações duplas que não são especialmente indicados na fórmula geral, eles pertencem no entanto também aos compostos do tipo A. Os estereoisómeros que são possíveis pela sua forma espacial específica, como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros Z e isómeros E são todos abrangidos pela fórmula I e podem obter-se de acordo com os métodos usuais a partir das misturas dos estereoisómeros ou também por reacções estereo-selectivas em combinação com a utilização de matérias de partida estereoquimicamente puras. Os mencionados estereoisómeros na forma pura como também as suas misturas podem por consequência ser utilizados de acordo com a invenção.

Os participantes nas combinações de tipo B são como regra geral herbicidas usuais que no entanto são escolhidos com um determinado critério. Trata-se com duas excepções (subgrupo Bd)) de herbicidas que actuam selectivamente em cereais e/ou em milho contra plantas indesejadas. Às plantas prejudiciais a combater pertencem sobretudo relvas e/ou dicotiledóneas. Relativamente à actividade dos herbicidas padrão do tipo B pode haver em contrapartida uma graduação relativamente a quais as relvas eles são quase exclusivamente activos, uma outra parte preponderantemente contra dicotiledóneas, enquanto os herbicidas do tipo B do subgrupo Bc) são utilizados não só contra relvas

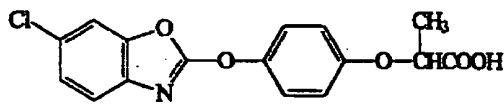
238

mas também contra dicotiledóneas. Em cada caso, verifica-se no entanto um espectro de acção optimizado para as combinações de acordo com a presente invenção por completamento e intensificação das propriedades herbicidas dos compostos do tipo A. Isto é válido não em último lugar também para os compostos do tipo B do grupo Bd), que no terreno não cultivado abrangem herbicidas não selectivos e/ou nas culturas transgénicas herbicidas selectivos com acção contra relvas e ervas daninhas.

De acordo com uma variante preferida, um agente de acordo com a presente invenção caracteriza-se pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas eficazes selectivamente contra gramíneas em cereais e/ou em milho escolhidos do grupo B1) a B15), que pertencem às classes de ácidos 2-(4-ariloxifenoxi)-propiónicos e os seus ésteres, ureias, sulfonilureias, ciclohexanodionoximas, arilalaninas, 2,6-dinitroanilinas, imidazolinonas e difenzoquat. Juntamente com as substâncias individuais mencionadas, nas mencionadas classes de substâncias químicas, encontra-se uma série de herbicidas contra relvas que são apropriados como produtos de combinação para os compostos de tipo A.

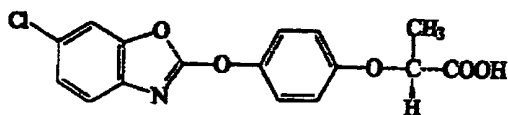
Agentes herbicidas preferidos de acordo com a presente invenção, como herbicida do tipo B contêm um ou mais herbicidas selectivamente eficazes em cereais contra relvas do grupo que consiste em

B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P



ácido (±)-2-[4-(6-cloro-1,3-benzoxazol-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico, entre outras a

forma de utilização como Fenoxaprop-etilo,

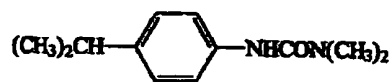


ácido (*R*)-2-[4-(6-cloro-1,3-benzoxazol-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico,

que abrange entre outras a forma de utilização mais frequente de Fenoxaprop-P-etilo,

em que os compostos B1) mencionados antes são conhecidos a partir de Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, p. 439 - 441 e 441 - 442,

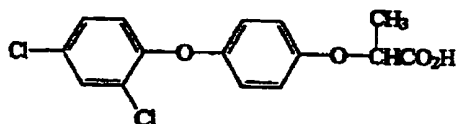
B2) Isoproturon



3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, p. 611 - 612,

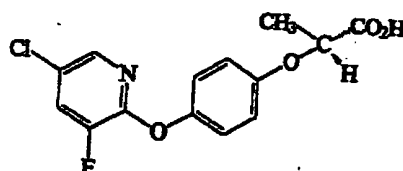
B3) Diclofop,



ácido (*RS*)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico que compreende entre outras como forma de utilização mais importante o éster de metilo, o Diclofop-metilo Pesticide Manual, 10ª Edição 1994, p. 315 - 317;

38

B4) Clodinafop,



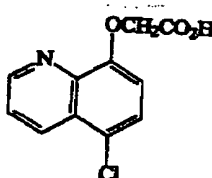
ácido (*R*)-2-[4-(5-cloro-3-fluor-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico

que abrange especialmente também a forma de utilização conhecida como
Clodinafop-propargilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, p. 216 - 217

B5) Misturas de B4) e

Cloquintocet,

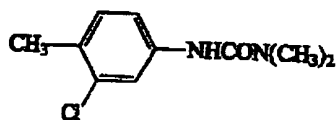


ácido (5-cloroquinolin-8-iloxi)-acético,

que é também utilizado como Cloquintocet-mexilo e constitui um antídoto
especialmente preferido para B4),

Pesticide Manual, 10ª Edição 1994, p. 226 - 227,

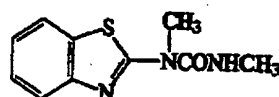
B6) Clortoluron



3-(3-cloro-*p*-tolil)-1,1-dimetilureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 195 - 196,

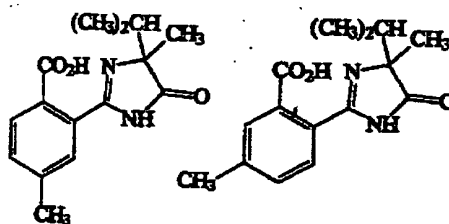
B7) Metabenzthiazuron



1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1,3-dimetilureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 670 - 671

B8) Imazametabenz,



produto da reacção que possui

ácido (±)-6-(4-isopropil-4-metil-4-oxo-2-imidazolin-2-il)-*m*-toluílico e ácido

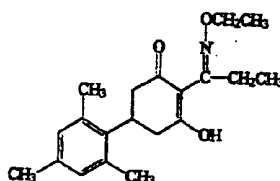
(±)-6-(4-isopropil-4-metil-4-oxo-2-imidazolin-2-il)-*p*-toluílico,

em que se pode utilizar respectivamente também o éster de metilo conhecido

pela designação Imazametabenz-metilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 582 - 584,

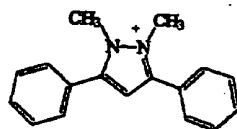
B9) Tralkoxidim



2-[1-(etoximino)-propil]-3-hidroxi-5-mesitil-ciclo-hex-2-enona

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 995 - 996,

B10) Difenzoquat,

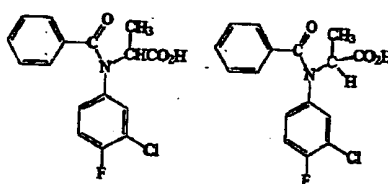


1,2-dimetil-3,5-difenilpirazólio,

por exemplo também como Difenzoquat-metilsulfato

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 330 - 331

B11) Flamprop, Flamprop-M,



N-benzoil-*N*-(3-cloro-4-fluorofenil)-DL-alanina,

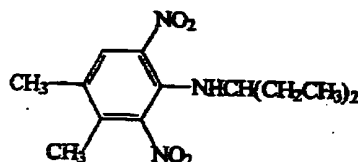
N-benzoil-*N*-(3-cloro-4-fluorofenil)-D-alanina,

abrangendo entre outros também Flamprop-metilo, Flamprop-M-metilo,
Flamprop-M-isopropilo,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 464 - 465 e 466 - 468

e

B12) Pendimetalina



N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 779 - 780.

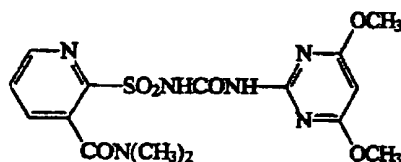
Nos compostos B1) a B12) trata-se por exemplo de herbicidas selectivamente eficazes contra relva especialmente em cereais, provenientes de uma fonte de um respectivo composto. Juntamente com a substância de base, cuja fórmula é sempre indicada para o esclarecimento, é também chamada a atenção para as modificações das substâncias de base utilizadas. Assim, por exemplo B4) (Clodinafop) é utilizado correntemente sob a forma do éster de propargilo e Diclofop (B3) sob a forma de éster de metilo, etc. Uma vez que as formas opticamente activas dos compostos do tipo B sejam usuais, fez-se também referência a estas formas (por exemplo Fenoxaprop-etilo e Fenoxaprop-P-etilo, etc.).

Os compostos B1), B3) e B4) pertencem à classe química de substâncias dos ácidos 2-(4-ariloxifenoxi)-propiónico ou dos seus derivados éster. B2), B6) e

B7) são ureias enquanto em B8) se trata de um componente das imidazolinonas, em B9) de uma ciclo-hexanodionoxima, em B11) de uma arilalanina e em B12) de uma 2,6-dinitroanilina. Não obstante os componentes deste grupo possuírem estruturas químicas relativamente diferentes umas das outras, eles formam no entanto, com base no seu espectro de actividade, assim como no facto de eles formarem misturas sinérgicas para os compostos da fórmula I, um subgrupo homogéneo.

Ainda numa outra forma de realização preferida da invenção, as combinações herbicidamente activas contêm como herbicidas do tipo B um ou vários herbicidas selectivos em milho principalmente contra ervas daninhas escolhidos do grupo que consiste em

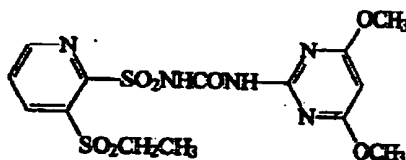
B13) Nicosulfuron



1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(3-dimetilcarbamoil-2-piridilsulfonil)-ureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 734 - 735,

B14) Rimsulfuron

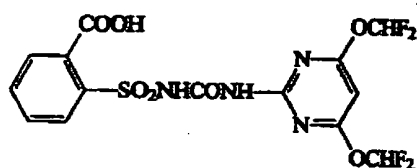


1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(3-etilsulfonil-2-piridilsulfonil)-ureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 904 - 905

e

B15) Primisulfuron



ácido 2-[4,6-bis-(difluorometoxi)-pirimidin-2-ilcarbamoílsulfamoíl]-benzóico

que é principalmente empregado sob a forma de Primisulfuron-metilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 829 - 830.

Os mencionados compostos B13) a B15) pertencem ao grupo químico das sulfonilureias. Eles são estruturalmente diferentes das sulfonilureias da fórmula geral I.

Misturas especialmente vantajosas no quadro da invenção, como compostos do tipo B na combinação de acordo com a presente invenção contêm Diclofop-metilo, Fenoxaprop-P-etilo, Isoproturon, misturas de Clodinafop-propargilo com Cloquintocet-mexilo (conhecidas sob a designação protegida Topik®), Imazametabenz-metilo, Nicosulfuron e/ou Rimsulfuron.

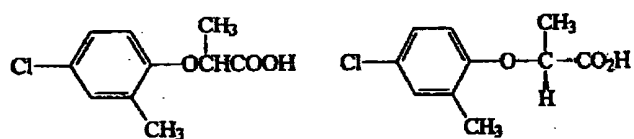
Outros agentes que pertencem à invenção são aqueles que contêm herbicidas do tipo B a partir do subgrupo Bb). Neste caso, têm utilização especialmente vantajosa um ou mais herbicidas activos selectivos em cereais e/ou em milho contra dicotiledóneas a partir dos grupos B16) a B33) que abrange ácidos ariloxialquilcarboxílicos, hidroxibenzonitrilos, éteres difenílicos, azóis e pirazóis,

288

Diflufenican e Bentazon.

De entre os ácidos ariloxialquilcarboxílicos possíveis são preferidos aqueles que são escolhidos do grupo que consiste em

B16) Mecoprop, Mecoprop-P

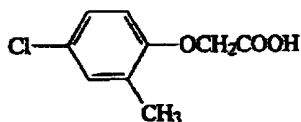


ácido (*RS*)-2-(4-cloro-*o*-toliloxi)-propiónico

ácido (*R*)-2-(4-cloro-*o*-toliloxi)-propiónico

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 646 - 647 e 647 - 648,

B17) MCPA

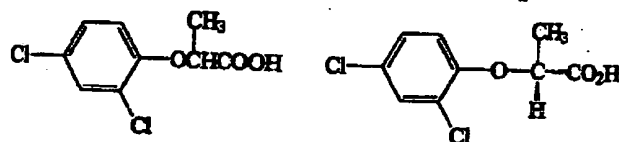


ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)-acético,

as formas principalmente utilizadas são entre outros MCPA-butotilo, MCPA-dimetilamónio, MCPA-isotilo, MCPA-potássio, MCPA-sódio,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 638 - 640,

B18) Dicloroprop, Dicloroprop-P



ácido (*RS*)-2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico,

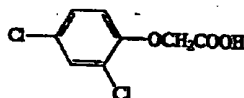
ácido (*R*)-2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico,

são usuais entre outros também Dicloroprop-butotilo, Dicloroprop-etilamónio,

Dicloroprop-iso-octilo, Dicloroprop-potássio,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 309 - 311 e 311 - 312,

B19) 2,4-D

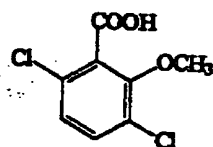


ácido (2,4-diclorofenoxi)-acético,

formas utilizadas frequentemente : 2,4-D-butotilo, 2,4-D-butilo, 2,4-D-dimetilamónio, 2,4-D-diolamina, 2,4-D-iso-octilo, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-trolamina,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 271 - 273,

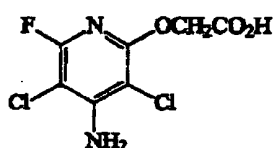
B20) Dicamba



ácido 3,6-dicloro-*o*-anísico

utilizado entre outros como dicamba-dimetilamônio, Dicamba-potássio, Dicamba-sódio, Dicamba-trolamina,
Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 298 - 300 e

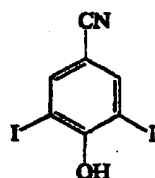
B21) Fluroxipir



ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluor-2-piridiloxiacético,
outra forma de utilização : Fluroxipir-metilo,
Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 505 - 507.

Têm também um interesse especial agentes herbicidas com hidroxibenzonitrilos que actuam selectivamente em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas. A estes pertencem preferivelmente

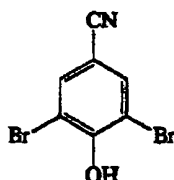
B22) Ioxinil



4-hidroxi-3,5-di-iodobenzonitrilo,
formas de utilização frequentes : Ioxinil-octanoato, Ioxinil-sódio,
Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 598 - 600 e

ZSS

B23) Bromoxinil



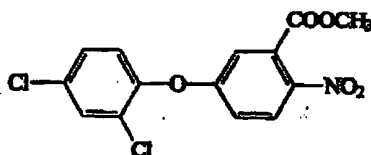
3,5-dibromo-4-hidroxi-benzonitrilo

frequentemente utilizado sob a forma de Bromoxinil-octanoato, Bromoxinil-potássio,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 121 - 123.

Outros agentes herbicidas vantajosos de acordo com a invenção caracterizam-se pelo facto de, como herbicida do tipo B), conterem um ou mais éteres de difenilo selectivamente activos em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas, que são escolhidos dos seguintes herbicidas

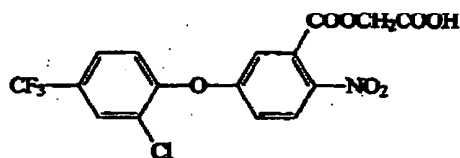
B24) Bifenox



5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 94 - 96,

B25) Fluoroglicofen

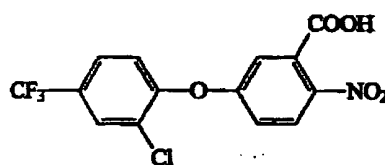


ácido etil-*O*-[5-(2-cloro- α,α,α -trifluor-*p*-toliloxi)-2-nitrobenzoil]-glicólico,

outra forma de utilização : Fluoroglicofen-etilo,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 492 - 494,

B26) Acifluorfen

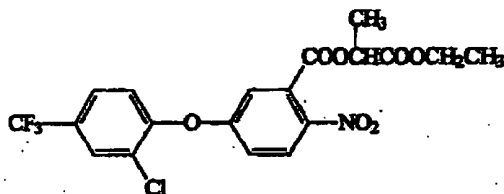


ácido 5-(2-cloro- α,α,α -trifluor-*p*-toliloxi)-2-nitrobenzóico,

também utilizado como Acifluorfen-sódio,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 12 - 13,

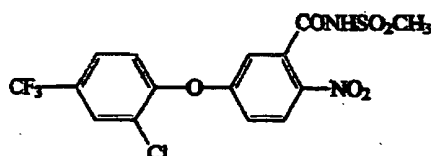
B27) Lactofen



O-[5-(2-cloro- α,α,α -trifluor-*p*-toliloxi)-2-nitrobenzoil]-DL-lactato,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 623,

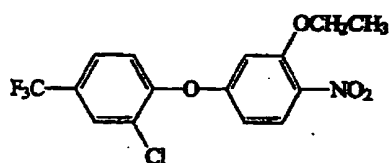
B28) Fomesafen



5-(2-cloro- α,α,α -trifluor-*p*-toliloxi)-*N*-metilsulfonil-2-nitrobenzamida,
utilizado também como Fomesafen-sódio,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 520 - 521 e

B29) Oxifluorfen

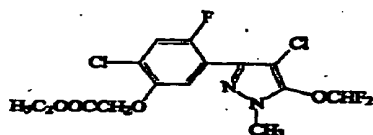


éter 2-cloro- α,α,α -trifluor-*p*-tolil-3-etoxi-4-nitrofenílico

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 764 - 765.

São também de especial interesse agentes herbicidas que, como composto do tipo B, contêm um ou mais azóis e pirazóis selectivamente activos em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas, que são escolhidos do grupo que consiste nos seguintes herbicidas

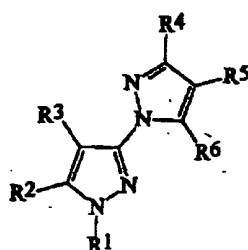
B30) ET-751



2-cloro-5-(4-cloro-5-difluorometoxi-1-metilpirazol-3-il)-4-fluorfenoxiacetato
de etilo,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 400 e

B31) Azóis da fórmula geral II



(II),

na qual

R^1 é (C_1-C_4) -alquilo,

R^2 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou (C_1-C_4) -alcoxi, dos quais cada um dos radicais pode ser monossustituído ou polissustituído por átomos de halogéneo, ou

R^1 e R^2 em conjunto formam o grupo $(CH_2)_m$ com $m = 3$ ou 4 ,

R^3 é hidrogénio ou halogéneo,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 é hidrogénio, nitro, ciano ou um dos grupos $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ ou $-C(=X)R^{10}$,

R^6 é hidrogénio, halogéneo, ciano, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou $-NR^{11}R^{12}$,

R^7 e R^8 são iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

ou

R^7 e R^8 em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados formam um anel carbocíclico saturado pentagonal ou hexagonal,

R^{10} é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, em que os últimos podem eventualmente ser substituídos por um ou mais átomos de halogéneo, e

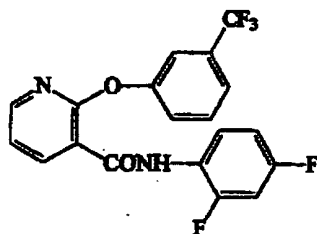
R^{11} e R^{12} são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo ou (C_1-C_4) -alcoxycarbonilo, em que

R^{11} e R^{12} em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados podem formar um anel carbocíclico triangular, pentagonal ou hexagonal ou aromático, em que um átomo de C opcionalmente pode ser substituído por um átomo de O;

em que os azóis da fórmula geral II, entre outros, são conhecidos a partir de WO 94/08999.

Como composto do tipo B é também preferido

B32) Diflufenican



2',4'-difluor-2-(α,α,α -trifluoro-m-toliloxi)-nicotinánilida,

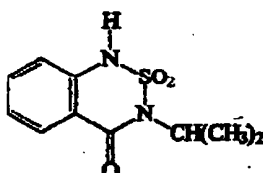
Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 335 - 336.

Uma forma de realização vantajosa da invenção caracteriza-se pelo facto

358

de, como herbicida do tipo B, conter um agente herbicida

B33) Bentazon



3-isopropil-1*H*-2,1,3-benzotriazin-4(3*H*)-ona-2,2-dióxido

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 90 - 91.

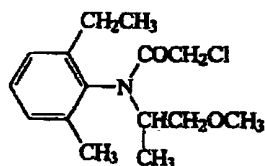
Dos compostos do tipo B com selectividade em cereais e/ou milho e actividade contra dicotiledóneas {subgrupo Bb) com as substâncias activas herbicidas B16) - B33) assim como os seus derivados usuais} são apropriados MCPA, Mecoprop, Dicamba, Fluroxipir, Diflufenican, Ioxinil e/ou Fluoroglicofen como componente de um agente herbicida de acordo com a presente invenção de maneira muito especial.

Um terceiro subgrupo de compostos cuja mistura com compostos do tipo A garante a obtenção de agentes herbicidas com propriedades salientes é o subgrupo Bc) dos herbicidas que actuam selectivamente em cereais e/ou milho contra relvas daninhas e dicotiledóneas com os compostos do tipo B B34) a B51). Substâncias do tipo B com este perfil de actividade de preferência encontram-se incluídas nas classes de substâncias químicas dos derivados de triazina, cloroacetanilidas e das sulfonilureias, que são diferentes das sulfonilureias indicadas na fórmula I.

São componentes entre outros aqueles que são preponderantemente selectivos em cereais e eventualmente em milho contra relvas daninhas e dicotiledóneas. Entre eles interessam sobretudo os derivados de triazina

herbicidamente activas e cloroacetanilidas, que são escolhidos do grupo que é formado pelas substâncias activas

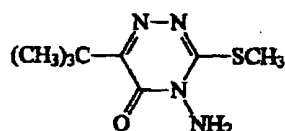
B34) Metolaclor



2-cloro-6'-etil-*N*-(2-metoxi-1-metiletil)-acet-*o*-toluidida

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 693 - 694,

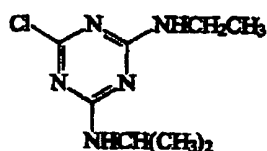
B35) Metribuzina



4-amino-6-*terc*-butil-4,5-di-hidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-ona

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 699 - 700,

B36) Atrazina



6-cloro-*N*²-etil-*N*⁴-isopropil-1,3,5-triazin-2,4-diamina

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 51 - 52,

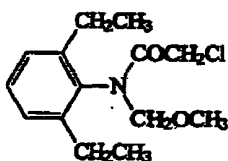
B37) Terbutilazina



*N*³-*tert*-butil-6-cloro-*N*⁴-etil-1,3,5-triazin-2,4-diamina

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 960 - 961,

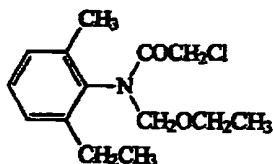
B38) Alaclor



2-cloro-2',6'-dietil-*N*-metoximetilacetanilida

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 21 - 22,

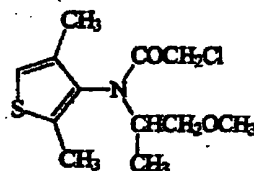
B39) Acetoclor



2-cloro-*N*-etoximetil-6'-etilacet-*o*-toluidida

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 10 - 11 e

B40) Dimetenamida

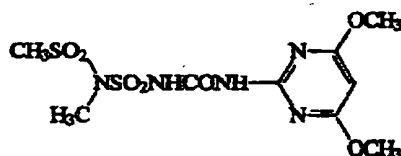


(*RS*)-2-cloro-*N*-(2,4-dimetil-3-tienil)-*N*-(2-metoxi-1-metiletil)-acetamida,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 345 - 346.

As composições herbicidas de acordo com a invenção, num aperfeiçoamento vantajoso possuem como componente do tipo B uma ou mais sulfonilureias que actuam selectivamente em cereais e eventualmente selectivamente em milho contra relvas daninhas e dicotiledóneas, que são diferentes dos compostos do tipo A. Sulfonilureias especialmente preferidas deste tipo são, entre outras :

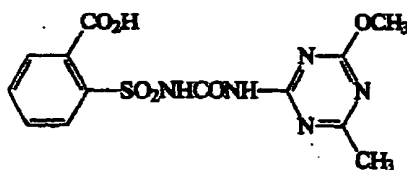
B41) Amidosulfuron



1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-metil(metil)sulfamoilureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 34 - 35,

B42) Metsulfuron



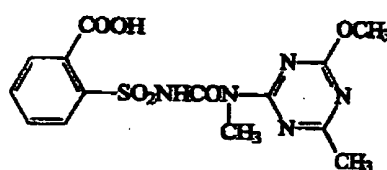
258

ácido 2-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-ilcarbamoilsulfamoíl)-benzóico,

geralmente empregado sob a forma de Metsulfuron-metilo,

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 701 - 702

B43) Tribenuron

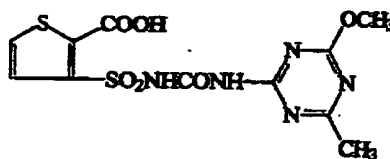


ácido 2-[4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il(metil)carbamoilsulfamoíl]-benzóico,

geralmente empregado sob a forma de Tribenuron-metilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 1010 - 1011,

B44) Tifensulfuron

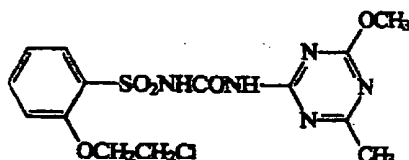


ácido 3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-ilcarbamoilsulfamoíl)-tiofen-2-carboxílico,

na maior parte das vezes utilizado como Tifensulfuron-metilo

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 976 - 978,

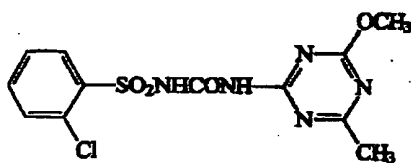
B45) Triasulfuron



1-[2-(2-cloroetoxi)-fenilsulfonil]-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 1005 - 1006,

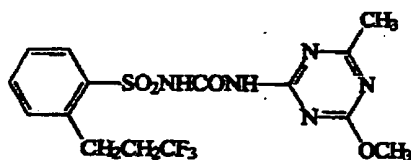
B46) Clorsulfuron



1-(2-clorofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 203 - 205,

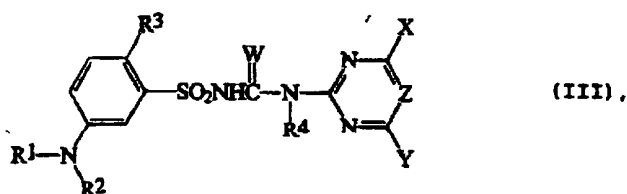
B47) Prosulfuron ou CGA-152005



1-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-3-[2-(3,3,3-trifluoropropil)-fenil-sulfonil]-ureia

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 865 - 866,

B48) Sulfonilureias da fórmula geral III



na qual os símbolos significam

R^1 , (C_1-c_4) -alquilo, (C_2-C_4) -alcenilo ou (C_2-C_4) -alcinilo, preferivelmente (C_1-C_4) -alquilo, alilo ou propargilo,

R^2 , $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} ou $SO_2NR^{15}R^{16}$,

R^3 , COR^{17} , $COOR^{18}$, $CONR^{19}R^{20}$ ou $CO-ON=CR^{22}R^{23}$, preferivelmente $COOR^{18}$,

R^4 , hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, de preferência hidrogénio ou metilo,

R^5 , hidrogénio, (C_1-C_6) -alquilo, que é não substituído ou substituído por um ou mais radicais do grupo formado por halogéneo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -alquiltio ou $NR^{31}R^{32}$, ou (C_3-C_6) -cicloalquilo, fenilo não substituído ou substituído, benzilo não substituído ou substituído ou heteroarilo não substituído ou substituído, preferivelmente H, (C_1-C_6) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais radicais do grupo (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi e halogéneo,

R^6 , (C_1-C_6) -alquilo, (C_2-C_6) -alcenilo, (C_2-C_6) -alcinilo, (C_1-C_6) -halogenoalquilo ou (C_3-C_6) -cicloalquilo, preferivelmente (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, alilo, propargilo ou (C_3-C_6) -ciclopropilo,

R^7 , (C_1-C_4) -alquilo,

R⁸, hidrogénio, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₄)-halogenoalquilo, (C₁-C₄)-alcoxi ou (C₁-C₄-alcoxi)-carbonilo,

R⁹, hidrogénio, (C₁-C₆)-alquilo, que é não substituído ou substituído por um ou mais radicais do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alcoxi e NR³¹R³², ou CO-R³³, CO-R³⁴ ou CO-NR³⁵R³⁶ ou

R⁸ e R⁹ considerados conjuntamente formam um radical bivalente da fórmula
-(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- ou -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,

R¹⁰, análogo a R⁸,

R¹¹, análogo a R⁹,

R¹², análogo a R⁶,

R¹³, análogo a R⁶,

R¹⁴, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-halogenoalquilo, de preferência (C₁-C₄)-alquilo ou (C₁-C₄)-halogenoalquilo,

R¹⁵, R¹⁶, independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo,

R¹⁷, hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-halogneoalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos,

R¹⁸, hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₂-C₆)-alcenilo ou (C₂-C₆)-alcinilo, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais radicais do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio e NR³¹R³², ou (C₃-C₆)-cicloalquilo ou (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₃)-alquilo,

R¹⁹ é análogo a R⁸,

238

R^{20} é análogo a R^9 ,

R^{22} e R^{23} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes significando hidrogénio ou (C_1-C_2) -alquilo,

R^{29} , hidrogénio, hidroxil, amino, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, (C_1-C_4) -alquilo ou (C_1-C_4) -alcoxi,

R^{30} , hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

os R^{31} e R^{32} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{33} , hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_3-C_6) -cicloalquilo ou fenilo, que é não substituído ou substituído por um ou mais radicais do grupo halogéneo, (C_1-C_4) -alquilo e (C_1-C_4) -alcoxi,

R^{34} , (C_1-C_4) -alquilo, alilo, propargilo ou cicloalquilo,

R^{35} e R^{36} , independentemente um do outro são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

W, oxigénio ou enxofre,

X, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_1-C_4) -alquiltio, halogéneo ou mono- (C_1-C_2) -alquil)-amino ou di- (C_1-C_2) -alquil)-amino, de preferência metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, cloro, $NHCH_3$ ou $N(CH_3)_2$,

Y, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogenoalquilo ou (C_1-C_4) -alquiltio, preferivelmente metilo, etilo, metoxi, etoxi e

Z, CH ou N,

em que as sulfonilureias da fórmula geral III são conhecidas a partir de WO

94/10154,

em que como componentes B) da combinação são de especial interesse compostos da fórmula geral III,

na qual os simbolos significam

R^1 , metilo, etilo, n-propilo, i-propilo ou alilo,

R^2 , $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} ou $SO_2NR^{15}R^{16}$,

R^3 , COR^{17} , $COOR^{18}$, $CONR^{19}R^{20}$ ou $CO-ON=CR^{22}R^{23}$,

R^4 , hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 , hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_2) -halogenoalquilo, ciclopropilo, fenilo, benzilo ou heteroarilo pentagonal ou hexagonal, em que os 3 radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais átomos de halogéneo,

R^6 , (C_1-C_4) -alquilo, alilo, propargilo ou ciclopropilo,

R^8 , hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo ou (C_1-C_4) -alcoxi-carbonilo,

R^9-R^{11} , independentemente uns dos outros são iguais ou diferentes e significam H ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{14} , (C_1-C_4) -alquilo,

R^{15} e R^{16} , independentemente um do outro são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{17} , hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_3-C_6) -cicloalquilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos,

R^{18} , hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_2-C_6) -alcenilo ou (C_2-C_6) -alcinilo, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais radicais do grupo halogéneo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -alquiltio e $NR^{31}R^{32}$, ou (C_3-C_6) -cicloalquilo ou (C_3-C_6) -cicloalquil- (C_1-C_3) -alquilo,

R^{19} , análogo a R^8 ,

R^{20} , análogo a R^9 ,

R^{22} e R^{23} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{31} e R^{32} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

W, oxigénio ou enxofre,

X, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_1-C_4) -alquiltio, halogéneo ou mono- (C_1-C_2) -alquil-amino ou di- (C_1-C_2) -alquil-amino,

Y, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -halogenoalquilo ou (C_1-C_4) -alquiltio, e

Z, CH ou N,

em que como participantes B) da combinação interessam de maneira especial também compostos da fórmula geral III, em que

R^1 significa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo ou alilo,

R^2 significa $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} ou $SO_2NR^{15}R^{16}$,

R^5 significa hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_2) -halogenoalquilo, ciclopropilo, fenilo, benzilo ou heteroarilo pentagonal ou hexagonal, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais átomos de halogénio,

258

R^6 significa (C_1-C_4) -alquilo, alilo, propargilo ou ciclopropilo,

R^8 significa hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo ou (C_1-C_4) -alcoxi-carbonilo,

R^9-R^{11} independentemente uns dos outros, são iguais e diferentes e significam H ou (C_1-C_4) -alquilo,

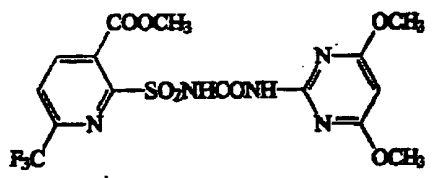
R^{14} significa (C_1-C_4) -alquilo e

R^{15} e R^{16} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

em que são extraordinariamente convenientes como membros B) da combinação compostos da fórmula geral III, na qual

R^5 significa H, CH_3 , C_2H_5 , n- ou i- C_3H_7 , n-, i-, t- ou 2-butilo, n-pentilo, CF_3 , CH_2Cl , CCl_3 , CH_2Br , CH_2CCl_3 , ciclopropilo, fenilo, tienilo, furilo ou piridilo, em que os quatro radicais mencionados em último lugar podem ser substituídos por 1 a 3 átomos de halogéneo,

B49) Flupirsulfuron (DPX-KE459)

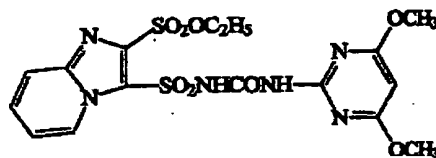


como sal de sódio,

apresentado antes na Brighton Crop Protection Conference Weeds 1995,

e/ou

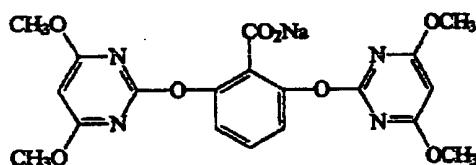
B50) Sulfosulfuron (MON37500)



apresentado antes na Brighton Crop Protection Conference Weeds 1995.

Além disso, possuem interesse os agentes herbicidas de acordo com a invenção em ainda uma outra forma de realização preferida como componentes do tipo B :

B51) KIH-2023

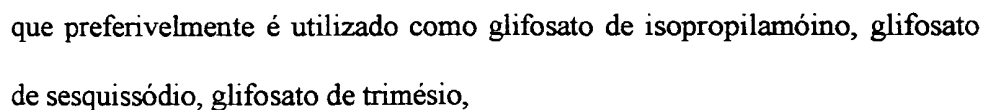


2,6-bis-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-oxi]-benzoato de sódio

Pesticide Manual, 10ª Edição 1994, P. 620.

Dos compostos do tipo B com selectividade em cereais e/ou milho e actividade contra relvas daninhas e dicotiledóneas {subgrupo Bc} com as substâncias activas herbicidas B34) - B51) assim como os seus derivados usuais} são apropriados Atrazina, Metsulfuron-metilo, Tribenuron-metilo e/ou Amidosulfuron de maneira muito especial como componente de um agente herbicida de acordo com a presente invenção.

Um quarto subgrupo de compostos, cuja mistura com compostos do tipo A garantem a obtenção de agentes herbicidas com actividade superaditiva, é o



ZS

Pesticide Manual, 10ª Edição, 1994, P. 542 - 544.

Combinações das substâncias activas A + B possuem efeitos superaditivos, isto é, com igual controlo das plantas daninhas, por meio dos agentes herbicidas de acordo com a presente invenção, é possível diminuir a quantidade de utilização e/ou aumentar a margem de segurança em relação a sobretudo culturas de cereais e/ou de milho. Ambos estes factos são convenientes não só do ponto de vista económico mas também do ponto de vista ecológico. A escolha das quantidades dos componentes A + B a utilizar, a proporção dos componentes A : B e a ordem da sequência no tempo da aplicação, assim como por exemplo a formulação que se escolhe são dependentes de uma série de factores. A este respeito não são sem importância entre outros o tipo dos participantes na mistura, o estado de desenvolvimento das ervas daninhas ou relvas daninhas, o espectro de ervas daninhas a combater, factores ambientais, condições climáticas, condições do terreno, etc.

De maneira especialmente preferida da forma de realização de acordo com a invenção, os agentes herbicidas de acordo com a invenção caracterizam-se pelo facto de possuírem um teor sinergicamente activo de uma combinação dos compostos da fórmula I ou dos seus sais (compostos do tipo A) com compostos do grupo B. Neste caso, é sobretudo de realçar que, mesmo em combinação com quantidades de utilização ou proporções em peso de A:B em que não se detecta em cada caso um efeito de sinergia sem mais - possivelmente porque os compostos individuais usualmente são usados na combinação em quantidades de utilização muito diferentes ou também porque o controlo das plantas daninhas é já muito bom

pelos compostos individuais, com os agentes herbicidas da invenção é em geral inerente uma acção sinérgica.

As proporções em peso A : B dos herbicidas combinados podem como se mencionou variar igualmente como as suas quantidades de utilização dentro de largos limites. No contexto da invenção, utilizam-se agentes herbicidas que contêm compostos da fórmula I ou os seus sais (compostos tipo A) e compostos do grupo B numa proporção em peso de 1:2500 a 20:1.

De preferência utilizam-se as seguintes proporções em peso :

Compostos do Tipo B	Proporções de mistura A : B	
	Usuais	Preferidas
Ba) Herbicidas de relva daninha em cereais {por exemplo B1) - B12)}	1:500 a 1:1	1:200 a 1:2
Ba) Herbicidas de relva daninha em milho {por exemplo B13) - B15)}	1:30 a 8:1	1:10 a 1:1
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B16) e B21)}	1:1500 a 1:1	1:500 a 1:10

28

Compostos do Tipo B	Proporções de mistura A : B	
	Usuais	Preferidas
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B22) e B23)}	1:500 a 1:1	1:200 a 1:3
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B24) e B29)}	1:500 a 8:1	1:300 a 2:1
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B30) e B31)}	1:20 a 20:1	1:10 a 10:1
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B32)}	1:250 a 1:1	1:100 a 1:3
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B33)}	1:2500 a 1:5	1:2000 a 1:10

Compostos do Tipo B	Proporções de mistura A : B	
	Usuais	Preferidas
Bc) Herbicidas de relva daninha e de dicotiledóneas em cereais e/ou milho {por exemplo B34) - B40)}	1:2500 a 1:2	1:2000 a 1:4
Bc) Herbicidas de relva daninha e de dicotiledóneas em cereais e/ou milho {por exemplo B41) - B51)}	1:40 a 20:1	1:20 a 10:1
Bd) Não selectivos ou apenas selectivos em culturas transgénicas Herbicidas de banda larga {por exemplo B52) e B53)}	1:1500 a 1:2	1:1000 a 1:10

As quantidades de utilização do herbicida A nas combinações de substâncias activas de acordo com a presente invenção ficam compreendidas entre 0,1 e 100 g de ai/ha (ai = ingredientes activos, isto é quantidades de utilização relativas à substância activa), preferivelmente entre 2 e 40 g de ai/ha.

As quantidades de utilização de compostos do tipo B, nas misturas de acordo com a presente invenção, em geral, montam a :

Compostos do Tipo B	Quantidades de utilização g de ai/ha	
	Usadas	Preferidas
Ba) Herbicidas de relva daninha em cereais {por exemplo B1) - B12)}	10 a 4000	50 a 1000
Ba) Herbicidas de relva daninha em milho {por exemplo B13) - B15)}	5 a 60	5 a 30
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B16) e B21)}	50 a 3000	100 a 2000
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B22) e B23)}	50 a 1000	100 a 500
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B24) e B29)}	5 a 1000	10 a 500
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B30) e B31)}	3 a 25	5 a 20

Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B32)}	50 a 500	100 a 250
Bb) Herbicidas de dicotiledóneas em cereais e milho {por exemplo B33)}	500 a 2500	750 a 2000
Bc) Herbicidas de relva daninha e de dicotiledóneas em cereais e/ou milho {por exemplo B34) - B40)}	100 a 5000	250 a 2500
Bc) Herbicidas de relva daninha e de dicotiledóneas em cereais e/ou milho {por exemplo B41) - B51)}	2 a 80	5 a 50
Bd) Não selectivos ou apenas selectivos em culturas transgénicas Herbicidas de banda larga {por exemplo B52) e B53)}	100 a 3000	100 a 1000

As combinações de substâncias activas de acordo com a presente

28

invenção podem existir não só como formulações mistas dos dois componentes que são diluídas com água de acordo com a maneira de proceder corrente para utilização mas também são preparadas como as assim chamadas misturas em tanque por diluição conjunta dos componentes formulados separadamente com água.

As substâncias activas dos tipos A e B podem ser formuladas de diferentes maneiras, de acordo com os parâmetros biológicos e/ou fisico-químicos pretendidos. Como possibilidades de formulação interessam por exemplo : pós molháveis (WP), concentrados emulsionáveis (EC), pós solúveis em água (SP), concentrados solúveis em água (SL), emulsões concentradas (BW) como óleo-em-água, emulsões água-em-óleo, soluções ou emulsões pulverizáveis, suspensões de cápsulas (CS), dispersões à base de óleo ou de água (SC), suspoemulsões, concentrados em suspensão, agentes de polvilhação (DP), soluções miscíveis com óleo (OL), agentes corrosivos, granulados (GR) com a forma de microgranulados, granulados de pulverização, granulados de elevação e granulados de absorção, granulados para o terreno ou para a aplicação de polvilhação, granulados solúveis em água (SG), granulados dispersáveis em água (WG), formulações de ULV (volume ultrapequeno), microcápsulas e ceras.

Estes tipos de formulações individuais são em princípio conhecidos e são por exemplo descritos em Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Volume 7, C. Hauscr Verlag Munique, 4ª Edição 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Os agentes auxiliares de formulação necessários, como materiais inertes,

agentes tensioactivos, dissolventes e outros aditivos são igualmente conhecidos e são por exemplo descritos em : Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers"; 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen "Introduction of Clay colloid Chemistry", 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; Marsden "Solvents Guide, 2ª Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley e Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Estugarda 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Volume 7, C. Hauser Verlag Munique, 4ª Edição, 1986.

À base destas formulações podem-se também preparar combinações com outras substâncias pesticidamente activas, herbicidas, insecticidas, fungicidas, assim como antidotos, protectores, adubos e/ou reguladores do crescimento, por exemplo sob a forma de uma formulação pronta ou como mistura em tanque.

De maneira especialmente vantajosa as combinações herbicidas da invenção preparam-se, formulando os compostos da fórmula I ou os seus sais (compostos do tipo A) com um ou mais compostos do tipo B analogamente a uma formulação de protecção de plantas usual do grupo que contém pós de pulverização solúveis em água (WP), granulados dispersáveis em água (WDG), granulados emulsionáveis em água (WEG), suspoemulsões (SE) e concentrados de suspensão em óleo (SC).

Pós de pulverização são composições uniformemente dispersáveis em água que juntamente com as substâncias activas contêm, além de uma substância

inerte ou de diluição, ainda agentes tensioactivos iónicos e/ou do tipo não iónico (agente molhante, agente dispersante), por exemplo alquilfenóis polioxietilados, álcoois gordos e aminas gordas polioxietilados, álcool gordo-poliglicol éter sulfatos, alcano sulfonatos ou alquilarilsulfonatos, ligninossulfonato de sódio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-dissulfonato de sódio, dibutilnaftalenossulfonato de sódio ou também sal de sódio de ácido oleilmetiltaurínico.

Concentrados emulsionáveis são preparados por dissolução da substância activa ou das substâncias activas com um dissolvente orgânico, por exemplo butanol, ciclo-hexanona, dimetilformamida, xileno ou também hidrocarbonetos aromáticos de elevado ponto de ebulição ou outros hidrocarbonetos com adição de um ou vários agentes tensioactivos de tipo iónico e/ou não iónico (emulsionantes). Como emulsionantes podem por exemplo utilizar-se : sais de cálcio de ácido alquilarilsulfónico como dodecilbenzenos de Ca ou agentes emulsionantes não iónicos como ésteres de ácido gordo de poliglicol, éteres alquilarilpoliglicólicos, éteres de álcool gordo poliglicólicos, produtos de condensação de óxido de propileno-óxido de etileno (por exemplo polímeros bloco), alquilpoliéteres, ésteres de sorbitano de ácidos gordos, ésteres de polioxietilenossorbitano de ácidos gordos ou outros ésteres de polioxietilenossorbitano.

Obtêm-se agentes de polvilhação por moagem da substância activa ou das substâncias activas com materiais finamente divididos, por exemplo talco, argilas naturais, como caulino, bentonite e pirofilite ou terras de diatomáceas.

Podem-se preparar granulados ou por pulverização da substância activa ou das substâncias activas sobre material inerte granulado com capacidade de

adsorção ou por aplicação de concentrados de substância activa por meio de agentes adesivos, por exemplo álcool polivinílico, poliacrilato de sódio ou também óleos minerais, sobre a superfície de materiais de suporte como areia, caulinite ou de material inerte granulado. Granulados dispersáveis em água são como regra geral preparados de acordo com o processo usual como secagem por pulverização, granulação em leito turbilionario, granulação em disco, mistura em misturadores de elevada velocidade e extrusão sem material inerte sólido. Também se podem granular substâncias activas apropriadas de acordo com maneira corrente usada para a preparação de grânulos de adubos de maneira usual - caso se pretenda em mistura com adubos.

As composições agroquímicas de acordo com a invenção contêm em geral 0,1 a 99 % em peso, especialmente 2 a 95 % em peso de substâncias activas dos tipos A e B, juntamente com agentes auxiliares de formulação correntes.

As concentrações das substâncias activas A + B nas formulações podem ser diferentes. Em pós de pulverização a concentração de substância activa monta por exemplo a cerca de 10 a 95 % em peso, sendo a parte restante para completar a 100 % constituída por componentes usuais das formulações. No caso de concentrados emulsionáveis, a concentração de substância activa pode montar a cerca de 1 até 85 % em peso, de preferência 5 a 80 % em peso. Formulações com a forma de pó contêm cerca de 1 a 25 % em peso, na maior parte dos casos até 20 % em peso de substâncias activas, soluções pulverizáveis cerca de 0,2 a 25 % em peso, preferivelmente 2 a 20 % em peso de substâncias activas. Nos granulados tais como granulados dispersáveis, o teor de substância activa depende parcialmente do facto

238

de o composto activo ser líquido ou sólido e quais os agentes auxiliares de granulação e substâncias de carga que são utilizados. Em geral, o teor nos granulados dispersáveis em água está compreendido entre 10 e 90 % em peso.

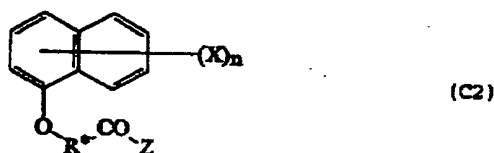
Além disso, as mencionadas formulações de substância activa eventualmente contêm os respectivos agentes adesivos, molhantes, dispersantes, emulsionantes, auxiliares da protecção, conservantes, de protecção contra a geada e dissolventes, materiais de carga, corantes e de suporte, agentes antiespumificantes, inibidores de evaporação e agentes que influenciam o valor de pH e a viscosidade.

Em virtude das relativamente pequenas quantidades de utilização das combinações A + B de acordo com a presente invenção, a sua compatibilidade é em geral já muito boa. Especialmente por meio das combinações de acordo com a presente invenção, consegue-se uma diminuição da quantidade de utilização absoluta, em comparação com a utilização individual de uma substância activa herbicida. Para se aumentar ainda a compatibilidade e/ou a selectividade das combinações herbicidas de acordo com a presente invenção, caso se pretenda, é em todos os casos vantajoso utilizar conjuntamente em mistura ou de maneira temporalmente separada em conjunto com "safeners" ou antídotos. Como "Safener" ou antídoto para as combinações de acordo com a presente invenção interessam compostos, por exemplo, de EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4 891 057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) e dos pedidos de patente internacional PCT/EP 90/01966 (WO-91/08202) e PCT/EP 90/02020 (WO-91/078474) e literatura aí citada ou podem ser preparados de acordo com os processos aí descritos. Outros "Safeners" são conhecidos por meio de FP-A-94 349

(US-A-4 902 304), EP-A-191 736 (US-A-4 881 966) e EP-A-0 492 366.

No caso de isso ser favorável, as misturas herbicidas ou combinações de utilização da invenção caracterizam-se por possuírem um teor adicional de

C) um ou mais compostos das fórmulas C1 e C2,



nas quais

X significa hidrogénio, halogéneo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, nitro ou (C₁-C₄)-halogenoalquilo,

Z significa OR¹, SR¹, NR¹R, em que R significa hidrogénio, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi ou fenilo eventualmente substituído, ou um heterociclo triangular, quadrangular, pentagonal, hexagonal ou heptagonal saturado ou insaturado com pelo menos um átomo de N e até 3 heteroátomos, que está ligado com o grupo carbonilo por intermédio do átomo de N e é substituído por radicais do grupo (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi ou fenilo eventualmente substituído, preferivelmente um radical da fórmula OR¹, NHR¹ ou N(CH₃)₂, em especial OR¹,

R* significa uma cadeia (C₁-C₂)-alquilenos (= cadeia (C₁-C₂)-alcanodiilo), que pode ainda ser substituída por 1 ou 2 radicais (C₁-C₄)-alquilo ou por [(C₁-C₃)-alcoxi]-carbonilo, preferivelmente -CH₂-,

R¹ significa hidrogénio, (C₁-C₁₈)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₂-C₈)-alcenilo ou

(C₂-C₈)-alcinilo,

em que os radicais que contêm C referidos antes podem ser não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos, preferivelmente até tri-substituídos por radicais iguais ou diferentes do grupo que compreende halogéneo, hidroxi, (C₁-C₈)-alcoxi, (C₁-C₈)-alquiltio, (C₂-C₈)-alceniltio, (C₂-C₈)-alciniltio, (C₂-C₈)-alceniloxi, (C₂-C₈)-alciniloxi, (C₃-C₇)-cicloalquilo, (C₃-C₇)-cicloalcoxi, ciano, mono- e di-(C₁-C₈)-alquilamino, carboxi, (C₁-C₈)-alcoxycarbonilo, (C₂-C₈)-alceniloxi-carbonilo, (C₁-C₈)-alquiltiocarbonilo, (C₂-C₈)-alciniloxi-carbonilo, (C₁-C₈)-alquilcarbonilo, (C₂-C₈)-alcenilcarbonilo, (C₂-C₈)-alcinilcarbonilo, 1-(hidroximino)-(C₁-C₆)-alquilo, 1-[(C₁-C₄)-alquilimino]-(C₁-C₄)-alquilo, 1-[(C₁-C₄)-alcoximino]-(C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₈)-alquilcarbonilamino, (C₂-C₈)-alcenil-carbonilamino, (C₂-C₈)-alcinil-carbonilamino, aminocarbonilo, (C₁-C₈)-alquilaminocarbonilo, di-(C₁-C₆)-alquilaminocarbonilo, (C₂-C₆)-alcenilaminocarbonilo, (C₂-C₆)-alcinilaminocarbonilo, (C₁-C₈)-alcoxycarbonilamino, (C₁-C₈)-alquilaminocarbonilamino, (C₁-C₆)-alquilcarboniloxi, que é não substituído ou é substituído por halogéneo, NO₂, (C₁-C₄)-alcoxi ou fenilo eventualmente substituído, (C₂-C₆)-alcenilcarboniloxi, (C₂-C₆)-alcinilcarboniloxi, (C₁-C₈)-alquilsulfonilo, fenilo, fenil-(C₁-C₆)-alcoxi, fenil-(C₁-C₆)-alcoxycarbonilo, fenoxi, fenoxi-(C₁-C₆)-alcoxi, fenoxi-(C₁-C₆)-alcoxycarbonilo, fenilcarboniloxi, fenilcarbonilamino, fenil-(C₁-C₆)-alquilcarbonilamino, em que os 9 radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos, de preferência até tri-substituídos por radicais iguais ou diferentes do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo,

(C₁-C₄)-halogenoalcoxi e nitro, e radicais das fórmulas SiR'₃, -O-SiR'₃, R'₃Si-(C₁-C₈)-alcoxi, CO-O-NR'₂, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, -O-NR'₂, CH(OR')₂ e -O-(CH₂)_m-CH(OR'₂)₂,

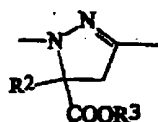
em que os símbolos R' nas mencionadas fórmulas independentemente um dos outros significam hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, fenilo que é não substituído ou mono-substituído ou poli-substituído, de preferência até tri-substituído por radicais iguais ou diferentes escolhidos do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halo-genoalquilo, (C₁-C₄)-halogenoalcoxi e nitro, ou aos pares significam uma cadeia (C₂-C₆)-alquilenos e m = 0 a 6, e um radical da fórmula R''O-CHR'''(OR''')-(C₁-C₆)-alcoxi,

em que os radicais R'' independentemente uns dos outros significam (C₁-C₄)-alquilo ou em conjunto um radical (C₁-C₆)-alquilenos e R''' significa hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo,

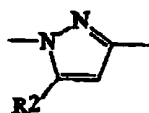
R significa hidrogénio, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi ou fenilo eventualmente substituído,

n significa um número inteiro de 1 a 5, preferivelmente 1 a 3,

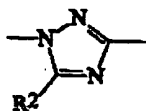
W significa um radical heterocíclico bivalente com anel pentagonal das fórmulas W1 a W4,



(W1)



(W2)



(W3)



(W4)

em que

R^2 é hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_8) -halogenoalquilo, (C_3-C_{12}) -cicloalquilo ou fenilo eventualmente substituído e

R^3 é hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_8) -halogenoalquilo, (C_1-C_4) -alcoxi- (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_6) -hidroxialquilo, (C_3-C_{12}) -cicloalquilo ou tri- $((C_1-C_4)$ -alquil)-sililo,

ou os sais dos mencionados compostos.

No caso de não se definirem de outra maneira, são válidas para os radicais nas fórmulas as seguintes definições :

Alquilo, alcenilo e alcinilo são de cadeia linear ou ramificada e têm até 8, preferivelmente até 4 átomos de C; o mesmo é válido para a parte alifática alquilo substituído, alcenilo substituído e alcinilo substituído ou radicais deles derivados como haloalquilo (= halogenoalquilo), hidroxialquilo, alcóxicarbonilo, alcoxi, alcanóilo, halogenoalcoxi, etc.;

Alquilo significa por exemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo e 2-butilo, pentilos especialmente n-pentilo e neo-pentilo, hexilos como n-hexilo e i-hexilo e 1,3-dimetilbutilo, heptilos, como n-heptilo, 1-metil-hexilo e 1,4-dimetilpentilo; alcenilo significa por exemplo entre outros alilo, 1-metilprop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-eno e 1-metil-but-2-eno; alcinilo significa entre outros propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo, 1-metil-but-

-3-ino;

cicloalquilo tem preferivelmente 3 a 8 átomos de C e significa por exemplo ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo ou ciclo-heptilo. Cicloalquilo pode eventualmente ter até 2 radicais (C₁-C₄)-alquilo como substituintes.

Halogéneo significa flúor, cloro, bromo ou iodo, de preferência flúor, cloro ou bromo, especialmente flúor ou cloro; halogenoalquilo (= haloalquilo), -alcenilo e -alcinilo significam respectivamente alquilo, alcenilo ou alcinilo mono-substituído, di-substituído ou poli-substituído por halogéneo, por exemplo CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; halogenoalcoxi (= haloalcoxi) é por exemplo entre outros OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, CF₃CH₂O;

arilo possui de preferência 6 a 12 átomos de C e é por exemplo fenilo, naftilo ou bifenilo, de preferência fenilo. O mesmo é válido para os radicais deles derivados como ariloxi, aroilo ou aroilalquilo;

fenilo eventualmente substituído significa por exemplo fenilo que é não substituído ou substituído uma ou várias vezes, preferivelmente uma, duas ou três vezes substituído por radicais iguais ou diferentes escolhidos do grupo halogéneo, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo, (C₁-C₄)-halogenoalcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio, (C₂-C₅)-alcoxycarbonilo, (C₂-C₅)-alquilcarboniloxi, carboxamida, (C₂-C₅)-alquilcarbonilamino, di-[(C₁-C₄)-alquil]-aminocarbonilo e nitro, por exemplo o-, m- e p-tolilo, dimetilfenilos, 2-, 3- e 4-clorofenilo, 2-, 3- e 4-trifluor- e -triclorofenilo, 2,4-, 3,5-, 2,5- e 2,3-diclorofenilo ou o-, m- e p-metoxifenilo. O correspondente é igualmente válido para arilo eventualmente substituído.

São de interesse especial agentes herbicidas de acordo com a presente invenção, em que nos compostos das fórmulas C1 e C2,

R¹ significa hidrogénio, (C₁-C₈)-alquilo, (C₃-C₇)-cicloalquilo, (C₂-C₈)-alcenilo ou (C₂-C₈)-alcinilo,

em que os radicais que contêm C mencionados antes são não substituídos ou mono-substituídos ou poli-substituídos por halogéneo ou radicais mono-substituídos ou di-substituídos, preferivelmente mono-substituídos por radicais escolhidos do grupo hidroxi, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio, (C₂-C₄)-alceniloxi, (C₂-C₆)-alciniloxi, mono- e di-((C₁-C₂)-alquil)-amino, (C₁-C₄)-alcoxycarbonilo, (C₂-C₄)-alceniloxycarbonilo, (C₂-C₄)-alciniloxycarbonilo, (C₁-C₄)-alquilcarbonilo, (C₂-C₄)-alcenilcarbonilo, (C₂-C₄)-alcinilcarbonilo, (C₁-C₄)-alquilsulfonilo, fenilo, fenil-(C₁-C₄)-alcoxi-carbonilo, fenoxi, fenoxi-(C₁-C₄)-alcoxi, fenoxi-(C₁-C₄)-alcoxycarbonilo, em que os seis radicais mencionados em último lugar são não substituídos no anel fenilo ou mono-substituídos ou poli-substituídos por radicais do grupo halogéneo, (C₁-C₂)-alquilo, (C₁-C₂)-alcoxi, (C₁-C₂)-halogenoalquilo, (C₁-C₂)-halogenoalcoxi e nitro, e radicais das fórmulas SiR'₃, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂ e -O-NR'₂-CH(OR')₂, em que nas mencionadas fórmulas os símbolos R' independentemente uns dos outros significam hidrogénio, (C₁-C₂)-alquilo, fenilo que é não substituído ou é mono-substituído ou poli-substituído por radicais do grupo halogéneo, (C₁-C₂)-alquilo, (C₁-C₂)-alcoxi, (C₁-C₂)-halogenoalquilo, (C₁-C₂)-halogenoalcoxi e nitro, ou aos pares significam uma cadeia (C₄-C₅)-alcanodiilo,

R^2 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_6) -haloalquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo ou fenilo e

R^3 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_8) -haloalquilo, $((C_1-C_4)$ -alcoxi)- (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_6) -hidroxialquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo ou tri- $((C_1-C_4)$ -alquil)-sililo.

São também preferidos os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção, em que nos compostos da fórmula C2,

X significa hidrogénio, halogéneo ou (C_1-C_4) -halogenoalquilo e n significa um número inteiro de 1 a 3, preferivelmente $(X)_n = 5-Cl$,

Z significa um radical da fórmula OR^1 ,

R^* significa CH_2 e

R^1 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_8) -haloalquilo, $((C_1-C_4)$ -alcoxi)- (C_1-C_4) -alquilo ou $((C_1-C_4)$ -alceniloxi)- (C_1-C_4) -alquilo, preferivelmente (C_1-C_8) -alquilo.

São especialmente preferidos os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção com compostos da fórmula C1, na qual

W significa $W1$,

X significa hidrogénio, halogéneo ou (C_1-C_2) -halogenoalquilo e $n = 1 - 3$, especialmente $(X)_n = 2,4-Cl_2$,

Z significa um radical da fórmula OR^1 ,

R^1 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_1-C_4) -hidroxialquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo, $((C_1-C_4)$ -alcoxi)- (C_1-C_4) -alquilo, tri- $((C_1-C_2)$ -alquil)-sililo, de preferência (C_1-C_4) -alquilo,

R^2 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo ou (C_3-C_7) -cicloalquilo, preferivelmente hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo e

R^3 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo, (C_1-C_4) -hidroxialquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo, $((C_1-C_4)$ -alcoxi)- (C_1-C_4) -alquilo ou tri- $((C_1-C_2)$ -alquil)-sililo, de preferência H ou (C_1-C_4) -alquilo.

São especialmente preferidos também os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção com compostos da fórmula C1, em que

W significa W1,

X significa hidrogénio, halogéneo ou (C_1-C_2) -halogenoalquilo e $n = 1 - 3$, especialmente $(X)_n = 2,4-Cl_2$,

Z representa um radical da fórmula OR^1 ,

R^1 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo, (C_1-C_4) -hidroxialquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo, $((C_1-C_4)$ -alcoxi)- (C_1-C_4) -alquilo, tri- $((C_1-C_2)$ -alquil)-sililo, de preferência (C_1-C_4) -alquilo, e

R^2 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo, (C_3-C_7) -cicloalquilo ou fenilo, de preferência hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo.

São também especialmente preferidos os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção com compostos da fórmula C1, em que

W significa W3,

X significa hidrogénio, halogéneo ou (C_1-C_2) -halogenoalquilo e $n = 1 - 3$, especialmente $(X)_n = 2,4-Cl_2$,

Z significa um radical da fórmula OR^1 ,

R^1 significa hidrogénio, (C_1-C_8) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo, (C_1-C_4) -hidroxialquilo,

(C₃-C₇)-cicloalquilo, ((C₁-C₄)-alcoxi)-(C₁-C₄)-alquilo, tri-((C₁-C₂)-alquil)-sililo,
de preferência (C₁-C₄)-alquilo, e

R² significa (C₁-C₈)-alquilo ou (C₁-C₄)-haloalquilo, de preferência, C₁-haloalquilo.

São também especialmente preferidos os agentes herbicidas de acordo com a presente invenção com compostos da fórmula C1, na qual

W significa W4,

X significa hidrogénio, halogéneo, nitro, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi ou (C₁-C₂)-
-halogenoalquilo e n = 1 - 3,

de preferência CF₃ ou (C₁-C₄)-alcoxi,

Z significa um radical da fórmula OR¹ e

R¹ significa hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo ou ((C₁-C₄)-alcoxi)-carbonil-(C₁-C₄)-
-alquilo, de preferência ((C₁-C₄)-alcoxi)-CO-CH₂-, ((C₁-C₄)-alcoxi)-COC(CH₃)H,
HO-CO-CH₂- ou HO-CO-C(CH₃)H.

Os compostos das fórmulas C1 são conhecidos a partir de EP-A-0 333 131, EP-A-0 269 806, EP-A-0 346 620, pedido de patente internacional PCT/EP 90/01966 e pedido de patente internacional PCT/EP 90/02020 e literatura aí citada ou podem-se preparar de acordo com o processo ou processo análogo ao processo aí descrito. Os compostos da fórmula C2 são conhecidos por meio de EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 e EP-A-0 191 736 e da literatura aí citada ou podem ser preparados de acordo com ou analogamente ao processo aí descrito. Eles são ainda reivindicados na DE-A-40 41 121.4.

Antídoto ou "safeners" ou grupos de compostos que deram bons resultados como "safeners" ou antídotos para as combinações de produtos da

invenção antes descritos, são entre outros :

- a) Compostos do tipo dos ácidos diclorofenilpirazolin-3-carboxílicos (isto é, da fórmula C1, em que $W = W1$ e $(X)_n = 2,4-Cl_2$), de preferência compostos como 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxilato de etilo (composto C1-1) e compostos aparentados como são descritos no pedido de patente internacional WO 91/07874 (PCT/EP 90/02020);
- b) Derivados do ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (isto é, da fórmula C1, em que $W = W2$ e $(X)_n = 2,4-Cl_2$), de preferência compostos como 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxilato de etilo (composto C1-2), 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxilato de etilo (composto C1-3), 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-pirazol-3-carboxilato de etilo (composto C1-4), 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxilato de etilo (composto C1-5) e compostos aparentados, como se descreve em EP-A-0 333 131 e EP-A-0 269 806;
- c) Compostos do tipo dos ácidos triazolcarboxílicos (isto é, da fórmula C1, em que $W = W3$ e $(X)_n = 2,4-Cl_2$), de preferência compostos como 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (composto C1-6, Fanclorazol) e compostos aparentados (ver EP-A-0 174 562 e EP-A-0 346 620);
- d) Compostos do tipo do ácido diclorobenzil-2-isoxazolin-3-carboxílico (isto é, da fórmula C1, em que $W = W4$ e $(X)_n = 2,4-Cl_2$), compostos do tipo de ácido 5-benzil- ou 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, de preferência compostos como 5-(2,4-diclorobenzil)-3-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (composto C1-7) ou 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (composto C1-8) e compostos aparentados como se descrevem no pedido de patente internacional

WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966);

- e) Compostos do tipo 8-quinolinoxiacético (isto é, da fórmula C2, em que $(X)_n = 5\text{-Cl}$, hidrogénio, $Z = \text{OR}^1$, $R^* = \text{CH}_2$),

de preferência compostos como

(5-cloro-5-quinolinoxí)-acetato de 1-metil-hex-1-ilo (C2-1),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de 1,3-dimetil-but-1-ilo (C2-2),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de 4-aliloxi-butilo (C2-3),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de 1-ariiloxi-prop-2-ilo (C2-4),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de etilo, (C2-5),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de metilo, (C2-6),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de alilo, (C2-7),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de 2-(2-propilideniminóxi)-1-etilo (C2-8),

(5-cloro-8-quinolinoxí)-acetato de 2-oxo-prop-1-ilo (C2-9)

e compostos aparentados como são descritos em EP-A-0 086 750,

EP-A-0 094 349 e EP-A-0 191 736 ou EP-A-0 492 366;

- f) Compostos do tipo do ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-malónico, isto é, da fórmula C2, em que $(X)_n = 5\text{-Cl}$, hidrogénio, $Z = \text{OR}^1$, $R^* = -\text{CH}(\text{COO-alquil})-$, preferivelmente compostos como (5-cloro-8-quinolinoxí)-malonato de dietilo, (5-cloro-8-quinolinoxí)-malonato de dialilo, (5-cloro-8-quinolinoxí)-malonato de metilo e etilo e compostos aparentados como se descreveu e reivindicou no pedido de patente alemã P 40 41 121.4;
- g) Assim como substâncias activas do tipo dos derivados do ácido fenoxiacético ou fenoxipropiónico ou dos ácidos carboxílicos aromáticos como por exemplo ácido

2,4-diclorofenoxiacético (ésteres) (2,4D), 4-cloro-2-metil-fenoxi-propionato (Mecoprop); MCPA ou ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzóico (ésteres) (Dicamba).

Os mencionados compostos são além disso pelo menos parcialmente descritos na EP-A-0 640 587, à qual se faz referência para fins de divulgação.

Juntamente com os "Safeners" e antidotos descritos para compostos da fórmula I na publicação para divulgação mencionada preferem-se também misturas com herbicidas usuais. No entanto, neste caso, falta uma individualização necessária dos compostos da fórmula I, porque estes são definidos por uma fórmula geral muitíssimo larga na EP-A-0 640 587, por um lado, e por outro lado não se faz referência ao aumento da actividade superaditiva surpreendente das combinações divulgadas na presente memória descritiva.

Os "safeners" (antidotos) dos grupos a) a g) mencionados antes (especialmente compostos das fórmulas C1 e C2) reduzem ou impedem efeitos fitotóxicos que podem aparecer na utilização das combinações dos produtos de acordo com a invenção nas culturas de plantas úteis, sem prejudicar a eficácia dos herbicidas contra plantas daninhas. Desta maneira, pode alargar-se consideravelmente a gama de utilização das misturas de herbicidas de acordo com a presente invenção e especialmente é possível na utilização de antidotos, a utilização de combinações que até agora só podiam ser utilizadas de maneira limitada ou com êxito insuficiente, isto é, de combinações que sem os antidotos em dosagens pequenas com pequena acção não permitiu o controlo suficiente das plantas daninhas.

As misturas herbicidas de acordo com a invenção e os mencionados antidotos podem misturar-se conjuntamente (como formulações acabadas ou pelo processo de mistura em tanque) ou por qualquer ordem de sequência sucessivamente. A proporção em peso antidoto:herbicida (grupo A, isto é, compostos da fórmula I) pode variar dentro de largos limites e está de preferência compreendida na gama de 1 : 10 a 10 : 1, especialmente de 1 : 10 a 5 : 1. As quantidades ótimas de herbicidas (compostos do tipo-A e do tipo-B) e antidotos dependem do tipo da mistura de herbicidas utilizada e/ou do antidoto utilizado assim como do tipo da resistência das plantas a tratar e podem-se determinar caso a caso por correspondentes ensaios prévios.

Os antidotos de tipo C) podem-se utilizar de acordo com as suas propriedades para o tratamento prévio das sementes das plantas de cultura (tratamento das sementes) ou serem colocados nos sulcos de colocação das sementes ou conjuntamente com a mistura herbicida antes ou depois da emergência das plantas. O tratamento de pré-emergência acaba não só o tratamento da superfície do solo antes da sementeira mas também o tratamento das superfícies do solo semeado mas ainda antes da emergência das plantas. Prefere-se a utilização conjunta da mistura herbicida. Para este efeito podem-se utilizar misturas em tanque ou formulações completas.

As quantidades de utilização do antidoto necessárias podem variar dentro de largos limites de acordo com a indicação e o herbicida utilizado e, como regra geral, estão compreendidas no intervalo de 0,001 a 1 kg, de preferência 0,005 a 0,2 kg de substância activa por hectare.

Para a utilização na prática as formulações sob a forma usual utilizada no comércio são eventualmente diluídas de acordo com a maneira usual, por exemplo por meio de água, sob a forma de pós molháveis, concentrados emulsionáveis, dispersões e granulados dispersáveis em água. As composições sob a forma de pós de polvilhação, granulados do solo ou de polvilhação, assim como soluções pulverizáveis usualmente não são diluídas com outras substâncias inertes antes da utilização.

É objecto da invenção também um processo para o combate de plantas indesejadas que se caracteriza pelo facto de se aplicar sobre estas plantas ou na superfície do terreno na quantidade herbicidamente eficaz de uma combinação de substâncias activas A + B de acordo com a invenção. As substâncias activas podem ser aplicadas sobre as plantas, partes de plantas, sementes de plantas ou a superfície do terreno. Numa variante de processo preferida, os compostos da fórmula (I) ou os seus sais (compostos do tipo A) são aplicados em quantidades de utilização de 0,1 a 100 g de ai/ha, preferivelmente de 2 a 40 g de ai/ha, enquanto as quantidades de utilização para os compostos do tipo B estão compreendidas entre 1 e 5000 g de ai/ha. Prefere-se a aplicação das substâncias activas dos tipos A e B simultaneamente ou separadas no tempo em proporções em peso compreendidas entre 1 : 2500 e 20:1. Além disso, é especialmente preferido que se faça a aplicação conjunta das substâncias activas sob a forma de misturas em tanque, em que as formulações concentradas formuladas de maneira óptima das substâncias activas individuais são misturadas conjuntamente em tanque com água e a calda de pulverização assim obtida é aplicada.

Como se consegue a compatibilidade com as culturas das combinações de acordo com a presente invenção simultaneamente com um muito melhor controlo das plantas daninhas, elas podem ser consideradas como selectivas. Numa variação preferida do processo, os agentes herbicidas são portanto utilizados com as combinações de substâncias activas de acordo com a invenção para o combate selectivo de plantas indesejadas.

Verificou-se ser especialmente favorável o processo para o combate selectivo de plantas prejudiciais na utilização dos componentes de combinação do tipo B) dos subgrupos Ba) a Bc), se o agente herbicida da invenção for utilizado em plantas de cultura úteis como cereais, milho, arroz, cana de açúcar, em cultura de plantações em terra verde ou pastagens.

Os componentes da combinação de tipo A combatem sozinhas quando utilizadas no processo de pré-emergência como também no processo de post-emergência em cereais assim como milho, em terra não cultivada e culturas de plantações já um grande espectro largo de ervas daninhas anuais e perenes, relvas daninhas e ciperáceas.

O espectro de acção dos compostos do tipo A é ainda melhorado pela combinação com os constituintes do tipo B mencionados na invenção.

Assim, os compostos B1) a B12) completam e reforçam entre outros a eficácia do combate de relvas daninhas em cereais e parcialmente também a acção contra ervas daninhas em cereais, respectivamente tanto no processo de pré-emergência como também no processo de post-emergência.

As sulfonilureias do subgrupo Ba) (compostos B13) a B15)) servem

sobretudo para o combate eficaz de relvas daninhas e de ervas daninhas nomeadamente no processo de post-emergência em milho.

Os componentes de combinação B16) a B21) do grupo Bb) pertencem na sua maior parte aos herbicidas de substâncias de crescimento que melhoram a eficácia dos compostos do tipo A num grande número de tipos de cultura úteis agricolamente (preferivelmente cereais e milho) sobretudo no combate de ervas daninhas e ciperáceas. Preferivelmente são utilizados no processo de post-emergência.

Os compostos B22) e B23) são substâncias activas herbicidas que nomeadamente melhoram a eficácia do combate de ervas daninhas em milho e cereais. São principalmente utilizados no processo de post-emergência. Os éteres nitrodifenílicos B24) a B29) são utilizados não só no processo de pré-emergência mas também no processo de post-emergência. Eles servem para o melhoramento da actividade em cereais, milho mas também arroz ou soja.

Os azóis e pirazóis do subgrupo Bb) (por exemplo B30) e B31)) podem ser utilizados de maneira especialmente vantajosa com quantidades de utilização comparativamente menores no processo de post-emergência para o combate de ervas daninhas dicotiledóneas em cereais. B33) melhora o espectro de acção das combinações de acordo com a presente invenção no processo de pré-emergência e de post-emergência no combate de ervas daninhas em cereais e outros tipos de cultura, enquanto B33) é uma substância activa herbicida que é utilizada num grande número de plantas de cultura agrícolas no processo de post-emergência para o combate de ervas daninhas.

As triazinas e cloroacetanilidas do subgrupo Bc) (por exemplo, B34) a B40)) são substâncias activas largamente difundidas que podem ser utilizadas não só em pré-emergência mas também em post-emergência para aumentar a eficácia dos compostos do tipo A no combate de ervas daninhas e de relvas daninhas sobretudo em milho mas parcialmente também em cereais, terra não cultivada ou culturas de plantações.

Os compostos B41) a B51) finalmente (subgrupo Bc)) servem na presente invenção preferivelmente para o combate de ervas daninhas - parcialmente também relvas daninhas - em cereais e parcialmente em milho assim como em batatas, em relvados ou em terra não cultivada no processo de post-emergência mas parcialmente também no processo de pré-emergência.

De acordo com a natureza do constituinte da combinação B as combinações herbicidas de acordo com a invenção podem ser vantajosamente utilizadas para o combate de plantas indesejadas também em terreno não cultivado e/ou em culturas transgénicas, como milho, arroz, soja, cereais, etc. Para este efeito são especialmente apropriados os constituintes do grupo Bd) (composto B52) e B53)).

Neste caso, a expressão terra não cultivada abrange não só caminhos, praças, instalações industriais e vias férreas que regularmente são mantidas isentas de ervas daninhas, mas também sob esta designação caem culturas de plantação no contexto da invenção este conceito genérico. Portanto, podem-se utilizar as combinações de acordo com a presente invenção (sobretudo com os constituintes da combinação do subgrupo Bd)), que abrangem um largo espectro de ervas daninhas

que vai de ervas daninhas anuais e perenes, como por exemplo Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata, passa por Pennisetum, Convolvulus e Cirsium e vai até Rumex e outras, para o combate selectivo de plantas daninhas em culturas de plantações como palmeiras de óleo, palmeiras de coco, árvore da borracha (Hevea brasiliensis), limoeiro, ananás, algodão, café, cacau, etc., assim como em pomares e vinhas. As combinações de acordo com a presente invenção podem igualmente ser utilizadas na lavoura no assim chamado processo “não lavrado” ou “lavragem nula” (“no till” e “zero till”). No entanto, pode também utilizar-se como já se mencionou em terra propriamente não cultivada, isto é, não selectivamente em caminhos, praças, etc., para libertar estas superfícies de crescimento indesejado de plantas e mantê-las. Os participantes na combinação em si não selectiva do grupo Bd) no entanto, eles podem também ser utilizados, como já se mencionou, em terreno praticamente não cultivado, isto é, não selectivo em caminhos, praças, etc., para manter estas superfícies livres do desenvolvimento indesejado de plantas. Os constituintes não selectivos da combinação do grupo Bd) são não só apropriados para a correspondente resistência de plantas de culturas a herbicidas selectivos, mas também para a utilização nas chamadas culturas transgênicas selectivamente nas combinações de acordo com a invenção. Culturas transgênicas são aquelas em que as plantas foram tornadas resistentes contra herbicidas em si não selectivos por meio de manipulação genética. Plantas de cultura modificadas desta forma, como por exemplo milho, cereais ou soja podem então utilizar a introdução selectiva de combinações com B52) e/ou B53).

Resumindo pode dizer-se que na utilização conjunta de ésteres de ácido

4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzóico e/ou os seus sais com uma ou mais substâncias activas do grupo B, opcionalmente e de maneira especialmente preferida adicionalmente com um ou mais antídotos do grupo C, pode apresentar efeitos superaditivos (= sinérgicos) Neste caso, a eficácia nas combinações é mais intensa do que a utilização sozinha dos produtos individuais utilizados. Estes efeitos permitem

- ◆ uma redução da quantidade de utilização,
- ◆ o combate de um espectro mais largo de ervas daninhas e de relvas daninhas,
- ◆ uma eficácia mais rápida e mais segura,
- ◆ uma acção durável mais longa,
- ◆ um controlo completo das plantas prejudiciais com apenas uma ou um pequeno número de aplicações e
- ◆ um alargamento do intervalo de tempo de utilização das substâncias activas em combinação.

As mencionadas propriedades são requeridas no combate prático contra ervas daninhas para manter culturas agrícolas isentas de plantas de concorrência indesejada e por consequência aumentar e/ou assegurar qualitativa e quantitativamente os rendimentos. Os “standards” técnicos são nitidamente ultrapassados pelas combinações de acordo com a presente invenção relativamente às propriedades descritas.

Os seguintes exemplos servem para esclarecer a invenção :

1. Exemplos de formulação

- a) Obtém-se um agente de pulverização em que se misturam 10 partes em peso de

uma combinação de substâncias activas de acordo com a presente invenção e 90 partes em peso de talco e se pulveriza num moinho de percussão.

- b) Obtém-se um pó molhável facilmente dispersável em água, misturando 25 partes em peso das substâncias activas A + B, 64 partes em peso de quartzo que contém caulino como substância inerte, 10 partes em peso de ligninossulfonato de potássio e 1 parte em peso de sal de sódio de oleililmetiltaurina como agente molhante e dispersante e se mói num moinho de pinos.
- c) Obtém-se um concentrado de dispersão facilmente dispersável em água, misturando 20 partes em peso das substâncias activas A + B com 6 % em peso de éter alquilfenolpoliglicólico (Triton X 207), 3 partes em peso de éter isotridecanolpoliglicólico (8 unidades de EO) e 71 partes em peso de óleo mineral parafínico (intervalo de eluição por exemplo, cerca de 255 a 277°C) e moendo num moinho de bolas de atrito até uma finura inferior a 5 micron.
- d) Obtém-se um concentrado emulsionável a partir de 15 partes em peso de ciclo-hexanona como solvente e 10 partes em peso de nonilfenol oxietilado como agente emulsionante.
- e) Obtém-se um granulado dispersável em água, misturando
75 partes em peso de substâncias activas A + B,
10 partes em peso de ligninossulfonato de cálcio,

5 partes em peso de laurilsulfato de sódio,

3 partes em peso de álcool polivinílico e

7 partes em peso de caulino,

mói-se num moinho de pinos e granula-se o pó num leito turbilionar por pulverização de água como líquido de granulação.

f) Obtém-se também um granulado dispersável em água, homogeneizando

25 partes em peso de substâncias activas A + B

5 partes em peso de 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-dissulfonato de sódio,

2 partes em peso de sal de sódio de oleilmetiltaurina,

1 parte em peso de álcool polivinílico,

17 partes em peso de carbonato de cálcio e

50 partes em peso de água,

num moinho coloidal e triturando, moendo em seguida num moinho de pérolas e

pulverizando e secando a suspensão assim obtida numa torre de pulverização

por meio de um injector de substância única.

g) Obtém-se um granulado de extrusão, misturando 20 partes em peso das substâncias activas A + B, 3 partes em peso de ligninossulfonato de sódio, 1 parte em peso de carboximetilcelulose e 76 partes em peso de caulino, moendo e humedecendo com água. Esta mistura é submetida a extrusão e em seguida seca em corrente de ar.

38

2. Exemplos biológicos

Os exemplos mencionados seguidamente foram efectuados em estufa e parcialmente em ensaios de campo.

Ensaio de campo

Neste caso os herbicidas ou as combinações foram aplicados em trigo depois da emergência natural das ervas daninhas com dispositivos de pulverização para selar. Depois da utilização, avaliaram-se os efeitos, tais como prejuízos das plantas de cultura e acção sobre ervas daninhas/relvas daninhas por classificação visual. A acção herbicida foi avaliada qualitativamente e quantitativamente (0 - 100 %) por comparação de parcelas não tratadas e tratadas relativamente à influência sobre o crescimento das plantas e os efeitos cloróticos e necróticos até à morte total das ervas daninhas. A utilização realizou-se no estágio de desenvolvimento de 2 - 4 folhas das plantas de cultura e das ervas daninhas. A avaliação dos resultados realizou-se cerca de 4 semanas depois da aplicação.

Ensaio em estufa

Nos ensaios em estufa, cultivaram-se as plantas de cultura e ervas daninhas/relvas daninhas em vasos número 13 e trataram-se na fase de desenvolvimento de 2 - 4 folhas. Em seguida, os vasos foram colocados em boas condições de desenvolvimento (temperatura, humidade do ar, alimentação de água) na estufa.

A avaliação realizou-se comparativamente com os ensaios de campo, isto é, classificação visual das plantas tratadas em comparação com variantes de controlo

não tratados. Esta avaliação realizou-se três semanas depois da aplicação da composição a ensaiar e das suas combinações. Os ensaios foram realizados em duplicado.

Avaliação dos efeitos da combinação nos exemplos

Na avaliação dos efeitos da combinação adicionou-se a acção dos componentes individuais e comparou-se com a actividade das misturas de dosagem igual. Muitas vezes verificou-se que as combinações mostraram maiores graus de acção do que a soma das acções individuais.

Nos casos com nitidamente menor efeito, calculou-se de acordo com a forma de COLBY o valor a esperar e comparou-se com os resultados determinados empiricamente. O grau da actividade calculada, a esperar teoricamente de uma combinação foi determinado de acordo com a fórmula de S. R. Colby : "Calculation of synergistic and antagonistic response of herbicide combinations", Weeds 15 (1967), Páginas 20 a 22.

A fórmula a utilizar no caso das combinações dos dois constituintes é :

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

e para a combinação de três substâncias activas herbicidas é correspondentemente :

$$E = X + Y + Z + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000} - \frac{XY + XZ + YZ}{100}$$

em que

X - % de danificação por meio do herbicida A a x kg de ia/ha de quantidade

utilizada;

Y = % de danificação provocada pelo herbicida B a y kg de ia/ha de quantidade de utilização;

Z = % de danificação por um terceiro herbicida C a z kg de ia/ha como quantidade de utilização;

E = valor esperado, isto é, danificação a esperar por meio dos herbicidas $A + B$ (ou $A + B + C$) a $x + y$ (ou $x + y + z$) kg de ia/ha

Neste caso, pode-se concluir a existência de efeitos sinérgicos se o valor empírico determinado for maior do que o valor a esperar. Em combinações com componentes individuais das mesmas substâncias activas foi possível também estabelecer a comparação através da fórmula da soma.

No maior número dos casos, no entanto, o aumento sinérgico da actividade é de tal maneira elevado que se pode renunciar ao critério de acordo com Colby. A actividade da combinação ultrapassa então nitidamente a soma formal

Deve-se chamar a atenção especialmente para o facto de uma avaliação da sinergia nas substâncias activas utilizadas deve ter-se em atenção as muito diferentes quantidades de consumo das substâncias activas individuais. Não é por consequência conveniente comparar as actividades das combinações de substâncias activas e a substância activa individual respectivamente a quantidades de utilização iguais. As quantidades de substância activa que se podem economizar de acordo com a presente invenção são apenas indicáveis pelo aumento da actividade por aplicação das quantidades de utilização combinadas ou pela diminuição das

quantidades de utilização de duas substâncias activas individuais na combinação em comparação com as substâncias activas individuais a respectivamente actividade igual.

Quadro 1

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	% de combate		% de danos
		PHACA	APESV	
A)	3	0	85	0
	5	15	93	0
	10	35	97	0
	20	53	98	0
B3)	225	0	0	0
	450	0	0	0
	900	0	8	0
A) + B3)	3 + 450	90 (0 + 0)	97 (85 + 0)	0
	5 + 450	90 (15 + 0)	97 (93 + 0)	0

PHACA = *Phalaris canariensis*

APESV = *Apera spica venti*

TRZAW = *Triticum aestivum*

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B3) = Diclofop-metilo

() = % de actividade da substância activa individual

Quadro 2

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	LOLMU % de combate	PHACA	TRZAW % de danos
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
	10	10	35	0
	20	48	53	0
B1)	18	0	0	0
	37	0	0	0
	75	8	60	0
A) + B1)	3 + 37	58 (0 + 0)	88 (0 + 0)	0
	5 + 37	83 (5 + 0)	97 (15 + 0)	0
	10 + 37	85 (10 + 0)	99 (35 + 0)	0
B5)	10	0	0	0
	20	0	0	0
	40	5	5	0
A) + B5)	3 + 20	75 (0 + 0)	70 (0 + 0)	0
	5 + 20	84 (5 + 0)	80 (15 + 0)	0
	10 + 10	81 (10 + 0)	78 (35 + 0)	0

LOLMU = *Lolium multiflorum*

PHACA = *Phalaris canariensis*

TRZAW = *Triticum aestivum*

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B1) = Puma S* = mistura de Fenoxaprop-P-etilo e do antidoto Fenclorazol-
etilo = 1-(2,4-diclorofenol)-5-(triclorometil)-1H-1,2,4-triazol-3-
carboxietilo na proporção de 2:1

B5) = Topik* = mistura de Clodinafop-propargilo e do antidoto
Cloquintocet-metilo na proporção de 4:1

() = % de actividade das substâncias activas individuais

Quadro 3

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	% de combate		TRZAW % de danos
		LOLMU	PHACA	
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
	10	10	35	0
	20	48	53	0
B2)	375	0	0	0
	750	0	0	0
	1500	0	50	0
A) + B2)	3 + 1500	20 (0 + 0)	80 (0 + 0)	0
	5 + 1500	43 (5 + 0)	85 (15 + 50)	0
	10 + 1500	55 (10 + 0)	83 (35 + 50)	0
B8)	375	0	0	0
	750	0	0	0
	1500	20	13	5
A) + B8)	3 + 750	93 (0 + 0)	99 (0 + 0)	5
	10 + 375	93 (10 + 0)	99 (35 + 0)	5

LOLMU = Lolium multiflorum

PHACA = Phalaris canariensis

TRZAW = Triticum aestivum

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B2) = Isoproturon (Arelon[®])

B8) = Imazametabenz-metilo (Assert[®])

() = % de actividade das substâncias activas individuais

Quadro 4

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	ECHCR % de combate	ZEAMA % de danos
A)	10	65	0
	20	75	0
	40	80	0
	80	88	0
B13)	15	0	0
	30	73	0
	60	75	0
A) + B13)	10 + 15	97 (65 + 0)	3
B14)	5	15	0
	10	60	2
	20	85	3
A) + B14)	10 + 5	80 (65 + 15)	0
	10 + 10	{70}	0
		92 (65 + 60)	
		{86}	

ECHCR = Echinochloa crus galli

ZEAMA = Zea Mays

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B13) = Nicosulfuron

B14) = Rimsulfuron

() = % de actividade das substâncias activas individuais

{ } =

Quadro 5

Substância(s) ativa(s)	g de ia/ha	LOLMU % de combate	FALCO	TRZAW % de danos
A)	2,5	68	73	0
	5	75	85	0
	10	83	88	0
	20		97	10
	40		98	15
	80		99	18
	160		99	28
B17)	150		0	0
	500		68	3
	1000		75	0
A) + B17)	10 + 250		94 (88 + 0)	0
	5 + 500		98 (85 + 68) {95}	0
B16)	125		0	0
	250		15	0
	500		55	0
	1000		68	0
A) + B16)	10 + 125		91 (88 + 0)	0
B20)	50	5		0
	100	10		0
	200	18		0
	400	40		10
A) + B20)	5 + 50	78 (75 + 5) {76}		0
	10 + 100	94 (93 + 10) {86}		0
B21)	50		73	0
	100		80	0
	200		95	0
A) + B21)	5 + 100		99 {97}	0
	10 + 50		98 {97}	0
	10 + 100		100 {98}	0

LOLMU = *Lolium multiflorum*

FALCO = *Fallopia convolvulus*

TRZAW = *Triticum aestivum*

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-

-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B17) = MCPA-de sódio

B16) = Mecoprop-P

B20) = Dicamba

B21) = Fluroxipir (Starane®)

() = % de actividade das substâncias activas individuais

{ } =

Quadro 6

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	CENCY % de combate	SECCW % de danos
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B16)	600	30	0
	2500	70	0
A) + B16)	10 + 600	100 (30 + 30)	0

CENCY = Centaurea cyanus

SECCW = Secale cereale

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B16) = Mecoprop-P

() = % de actividade das substâncias activas individuais

Quadro 7

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	LOLMU % de combate	VIOAR	TRZAW % de danos
A)	2,5	35	58	0
	5	58	75	0
	10	60	95	2
	20	99	98	10
B22)	62,5	0		0
	125	3		0
	250	10		0
	500	18		0
A) + B22)	10 + 125	68 (60 + 3)		0
	10 + 250	85 (60 + 10)		0
B25)	4		3	0
	8		18	0
	15		38	0
	30		62	0
A) + B25)	5 + 15		93 (75 + 38) {85}	0
B32)	13	0		0
	25	0		0
	50	5		0
	100	5		0
A) + B32)	10 + 13	98 (60 + 0)		0

LOMU = *Lolium multiflorum*

VIOAR = *Viola arvensis*

TRZAW = *Triticum aestivum*

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B22) = Ioxinil

B25) = Fluoroglicofen-etilo (Compete®)

B32) = Diflufenican

() = % de actividade das substâncias activas individuais

{ } =

Quadro 8

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	ECHCR % de combate	ZEAMA % de danos
A)	10	65	0
	20	73	0
	40	80	0
	80	88	0
B36)	375	0	0
	750	0	0
	1500	3	0
	3000	3	0
A) + B36)	10 + 375	88 (65 + 0)	0
	10 + 750	93 (65 + 0)	0

ECHCR = Echinochloa crus galli

ZEAMA = Zea Mays

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B36) = Atrazina

() = % de actividade das substâncias activas individuais

38

Quadro 9

Substância(s) activa(s)	g de ia/ha	FALCO % de combate	CENCY % de danos	TRZAW % de danos
A)	2,5	73	30	0
	5	85	43	0
	10	88	58	2
	20	97	78	10
	40	98		15
B42)	1		0	0
	3		0	0
	5		0	0
	10		0	0
A) + B42)	2,5 + 3		50 (30 + 0)	0
	5 + 3		75 (43 + 0)	0
	10 + 3		78 (58 + 0)	0
B43)	5	88		0
	10	93		0
	20	95		0
	40	97		0
A) + B43)	5 + 5	100 (85 + 88) {98}		0

GENCY = *Centaurea cyanus*

FALCO = *Fallopia convolvulus*

TRZAW = *Triticum aestivum*

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B42) = Metsulfuron-metilo (Gropper®)

B43) = Tribenuron-metilo (Pointer®)

() = % de actividade das substâncias activas individuais

{ } =

Quadro 10

Substância(s) ativa(s)	g de ia/ha	CENCY % de combate	SECCW % de danos
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B41)	20	25	0
A) + B41)	10 + 20	95 (30 + 25)	0

CENCY = Centaurea cyanus

SECCW = Secale cereale

A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo

B41) = Amidossulfuron

() = % de actividade das substâncias activas individuais

Quadro 11

Substância(s) ativa(s)	g de ia/ha	GALAP	AVEFA % de combate	MERAN
A)	5	75	60	70
	10	98	80	40
B52)	150	55	60	65
	300	73	70	78
	400	85	80	90
A) + B52)	5 + 150	99 (75 + 55) {89}	99 (60 + 60) {84}	98 (70 + 65) {98}

GALAP = Gallium aparine

AVEFA = Avena fatua

- MERAN = Mercurialis annua
- A) = Sal de sódio do 4-iodo-2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-
-ureidossulfonil]-benzoato de metilo
- B52) = Glifosinato de amónio
- () = % de actividade das substâncias activas individuais
- { } =

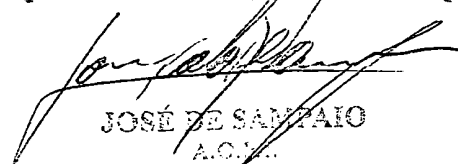
Os exemplos mostram que, por meio das substâncias activas individuais sozinhas, as ervas daninhas só podem ser bem combatidas em altas dosagens. Os participantes na combinação aplicados em pequenas dosagens mostram em geral apenas pequena actividade não sendo atingida na prática a actividade requerida. Apenas pela utilização conjunta das substâncias activas se podem atingir bons efeitos contra todos os tipos de ervas daninhas ensaiadas. Neste caso, foi nitidamente ultrapassada a acção aditiva dos componentes individuais, quer dizer, que se obtém as pequenas quantidades de utilização nitidamente para conseguir o nível de combate. Por meio destes efeitos, alarga-se nitidamente o espectro de actividade.

A compatibilidade com as culturas, avaliada sob a forma de prejuízos não é influenciada negativamente, isto é, as combinações podem ser consideradas como completamente selectivas.

Outras vantagens e formas de realização da invenção são evidenciadas por meio das seguintes reivindicações da patente.

Lisboa, 21 de Dezembro de 2001

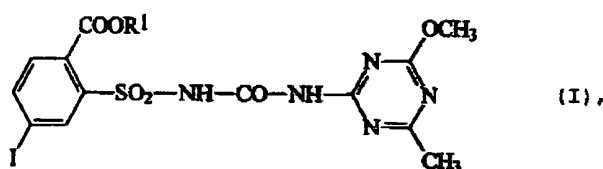
3/ O Agente Oficial da Propriedade Industrial


JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.
Rua do Salitre, 111 - 1.º - Dto.
1269-032 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Agente herbicida, contendo

- A) pelo menos um composto escolhido do grupo das fenilsulfonilureias substituídas da fórmula geral I e dos seus sais agricolamente aceitáveis,



na qual

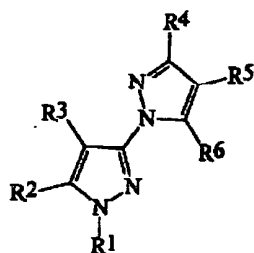
R¹ significa (C₁-C₈)-alquilo, (C₃-C₄)-alcenilo, (C₃-C₄)-alcinilo ou (C₁-C₄)-alquilo, que é substituído uma a quatro vezes por radicais do grupo halogénico e (C₁-C₂)-alcoxi

e

- B) pelo menos um composto herbicidamente eficaz do grupo dos compostos que são escolhidos de

- Ba) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou em milho contra ervas daninhas Fenoxaprop, Fenoxaprop-p, Isoproturon, Diclofop, Clodinafop, misturas de Clodinafop e Cloquintocet, Clorotoluron, Metabenzotiazuron, Imazametabenz, Tralcoxidim, Difenzoquat, Flamprop, Flamprop-M, Pendimetalina, Nicosulfuron, Rimsulfuron, Primisulfuron,
- Bb) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas Mecoprop, Mecoprop-P, MCPA, Diclorprop, Diclorprop-P, 2,4-D, dicamba,

Fluroxypir, Ioxinil, Bromoxinil, Bifenox, Fluoroglicofen, Acifluorfen, Lactofen,
Fomesafen, Oxifluorfen, ET-751, azóis da fórmula geral II



(II),

na qual

R^1 é (C_1-C_4) -alquilo,

R^2 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou (C_1-C_4) -alcoxi, dos quais cada radical pode ser substituído por um ou vários átomos de halogéneo, ou

R^1 e R^2 conjuntamente formam o grupo $(CH_2)_m$ com $m = 3$ ou 4 ,

R^3 é hidrogénio ou halogéneo,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 é hidrogénio, nitro, ciano ou um dos grupos $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ ou $-C(=X)R^{10}$,

R^6 é hidrogénio, halogéneo, ciano, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou $-NR^{11}R^{12}$,

R^7 e R^8 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, ou

R^7 e R^8 em conjunto com o átomo de azoto a que eles estão ligados formam um anel carbocíclico saturado pentagonal ou hexagonal,

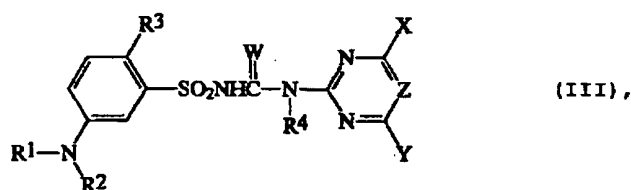
R^{10} é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, em que estes últimos podem eventualmente ser substituídos por um ou vários átomos de halogéneo, e

R^{11} e R^{12} são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo ou (C_1-C_4) -alcoxicarbonilo, em que

R^{11} e R^{12} em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados podem formar um anel carbocíclico ou aromático triangular, pentagonal ou hexagonal, em que um átomo de C pode ser eventualmente substituído por um átomo de O;

Diflufenican, Bentazon,

Bc) herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou milho contra relvas e dicotiledóneas Metolaclor, Metribuzin, Atrazin, Terbutilazin, Alaclor, Acetoclor, Dimetenamid, Amidosulfuron, Metsulfuron, Tribenuron, Tifensulfuron, Triasulfuron, Clorsulfuron, Prosulfuron, CGA-152005, sulfonilureias da fórmula geral III



na qual

R^1 é metilo, etilo, n-propilo, i-propilo ou alilo,

R^2 é CO-R^5 , COOR^6 , $\text{CO-NR}^8\text{R}^9$, $\text{CS-NR}^{10}\text{R}^{11}$, SO_2R^{14} ou $\text{SO}_2\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$,

R^3 é COR^{17} , COOR^{18} , $\text{CONR}^{19}\text{R}^{20}$ ou $\text{CO-ON=CR}^{22}\text{R}^{23}$,

R^4 é hidrogénio ou $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alquilo,

R^5 é hidrogénio, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alquilo, $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -haloalquilo, ciclopropilo, fenilo, benzilo ou heteroarilo com 5 ou 6 átomos no anel, em que os três radicais mencionados em último lugar podem ser não substituídos ou substituídos por um ou mais átomos de halogéneo,

R^6 é $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alquilo, alilo, propargilo ou ciclopropilo,

R^8 é hidrogénio, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alquilo, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -haloalquilo ou $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alcoxi})$ -carbonilo,

$R^9 - R^{11}$ são independentemente uns dos outros iguais ou diferentes e significam H ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{14} é (C_1-C_4) -alquilo,

R^{15} e R^{16} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^{17} é hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -halogenoalquilo, (C_3-C_6) -cicloalquilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos,

R^{18} é hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_2-C_6) -alcenilo ou (C_2-C_6) -alcinilo, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou vários radicais do grupo halogéneo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -alquiltio e $NR^{31}R^{32}$, ou (C_3-C_6) -cicloalquilo ou (C_3-C_6) -cicloalquil- (C_1-C_3) -alquilo,

R^{19} é análogo a R^8 ,

R^{20} é análogo a R^9 ,

R^{22} e R^{23} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_2) -alquilo,

R^{31} e R^{32} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo

W é oxigénio ou enxofre,

X é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -haloalquilo, (C_1-C_4) -alquiltio, halogéneo ou mono- (C_1-C_2) -alquil-amino ou di- (C_1-C_2) -alquil-amino,

Y é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alcoxi, (C_1-C_4) -haloalquilo ou (C_1-C_4) -alquiltio, e

Z é CH ou N,

Flupirsulfuron (DPX-KE459), Sulfosulfuron (MON37500), KIH-2023 e

Bd) herbicidas selectivos em terreno não cultivado e/ou selectivos em culturas transgénicas com eficácia contra relvas daninhas e ervas daninhas que consistem em Glufosinatos, Glufosinato-P, Glifosatos,

em que os agentes herbicidas contêm os compostos da fórmula I ou os seus sais (compostos do tipo A) e os compostos do grupo B numa proporção em peso de 1:2500 a 20:1.

2. Agente herbicida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de no herbicida da fórmula (I) ou do seu sal, R^1 significar metilo, etilo, n- ou isopropilo, n-, t-, 2-butilo ou isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, iso-hexilo, 1,3-dimetilbutilo, n-heptilo, 1-metil-hexilo ou 1,4-dimetilpentilo.

3. Agente herbicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de, no herbicida da fórmula (I) ou do seu sal, R^1 significar metilo.

4. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores,

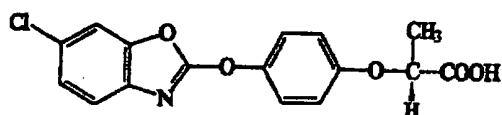
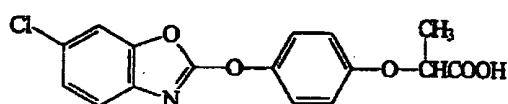
caracterizado pelo facto de o sal do herbicida da fórmula (I) ser formado por substituição do átomo de hidrogénio do grupo $-SO_2-NH$ por um catião escolhido do grupo dos metais alcalinos, metais

alcalino-terrosos e amónio, preferivelmente sódio.

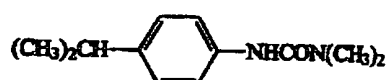
5. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores,

caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas selectivamente eficazes em cereais contra relvas daninhas escolhido do grupo que consiste em

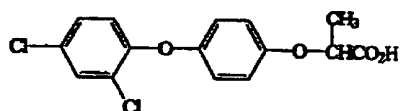
B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P



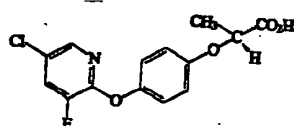
B2) Isoproturon



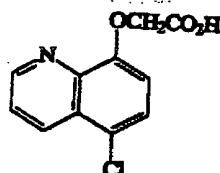
B3) Diclofop



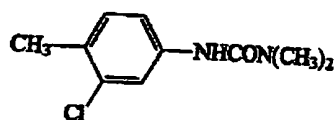
B4) Clodinafop



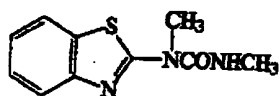
B5) Misturas de B4) e Cloquintocet



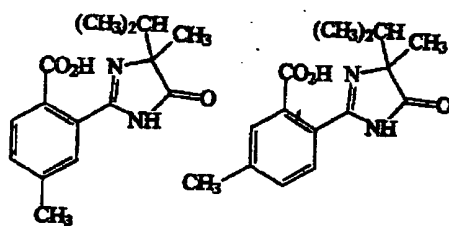
B6) Clorotoluron



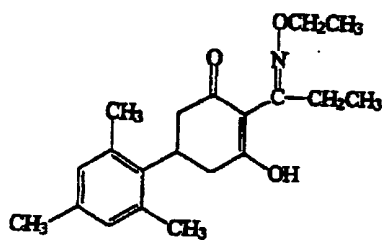
B7) Metabenzthiazuron



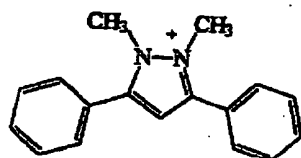
B8) Imazametabenz



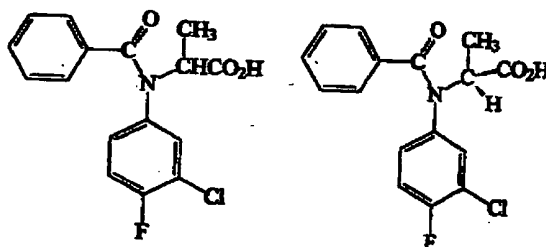
B9) Tralkoxidima



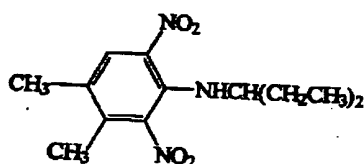
B10) Difenzoquat



B11) Falmprop, Flamprop-M

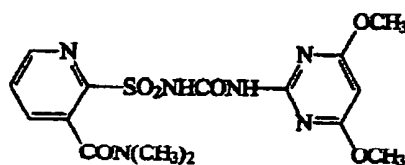


B12) Pendimetalina

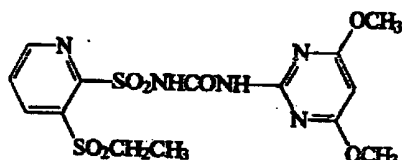


6. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas selectivamente activos em milho contra ervas daninhas escolhidos do grupo que consiste em

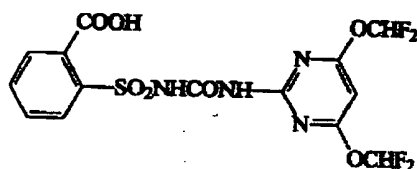
B13) Nicosulfuron



B14) Rimsulfuron



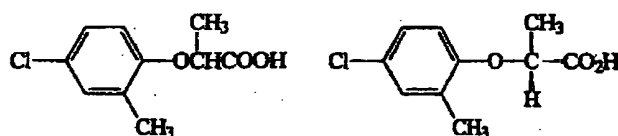
B15) Primisulfuron



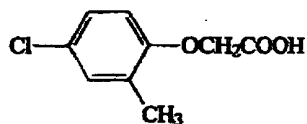
7. Agente herbicida de acordo com uma das reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter Diclofop-metilo, Fenoxaprop-P-etilo, Isoproturon, misturas de Clodinafop-propargilo com cloquintocet-mexilo, Imazametabenz-metilo, Nuicosulfuron e/ou Rimsulfuron.

8. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida de tipo B, conter um ou mais herbicidas selectivamente activos em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas do grupo que consiste em

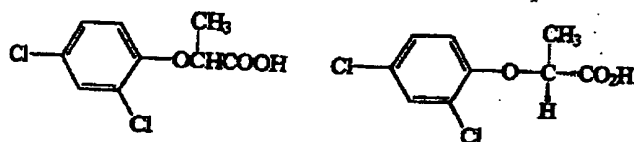
B16) Mecoprop, Mecoprop-P



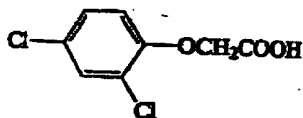
B17) MCPA



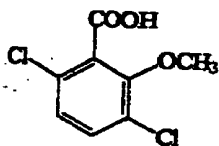
B18) Dicloroprop, Dicloroprop-P



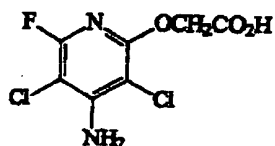
B19) 2,4-D



B20) Dicamba



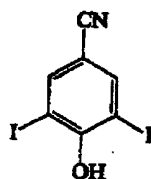
B21) Fluroxipir



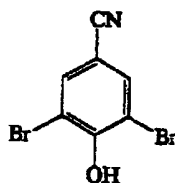
9. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4,

caracterizado pelo facto de como herbicida do tipo B conter um ou mais herbicidas selectivamente activos em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas escolhido do grupo que consiste em

B22) Ioxinil



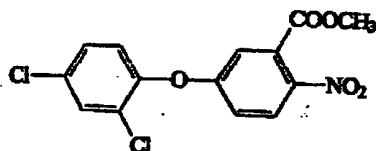
B23) Bromoxinil



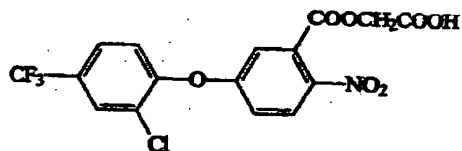
10. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas selectivamente activos em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas escolhido do grupo que consiste em

B24) Bifenox

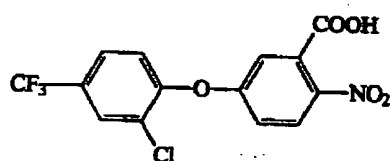
5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo



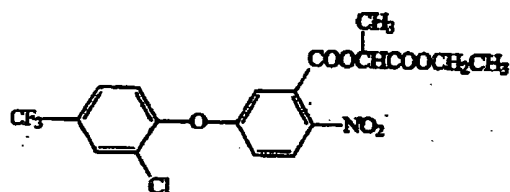
B25) Fluoroglicofen



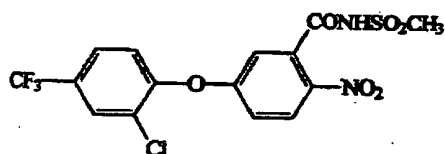
B26) Acifluorfen



B27) Lactofen



B28) Fomesafen



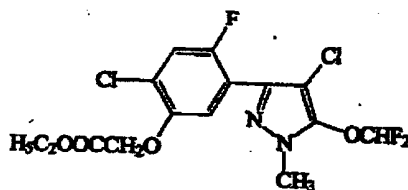
e

B29) Oxifluorfen

11. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais

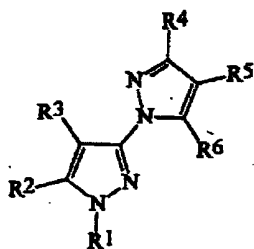
herbicidas selectivamente eficazes em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas do grupo que consiste em

B30) ET-751



e

B31) Azóis da fórmula geral II



(II),

na qual

R^1 é (C_1-C_4) -alquilo,

R^2 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou (C_1-C_4) -alcoxi, dos quais cada um dos radicais pode ser monossubstituído ou polissubstituído por átomos de halogéneo, ou

R^1 e R^2 em conjunto formam o grupo $(CH_2)_m$ com $m = 3$ ou 4 ,

R^3 é hidrogénio ou halogéneo,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

R^5 é hidrogénio, nitro, ciano ou um dos grupos $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ ou $-C(=X)R^{10}$,

R^6 é hidrogénio, halogéneo, ciano, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -alquiltio ou $-NR^{11}R^{12}$,

R^7 e R^8 são iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo,

ou

R^7 e R^8 em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados formam um
anel carbocíclico saturado pentagonal ou hexagonal,

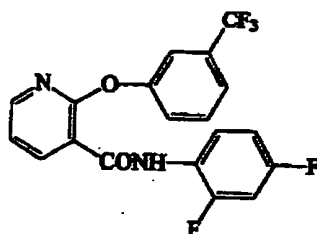
R^{10} é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, em que os últimos podem eventualmente
ser substituídos por um ou mais átomos de halogéneo, e

R^{11} e R^{12} são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo ou
 (C_1-C_4) -alcoxicarbonilo, em que

R^{11} e R^{12} em conjunto com o átomo de azoto a que estão ligados podem formar
um anel carbocíclico ou aromático triangular, pentagonal ou hexagonal,
em que um átomo de C opcionalmente pode ser substituído por um átomo de O.

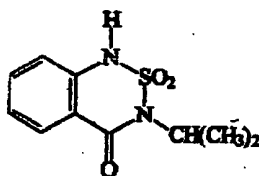
12. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4,
caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter o herbicida
selectivamente activo em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas

B32) Diflufenican



13. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4,
caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter o herbicida
selectivamente activo em cereais e/ou milho contra dicotiledóneas

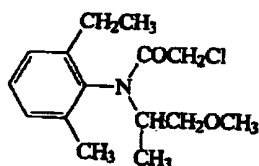
B33) Bentazona



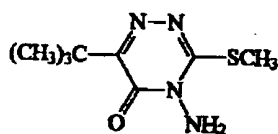
14. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter MCPA, Mecoprop, Dicamba, Fluroxipir, Diflufenican, Ioxinil e/ou Fluoroglicofen.

15. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas do grupo que consiste em

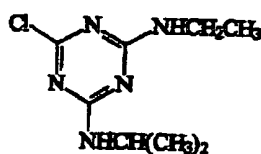
B34) Metolaclor



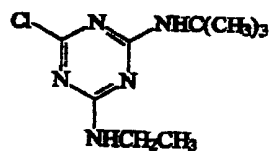
B35) Metribuzin



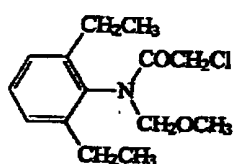
B36) Atrazina



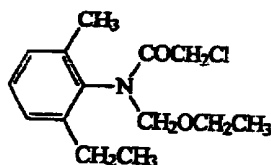
B37) Terbutilazina



B38) Alaclor

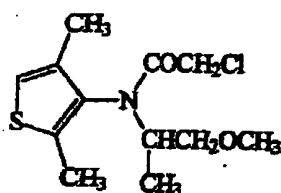


B39) Acetoclor



e

B40) Dimetenamid



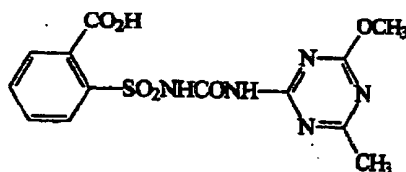
16. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter um ou mais herbicidas do grupo que consiste em

MS

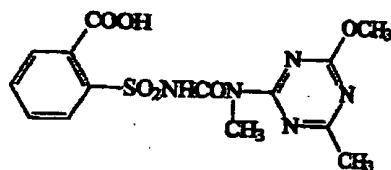
B41) Amidosulfuron



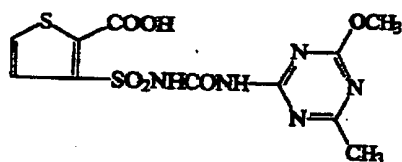
B42) Metsulfuron



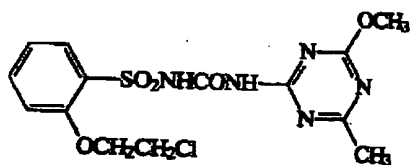
B43) Tribenuron



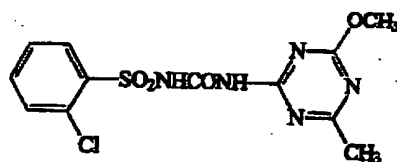
B44) Tifensulfuron



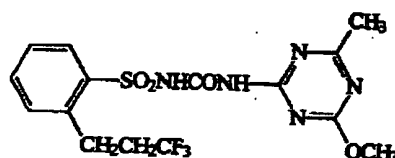
B45) Triasulfuron



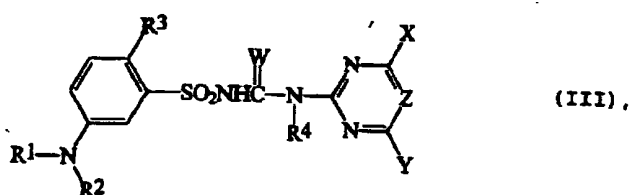
B46) Clorsulfuron



B47) Prosulfuron ou CGA-152005



B48) Sulfonilureias da fórmula geral III



na qual

R^1 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_2-C_4) -alcenilo ou (C_2-C_4) -alcinilo, preferivelmente (C_1-C_4) -alquilo, alilo ou propargilo,

R^2 é $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} ou $SO_2NR^{15}R^{16}$,

R^3 é COR^{17} , $COOR^{18}$, $CONR^{19}R^{20}$ ou $CP-ON=CR^{22}R^{23}$,

R^4 é hidrogénio ou (C_1-C_4) -alquilo, de preferência hidrogénio ou metilo,

R^5 é hidrogénio, (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_2) -halogenoalquilo, ciclopropilo, fenilo, benzilo ou heteroarilo com 5 ou 6 átomos no anel, em que os 3 radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais átomos de halogéneo,

R^6 é (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) -haloalquilo, alilo, propargilo ou (C_3-C_6) -ciclopropilo,

R^7 é (C₁-C₄)-alquilo,

R^8 é hidrogénio, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₄)-haloalquilo, (C₁-C₄)-alcoxi ou (C₁-C₄-alcoxi)-carbonilo,

R^9 - R^{11} independentemente uns dos outros são iguais ou diferentes e significam H ou (C₁-C₄)-alquilo

R^{14} é (C₁-C₄)-alquilo,

R^{15} e R^{16} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo,

R^{17} é hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-haloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, fenilo ou heteroarilo, em que os dois radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos,

R^{18} é hidrogénio, (C₁-C₄)-alquilo, (C₂-C₆)-alcenilo ou (C₂-C₆)-alcinilo, em que os três radicais mencionados em último lugar são não substituídos ou substituídos por um ou mais radicais do grupo halogénico, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio e $NR^{31}R^{32}$, ou (C₃-C₆)-cicloalquilo ou (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₃)-alquilo,

R^{19} é análogo a R^8 ,

R^{20} é análogo a R^9 ,

R^{22} e R^{23} , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes significando hidrogénio ou (C₁-C₂)-alquilo,

R^{31} e R^{32} , independentemente um do outro são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou (C₁-C₄)-alquilo,

W é oxigénio ou enxofre,

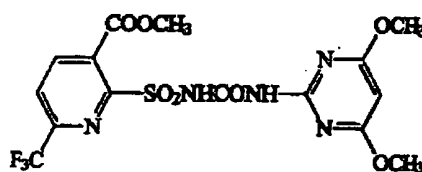
X é (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo, (C₁-C₄)-alquiltio,

halogéneo ou mono-(C₁-C₂)-alquil)-amino ou di-(C₁-C₂)-alquil)-amino,

Y é (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-halogenoalquilo ou (C₁-C₄)-alquiltio, e

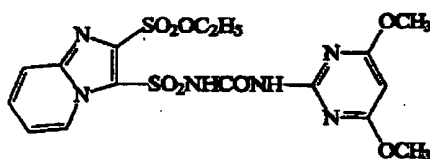
Z é CH ou N,

B49) Flupirsulfuron (DPX-KE459)



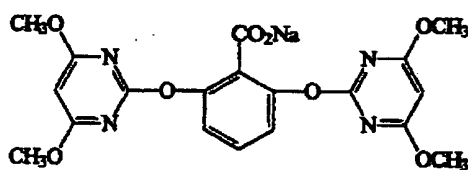
e/ou

B50) Sulfosulfuron (MON375000)



17. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter

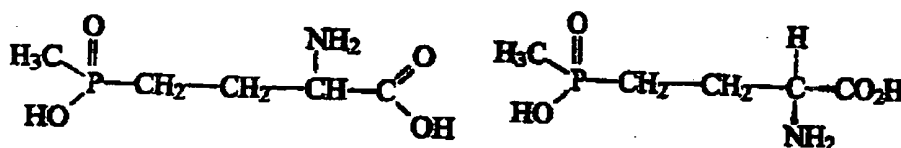
B51) KIH-2023



18. Agente herbicida de acordo com uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter Atrazina, Metsulfuron-metilo, Tribenuron-metilo e/ou Amidosulfuron.

19. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, como herbicida de tipo B, conter um ou mais herbicidas que actuam não selectivamente em terreno não cultivado e/ou selectivamente em culturas transgénicas, contra relvas daninhas e ervas daninhas e abrange os

B52) Glufosinatos, Glofusinatos-P



e

B53) Glifosato



20. Agente herbicida de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de, como herbicida do tipo B, conter Glufosinato de amónio.

21. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores, caracterizado pelo de conter um teor sinergicamente activo de uma combinação dos compostos da fórmula I ou os seus sais (composto tipo A) com compostos do Grupo B.

22. Agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores, caracterizados pelo facto de conterem 0,1 a 99 % em peso da substância

activas A e B juntamente com os agentes auxiliares de formulação usuais

23. Processo para a preparação de um agente herbicida de acordo com uma ou mais das reivindicações mencionadas antes, caracterizado pelo facto de se formularem os compostos da fórmula I ou os seus sais (compostos do tipo A) com um ou mais compostos do tipo B e eventualmente com um ou mais compostos do tipo C analogamente a uma formulação de protecção de plantas usual a partir do grupo que compreende pós molháveis, concentrados emulsionáveis, soluções aquosas, emulsões, soluções pulverizáveis (mistura em tanque), dispersões à base de óleo ou à base de água, suspoemulsões, agentes de polvilhação, agentes de cauterização, granulados para aplicação no terreno ou por espalhamento, granulados dispersáveis em água, formulações de ULV (volume ultrapequeno), microcápsulas e ceras.

24. Processo para o combate de plantas indesejadas, caracterizado pelo facto de sobre estas ou sobre a superfície do solo de cultura se aplicar uma quantidade herbicidamente eficaz de uma ou mais combinações definidas de acordo com as reivindicações 1 a 22 de substâncias activas A + B.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo facto de a quantidade de utilização para os compostos da fórmula (I) ou dos seus sais (composto do Tipo A) que monta de 0,1 a 100 g de ia/ha, de preferência 2 a 40 g de ia/ha e as quantidades de utilização para os compostos do tipo B montarem a 1 até

500 g de ia/ha.

26. Processo de acordo com a reivindicação 24 ou 25, caracterizado pelo facto de as substâncias activas dos tipos A e B serem aplicadas simultaneamente ou separadas no tempo na proporção em peso compreendida entre 1 : 2500 e 20 : 1.

27. Processo de acordo com uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo facto de se inserir as combinações para o combate selectivo de plantas indesejadas.

28. Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo facto de as combinações serem introduzidas em culturas transgénicas.

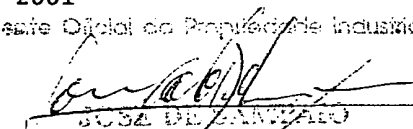
29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo facto de as combinações serem utilizadas em cereais, milho, arroz, cana do açúcar, culturas de plantações, tapetes de relva ou de pastagem.

30. Processo de acordo com uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo facto de se utilizarem as combinações em culturas de plantas úteis.

31. Processo de acordo com uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo facto de se utilizarem as combinações sobre terreno não cultivado.

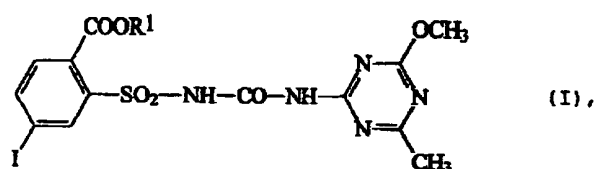
Lisboa, 21 de Dezembro de 2001

12/ O Agente Oficial da Propriedade Industrial


SUSANA DE SANTANA
A.O.I.
Rua do Salitre, 76, 1.º-Dr.
1269-603 LISBOA

RESUMO

“AGENTES HERBICIDAS COM ÉSTERES DO ÁCIDO 4-iodo-2-[3-(4-METOXI-6-METIL-1,3,5-TRIAZIN-2-IL)-UREIDOSSULFONIL]-BENZÓICO”



Agentes herbicidas que contêm (A) pelo menos um composto do grupo das fenilsulfonilureias substituídas da fórmula geral (I) e dos seus sais agricolamente aceitáveis, na qual R¹ significa (C₁-C₈)-alquilo, (C₃-C₄)-alcenilo, (C₃-C₄)-alcinilo ou (C₁-C₄)-alquilo que é substituído 1 a 4 vezes por radicais do grupo halogéneo e (C₁-C₂)-alcoxi e B) pelo menos um composto herbicidamente eficaz do grupo dos compostos que são (Ba) herbicidas selectivos contra relva que cresce em culturas de cereais e/ou de milho; (Bb) herbicidas selectivos contra dicotiledóneas que crescem na cultura de cereais e/ou de milho; (Bc) herbicidas selectivos contra relva e dicotiledóneas que crescem nas culturas de cereais e/ou de milho; e (Bd) herbicidas não selectivos para terrenos não agrícolas e/ou herbicidas selectivos contra ervas daninhas e relva daninha que cresce em culturas transgénicas.

Lisboa, 21 de Dezembro de 2001

3/10 Agente Oficial do Regulamento Industrial

[Handwritten Signature]

JOSÉ DE LAYALLO
Advogado
Rua do Carmo, 155, 1.º e 2.º
1200-001 LISBOA