

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

(22) Data de pedido: 2002.11.25	(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT ALFRED-NOBEL-STRASSE 50 40789 MONHEIM DE
(30) Prioridade(s): 2001.12.07 DE 10160139	
(43) Data de publicação do pedido: 2011.03.23	
(45) Data e BPI da concessão: 2013.01.30 085/2013	(72) Inventor(es): ERWIN HACKER DE HERMANN BIERINGER DE HANSJÖRG KRÄHMER DE
	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 - 3º D 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **AGENTES HERBICIDAS SINÉRGICOS**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO DIZ RESPEITO A AGENTES HERBICIDAS QUE CONTÊM: A) 2-[2-CORO-3-(2,2,2-TRIFLUOROETOXIMETIL)-4-METILSULFONIL- BENZOÍL]-CICLO-HEXANO-1,3-DIONA E B) PENDIMETALINA, CONTRA PLANTAS NOCIVAS MONOCOTILEDÓNEAS E/OU DICOTILEDÓNEAS. ESTES AGENTES POSSUEM UMA EFICÁCIA SUPERIOR EM RELAÇÃO AOS HERBICIDAS INDIVIDUAIS APLICADOS POR SI SÓS.

RESUMO**"AGENTES HERBICIDAS SINÉRGICOS"**

A invenção diz respeito a agentes herbicidas que contêm:

A) 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-4-metil-sulfonil-benzoíl]-ciclo-hexano-1,3-diona e

B) pendimetalina,
contra plantas nocivas monocotiledóneas e/ou dicotiledóneas.

Estes agentes possuem uma eficácia superior em relação aos herbicidas individuais aplicados por si sós.

DESCRIÇÃO

"AGENTES HERBICIDAS SINÉRGICOS"

A invenção diz respeito à área técnica de agentes de protecção de colheitas que podem ser utilizados contra vegetação não desejada e compreende, enquanto compostos activos, uma combinação pelo menos de dois herbicidas.

De um modo mais específico, a invenção diz respeito a composições herbicidas que compreendem, enquanto composto activo, um herbicida seleccionado entre o conjunto constituído por benzoilciclo-hexanodionas em combinação pelo menos com um outro herbicida.

Os herbicidas do conjunto supramencionado de benzoilciclo-hexanodionas são conhecidos a partir de diversos documentos. Assim, benzoilciclo-hexanodionas que possuem uma acção herbicida encontram-se descritas, por exemplo, nos documentos WO 98/29406 e WO 00/21924.

No entanto, a utilização das benzoilciclo-hexanodionas conhecidas a partir destes documentos apresentam frequentemente desvantagens quando utilizadas na prática. Assim, a actividade herbicida dos compostos conhecidos não é sempre suficiente, ou, caso a actividade herbicida seja suficiente, então podem ocorrer danos indesejados nas plantas úteis.

A eficácia dos herbicidas depende, *inter alia*, do tipo de herbicida utilizado, da sua taxa de aplicação, da formulação, das plantas nocivas que se pretende controlar em cada caso, das condições climáticas e das condições do solo, etc.. Um outro critério consiste na persistência ou na taxa para a qual o herbicida se degrada. As alterações

na susceptibilidade das plantas nocivas para um composto activo que podem ocorrer após uma utilização prolongada ou em áreas geográficas específicas também deverão ser tomadas em consideração. Tais alterações podem manifestar-se por uma perda em eficiência, mais ou menos acentuada, e pode apenas ser compensada até um determinado grau por taxas de aplicação superiores de herbicida.

Devido ao número elevado de factores de influência possíveis, não existe praticamente nenhum composto activo individual que possua todas as propriedades desejadas para os diferentes requisitos, em particular no que diz respeito às espécies de plantas nocivas e às zonas climáticas. Além do mais, existe o objectivo permanente de se alcançar o efeito desejado utilizando taxas de aplicação de herbicida cada vez mais reduzidas. Uma taxa de aplicação inferior reduz não só a quantidade de composto activo necessária para a aplicação, mas reduz também, geralmente, a quantidade de auxiliares de formulação necessários. Ambos reduzem os custos económicos e melhoram a compatibilidade ecológica do tratamento com herbicida.

Um método frequentemente utilizado para melhorar o perfil de utilização de um herbicida consiste na combinação do composto activo com um ou vários outros compostos activos que confirmem propriedades suplementares desejadas. No entanto, no caso de se aplicarem dois ou mais compostos activos em combinação, não é incomum ocorrerem fenómenos de incompatibilidade física ou biológica, por exemplo, estabilidade insuficiente de uma formulação conjunta, decomposição de um composto activo ou antagonismo dos compostos activos. Pelo contrário, são desejadas combinações de compostos activos que possuam um perfil de

actividade favorável, uma elevada estabilidade e, se possível, uma actividade sinergicamente aumentada, permitindo desse modo que a taxa de aplicação seja reduzida, em comparação com a aplicação individual dos compostos activos que se pretende combinar.

No documento WO 01/28341 encontram-se descritas combinações de herbicidas do conjunto de inibidores de hidroxifenilpiruvato-dioxigenase e diversos outros herbicidas de outras substâncias e classes de actividade. No documento WO 96/15673 A1 encontram-se descritas misturas de pendimetalina e inibidores de HPPD do conjunto de benzoíl-isoxales, tais como Isoxaflutole.

Constitui o objecto da presente invenção proporcionar misturas com um efeito sinérgico aumentado.

A presente invenção proporciona composições herbicidas que compreendem uma quantidade eficaz

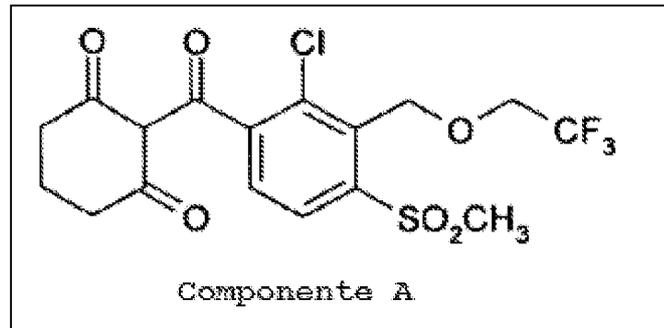
A) do composto 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoretoxi-metil)-4-metilsulfonil-benzoíl]-ciclo-hexano-1,3-diona (tembotrione) ou um seu sal adequado sob o ponto de vista agrícola

e

B) pendimetalina (componente B), em que esta composição compreende o componente A ou um seu sal, e o composto do conjunto B (componente B) numa proporção em peso compreendida entre 1:2000 e 2000:1.

O composto 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoretoximetil)-4-metilsulfonil-benzoíl]-ciclo-hexano-1,3-diona (componente A) é conhecido a partir do documento WO 00/21924. A pendimetalina é conhecida, por exemplo, a partir da obra "The Pesticide Manual" 12^a edição, 2000, British Crop Protection Council.

Quadro



Nas combinações de acordo com a invenção, são normalmente necessárias taxas de aplicação que estão compreendidas entre 1 g e 2000 g e de preferência entre 10 g e 500 g de ingrediente activo por hectare (ia/ha) do componente A e compreendidas entre 1 g e 2000 g e de preferência entre 1 g e 500 g do componente B.

As proporções em peso dos componentes A e B podem estar compreendidas em intervalos amplos. De preferência, a proporção está compreendida entre 1:50 e 500:1 e mais preferencialmente entre 1:20 e 50:1. As proporções em peso óptimas podem depender do campo particular de aplicação, do espectro de sementes e da combinação de composto activo utilizada, podendo ser determinadas em experiências preliminares.

As composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas para o controlo selectivo de plantas nocivas monocotiledóneas e dicotiledóneas anuais ou permanentes em colheitas de cereais (por exemplo, cevada, aveia, centeio, trigo), milho e arroz e em colheitas de plantas transgénicas úteis ou colheitas de plantas úteis seleccionadas por métodos clássicos que sejam resistentes aos compostos activos A e B. De igual modo, podem ser

utilizadas para controlar plantas nocivas indesejadas em plantações, tais como plantações de palmeira de azeite, palmeira de coco, árvore de borracha indiana, árvores de citrinos, ananás, algodão, café, cacau, cana-de-açúcar e semelhantes, e também na produção de frutos e em vinicultura. São particularmente adequadas para o controlo de plantas nocivas monocotiledóneas e/ou dicotiledóneas em plantações de milho e de cana-de-açúcar.

As composições de acordo com a invenção possuem uma acção contra um espectro amplo de sementes. São adequadas, por exemplo, para o controlo de plantas nocivas anuais ou permanentes, tais como, por exemplo, das espécies *Abutilon*, *Alopecurus*, *Avena*, *Chenopodium*, *Cynoden*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Elymus*, *Galium*, *Ipomoea*, *Lamium*, *Matricaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sorghum*, *Veronica*, *Viola* e *Xanthium*.

As composições herbicidas de acordo com a invenção também são diferentes pelo facto de as dosagens eficazes dos componentes A e B utilizadas nas combinações serem reduzidas em comparação com uma dosagem individual, de tal modo que é possível reduzir as taxas de aplicação necessárias do composto activo.

A invenção também proporciona um método para o controlo de vegetação não desejada, o qual compreende a aplicação do herbicida A e do herbicida B às plantas nocivas, a partes das plantas nocivas ou à área sob cultivo.

No caso dos herbicidas de tipos A e B serem aplicados em conjunto, são observados efeitos superaditivos (= sinérgicos). A actividade nas combinações é mais pronunciada do que a soma esperada das actividades dos

herbicidas individuais utilizados e do que a actividade dos herbicidas A e B individuais particulares. Os efeitos sinérgicos permitem que a taxa de aplicação seja reduzida, que um espectro mais amplo de sementes de folhas largas e sementes de ervas seja controlado, que tenha um início mais rápido a acção herbicida, que tenha uma acção mais prolongada, que apresente um melhor controlo de plantas nocivas através de uma única aplicação ou algumas aplicações e um aumento do período de tempo para o qual o produto pode ser utilizado. Estas propriedades são necessárias para o controlo de ervas para se manter as colheitas agrícolas isentas de plantas competitivas indesejadas, garantindo e/ou aumentando assim a qualidade e a quantidade das colheitas. Estas novas combinações ultrapassam bastante as da técnica anterior no que diz respeito às propriedades descritas.

As combinações de composto activo de acordo com a invenção podem ser apresentadas como formulações misturadas dos componentes A e B, se adequado em conjunto com auxiliares de formulação convencionais, formulações misturadas essas que são então aplicadas de um modo convencional sob a forma de uma diluição com água, ou então podem ser preparadas sob a forma de misturas em tanque, por diluição conjunta com água dos componentes que são formulados em separado ou parcialmente em separado.

Os componentes A e B podem ser formulados de diversos modos, dependendo dos parâmetros biológicos e/ou físico-químicos pretendidos. Como possibilidades gerais adequadas para formulações refere-se, por exemplo: pós humectáveis (WP), concentrados emulsionáveis (EC), soluções aquosas (SL), emulsões (EW), tais como emulsões de óleo-em-água ou

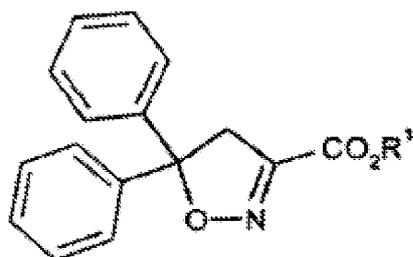
de água-em-óleo, soluções ou emulsões pulverizáveis, dispersões com base aquosa ou oleosa, suspo-emulsões, poeiras (DP), produtos de sementes revestidas, grânulos para aplicação no solo ou para espalhamento ou grânulos dispersáveis em água (WG), formulações ULV, microcápsulas ou ceras.

Os tipos individuais de formulações são já conhecidos e encontram-se descritos, por exemplo: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Volume 7, C. Hauser Verlag München, 4ª edição 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London. Os auxiliares de formulação necessários, tais como materiais inertes, tensioactivos, solventes e outros aditivos, também são conhecidos e encontram-se descritos, por exemplo, por: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2º Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Volume 7, C. Hauser Verlag München, 4ª Ed. 1986.

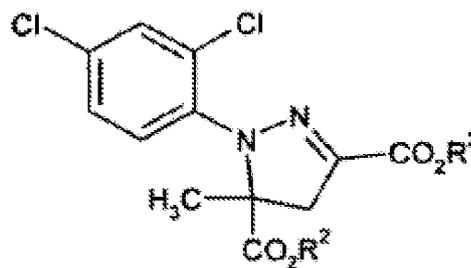
Com base nestas formulações, também é possível preparar combinações com outras substâncias activas sob o ponto de vista pesticida, tais como outros herbicidas, fungicidas ou insecticidas, e também protectores,

fertilizantes e/ou reguladores do crescimento, por exemplo, sob a forma de uma mistura disponível ou uma mistura em tanque.

Durante a aplicação, as combinações de acordo com a invenção dos componentes A e B frequentemente causam apenas poucos danos, se alguns danos, às plantas úteis. Para reduzir os danos a plantas úteis até um mínimo aceitável, ou para eliminar completamente os danos a plantas úteis, também é possível, de acordo com uma variante preferida, aplicar as combinações de acordo com a invenção dos componentes A e B sob a forma de uma mistura com um protector de fórmula estrutural (I) ou (II)



(I)



(II)

em que o símbolo R^1 representa hidrogénio, metilo ou etilo e o símbolo R^2 representa metilo ou etilo. Os compostos de fórmula estrutural (I) encontram-se descritos no documento WO 95/07897 e na literatura aí citada e podem ser preparados de acordo com processos descritos nesse documento, ou de um modo análogo. Os compostos de fórmula estrutural (II) encontram-se descritos no documento EP-A 0 635 996 e na literatura aí citada e podem ser preparados de acordo com processos descritos nesse documento, ou de um modo análogo. As duas publicações citadas contêm descrições minuciosas a propósito dos processos de preparação e dos

materiais de partida. Estas publicações são aqui incorporadas por referência e são consideradas referências na presente memória descritiva.

Os pós humectáveis são preparações que são uniformemente dispersáveis em água e que, para além do composto activo, também compreendem tensioactivos iónicos ou não iónicos (agentes humectantes, dispersantes), por exemplo, alquilfenóis polietoxilados, álcoois gordos ou aminas gordas polietoxilados, alcano-sulfonatos ou alquilbenzeno-sulfonatos, ligno-sulfonato de sódio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-dissulfonato de sódio, dibutil-naftaleno-sulfonato de sódio ou então oleoilmetiltaurinato de sódio, para além de um diluente ou de uma substância inerte.

Os concentrados emulsionáveis são preparados por dissolução do composto activo num solvente orgânico, por exemplo, butanol, ciclo-hexanona, dimetilformamida, xileno ou aromáticos ou hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição, com a adição de um ou vários tensioactivos iónicos ou não iónicos (emulsionantes). Como exemplos de emulsionantes que é possível utilizar refere-se: alquilarilsulfonatos de cálcio, tais como dodecilbenzeno-sulfonato de cálcio, ou emulsionantes não iónicos, tais como ésteres poliglicólicos de ácidos gordos, éteres poliglicólicos de alquilarilo, éteres poliglicólicos de álcoois gordos, produtos de condensação de óxido de propileno/óxido de etileno, poliéteres alquílicos, ésteres de ácidos gordos de sorbitano, ésteres de ácidos gordos de polioxietileno-sorbitano ou ésteres de polioxietileno-sorbitol.

As poeiras são obtidas por moagem do composto activo com materiais sólidos finamente divididos, por exemplo, talco, cimentos naturais, tais como caolina, bentonite e pirofilite, ou terras de diatomáceas.

Os grânulos podem ser preparados por pulverização do composto activo sob um material adsorvente, um material inerte granulado, ou por aplicação de concentrados do composto activo na superfície de veículos, tais como areia, caolinite ou material inerte granular, com o auxílio de aglutinantes, por exemplo, álcool polivinílico, poliacrilato de sódio ou então óleos minerais. Os compostos activos adequados também podem ser granulados de um modo habitual para a preparação de grânulos de fertilizantes, e, se desejado, como uma mistura com fertilizantes. De um modo geral, os grânulos dispersáveis em água são preparados por processos, tais como secagem por pulverização, granulação em leito fluidificado, granulação em discos, mistura utilizando misturadores de elevada velocidade e extrusão na ausência de material inerte sólido.

De um modo geral, as preparações agroquímicas compreendem entre 0,1% e 99% em peso e em particular entre 0,2% e 95% em peso de compostos activos dos tipos A e B, sendo as seguintes concentrações habituais, dependendo do tipo de formulação: em pós humectáveis, a concentração em composto activo está compreendida, por exemplo, entre cerca de 10% e 95% em peso, sendo a parte restante até 100% em peso constituída por componentes habituais de formulação. No caso dos concentrados emulsionáveis, a concentração em composto activo pode estar compreendida, por exemplo, entre 5% e 80% em peso. As formulações sob a forma de poeiras compreendem, na maior parte dos casos, entre 5% e 20% em

peso de composto activo, as soluções pulverizáveis contêm aproximadamente entre 0,2% e 25% em peso de composto activo. No caso dos grânulos, tais como grânulos dispersáveis, o teor em composto activo depende, parcialmente, no facto de o composto se encontram sob a forma de um líquido ou de um sólido e nos tipos de auxiliares de granulação ou cargas utilizados. De um modo geral, o teor nos grânulos dispersáveis em água está compreendido entre 10% e 90% em peso. Além disso, as formulações de composto activo referidas compreendem, se adequado, agentes adesivos, agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, agentes anti-congelação, solventes, cargas, corantes, veículos, anti-espumantes, inibidores de evaporação e reguladores do pH ou da viscosidade, os quais são habituais para cada caso.

As formulações que se encontram comercialmente disponíveis para utilização são, se adequado, diluídas de um modo habitual, por exemplo, utilizando água no caso de pós humectáveis, concentrados emulsionáveis, dispersões e grânulos dispersáveis em água. As preparações sob a forma de poeiras, grânulos para solo, grânulos para espalhamento e soluções pulverizáveis, são convenientemente não diluídas mais com outras substâncias inertes antes da sua utilização.

Os compostos activos podem ser aplicados a plantas, partes de plantas, sementes de plantas ou à área sob cultivo (solo lavrado) e de preferência a plantas verdes e a partes das plantas e, se desejado, suplementarmente ao solo lavrado.

Uma utilização possível consiste na aplicação conjunta dos compostos activos sob a forma de misturas em tanques,

em que as formulações concentradas das substâncias activas individuais, sob a forma das suas formulações óptimas, são misturadas com água no tanque e a mistura pulverizável obtida é aplicada.

Uma formulação herbicida conjunta da combinação de acordo com a invenção dos componentes A e B possui a vantagem de poder ser aplicável mais facilmente devido ao facto de as quantidades dos componentes terem sido previamente ajustadas, entre si, para a proporção correcta. Além do mais, os auxiliares de formulação podem ser seleccionados para se adequarem entre si da melhor forma possível, ao passo que uma mistura de tanque de diversas formulações pode originar combinações indesejáveis de auxiliares.

A. Exemplos de formulação

a) Um pó (WP) é obtido por mistura de 10 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo e 90 partes em peso de talco, como substância inerte, e subsequente redução a pó da mistura numa trituradora.

b) Um pó humectável (WG), facilmente dispersável em água, é obtido por mistura de 25 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo, 64 partes em peso de caolina que contém quartzo como substância inerte, 10 partes em peso de ligno-sulfonato de potássio e 1 parte em peso de oleoilmetiltaurinato de sódio como agente humectante e dispersante, e subsequente moagem da mistura num moinho de discos cilíndricos.

c) Uma dispersão de concentrado, facilmente dispersável em água, é obtida por mistura de 20 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo

com 6 partes em peso de éter poliglicólico de alquilfenol (Triton X 207), e 3 partes em peso de éter poliglicólico de isotridecanol (8 EO) e 71 partes em peso de óleo mineral parafínico (intervalo de ebulição, por exemplo, compreendido entre 255°C e 277°C) e moagem da mistura num moinho de bolas até uma finura inferior a 5 micron.

d) Um concentrado emulsionável (EC) é obtido a partir de 15 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo, 75 partes em peso de ciclo-hexanona como solvente e 10 partes em peso de nonilfenol etoxilado como emulsionante.

e) os grânulos dispersáveis em água são obtidos por mistura de 75 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo, 10 partes em peso de ligno-sulfonato de cálcio, 5 partes em peso de lauril-sulfato de sódio, 3 partes em peso de álcool polivinílico e 7 partes em peso de caolina, subsequente moagem da mistura num moinho de discos cilíndricos e granulação do pó num leito fluidificado por pulverização em água, como líquido de granulação.

f) Os grânulos dispersáveis em água também são obtidos por homogeneização e pré-redução a pó, num moinho coloidal, de 25 partes em peso de um composto activo/uma mistura de composto activo, 5 partes em peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-dissulfonato de sódio, 2 partes em peso de oleoilmetil-taurinato de sódio, 1 parte em peso de álcool polivinílico, 17 partes em peso de carbonato de cálcio e 50 partes em peso de água, subsequente moagem da mistura num moinho de esferas e atomização e secagem da suspensão resultante numa torre de pulverização por meio de um bocal para uma substância individual.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição herbicida que compreende uma quantidade eficaz

A) do composto 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-4-metilsulfonilbenzoil]-ciclo-hexano-1,3-diona (tembotrione) ou um seu sal adequado sob o ponto de vista agrícola (componente A) e

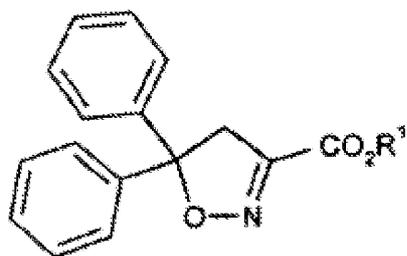
B) pendimetalina (componente B),

em que esta composição compreende o componente A ou um seu sal, e o composto do conjunto B (componente B) numa proporção em peso compreendida entre 1:2000 e 2000:1.

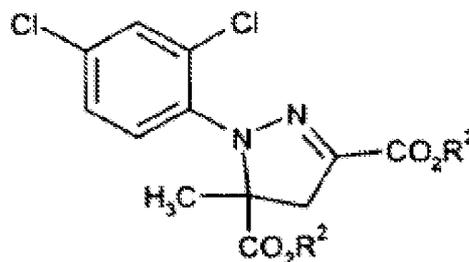
2. Composição herbicida de acordo com a reivindicação 1, em que a proporção em massa A:B dos componentes A e B está compreendida entre 1:20 e 50:1.

3. Composição herbicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, que compreende entre 0,1% e 99% em peso dos componentes A e B e entre 99% e 0,1% em peso de agentes de formulação habituais na protecção de colheitas.

4. Composição herbicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, que compreende um composto de fórmula estrutural (I) ou (II)



(I)



(II)

em que o símbolo R^1 representa hidrogénio, metilo ou etilo e o símbolo R^2 representa metilo ou etilo.

5. Método para o controlo de vegetação não desejada, o qual compreende a aplicação do componente A e do componente B às plantas nocivas, a partes das plantas nocivas ou à área sob cultivo, em que a combinação dos componentes A e B está de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4.

6. Utilização de uma combinação dos componentes A e B, enquanto composição herbicida, para o controlo de vegetação não desejada, em que a combinação dos componentes A e B está de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.