

(11) Número de Publicação: **PT 1790226 E**

(51) Classificação Internacional:
A01N 43/653 (2007.10) **A01P 3/00** (2007.10)
A01N 43/32 (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.03.19	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(30) Prioridade(s): 2002.03.21 DE 10212704		
(43) Data de publicação do pedido: 2007.05.30	(72) Inventor(es): SIEGFRIED STRATHMANN EBERHARD AMMERMANN KLAUS SCHELBERGER ULRICH SCHÖFL GISELA LORENZ	DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2009.06.24 126/2009	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MISTURAS FUNGICIDAS**

(57) Resumo:

RESUMO
"MISTURAS FUNGICIDAS"

Mistura fungicida, contendo

(1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxi-propil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I, ou os seus sais ou produtos de adição, e pelo menos um outro composto fungicida, escolhido entre

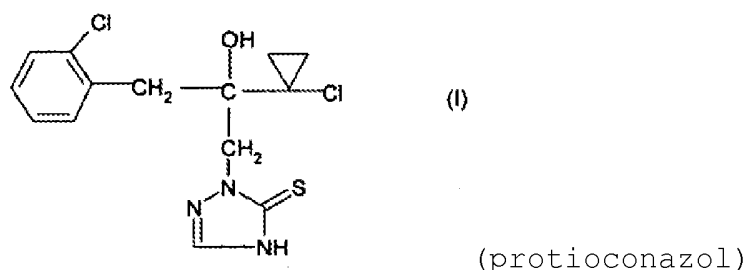
- (3) carboxina ou
- (4) metrafenona ou
- (5) um composto de fórmula V ou
- (6) um composto de fórmula VI ou
- (7) quinoxyfen ou
- (8) ditianona ou
- (9) thiram ou
- (10) mepiquatchloride ou
- (11) cyazofamid ou
- (12) fenoxanil ou
- (13) um composto de fórmula XIII
- (14) thiophanate-metilo
- (15) carbendazim ou
- (16) matalaxyl ou
- (17) fludioxonil ou
- (18) thiabendazole ou
- (19) quintozen ou
- (20) prochloraz ou
- (21) antraquinona

numa quantidade eficaz sinergicamente.

DESCRIÇÃO
"MISTURAS FUNGICIDAS"

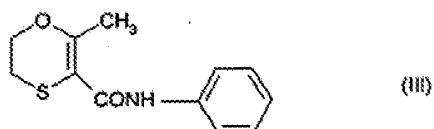
A presente invenção refere-se a misturas fungicidas, que contêm

- (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxi-propil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I, ou os seus sais ou produtos de adição



e

- (3) carboxina, de fórmula III



numa quantidade eficaz sinergicamente.

Além disso, a invenção refere-se a um processo para o combate de fungos prejudiciais com misturas do composto I com o composto III, e à utilização do composto I com o composto III para a preparação das referidas misturas, assim como a meios que contêm estas misturas.

O protioconazol de fórmula I, a 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxi-propil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona, já é conhecido do Documento WO 96/16048.

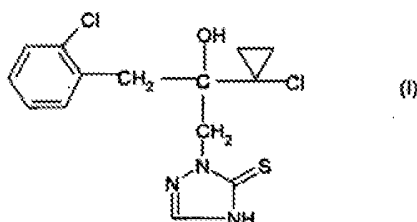
É conhecida do Documento WO 98/47367 uma série de combinações de substâncias activas de protioconazol com uma série de outros compostos fungicidas.

A carboxina, de fórmula III, já é conhecida e é descrita na Patente US 3,249,499.

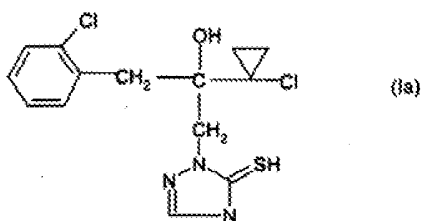
Tendo em vista uma redução das quantidades de aplicação e uma melhoria do espectro de acção dos compostos conhecidos I e III, constituíam o objectivo da presente invenção misturas que, a par de uma quantidade global mais reduzida das substâncias activas empregues, apresentassem uma acção melhorada contra fungos prejudiciais (misturas sinérgicas).

Nesta conformidade, foram descobertas as misturas definidas acima de protioconazol com pelo menos um outro fungicida. Além disso, descobriu-se que se conseguem combater melhor os fungos prejudiciais no caso de uma aplicação simultânea, e nomeadamente em conjunto ou em separado, do composto I e do composto III, ou no caso da utilização do composto I e do composto III sucessivamente, do que com os compostos individualmente.

A 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxi-propil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona de fórmula I é conhecida do Documento WO 96-16 048. O composto pode existir na forma "tiono", de fórmula

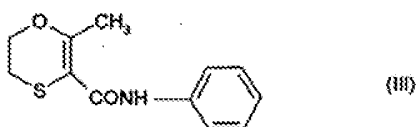


ou na forma tautomérica "mercapto", de fórmula



Por razões de simplicidade, será indicada, em qualquer caso, apenas a forma "tiono".

A carboxina de fórmula III



é conhecida da Patente US 3,249,499.

O composto I, em virtude do carácter básico dos átomos de azoto nele contidos, está em condições de formar sais ou produtos de adição com ácidos orgânicos ou inorgânicos ou com iões metálicos.

Os exemplos de ácidos inorgânicos são os hidrácidos de halogéneo, como o ácido fluorídrico, ácido clorídrico, ácido bromídrico e ácido iodídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido azótico.

Como ácidos orgânicos interessam, por exemplo, o ácido fórmico, ácido carbónico e ácidos alcanóicos, como o ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e ácido propiónico, assim como o ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzóico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos com radicais alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos ou arildissulfónicos (radicais aromáticos, como fenilo e naftilo, que transportam um ou dois grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos

(ácidos fosfónicos com radicais alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos ou arildifosfónicos (radicais aromáticos, como fenilo e naftilo, que transportam um ou dois grupos de ácido fosfórico), podendo os radicais alquilo ou arilo comportar outros substituintes, por exemplo, o ácido p-toluenossulfónico, ácido salicílico, ácido p-amino-salicílico, ácido 2-fenoxibenzóico, ácido 2-acetoxibenzóico, etc.

Como iões metálicos interessam em especial os iões dos elementos do segundo grupo principal, especialmente cálcio e magnésio, dos terceiro e quarto grupos principais, em especial o alumínio, estanho e chumbo, assim como dos primeiro ao oitavo grupos secundários, em especial crómio, manganés, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, e outros. São especialmente preferidos os iões metálicos dos elementos dos grupos secundários do quarto período. Os metais podem, neste caso, ocorrer nas diferentes valências que lhes pertencem.

Na preparação das misturas, utilizam-se de preferência as substâncias activas I e III puras, nas quais se podem incorporar outras substâncias activas contra fungos prejudiciais ou contra outros parasitas, como insectos, aracnídeos ou nemátodos, ou também substâncias activas herbicidas ou reguladoras do crescimento de plantas, ou fertilizantes.

As misturas do composto I com o composto III, ou a utilização simultânea, em conjunto ou em separado, do composto I com o composto III, distinguem-se por uma acção excelente contra um vasto espectro de fungos patogénicos para as plantas, em especial das classes dos ascomicetos,

basidiomicetos, ficomicetos e deuteromicetos. São, por vezes, eficazes sistemicamente e podem, pois, ser também utilizados como fungicidas foliares e do solo.

Têm especial importância para o combate de uma série de fungos em diversas plantas de cultura, como o algodão, plantas hortícolas (por exemplo, pepinos, feijoeiros, tomateiros, batatas e aboboreiras), cevada, relva, aveia, bananas, café, milho, plantas frutícolas, arroz, centeio, soja, videiras, trigo, plantas ornamentais, cana do açúcar, assim como uma série de sementes.

Prestam-se em especial para o combate dos seguintes fungos fitopatogénicos: *Blumeria graminis* (míldio verdadeiro) em cereais, *Erysiphe cichoracearum* e *Sphaerotheca fuliginea* em abóboras, *Podosphaera leucotricha* em maçãs, *Uncinula necator* em videiras, espécies *Puccinia* em cereais, espécies *Rhizoctonia* no algodão, arroz e relvas, espécies *Ustilago* em cereais e cana sacarina, *Venturia inaequalis* (crosta) em maçãs, espécies *Helminthosporium* em cereais, *Septoria nodorum* no trigo, *Botrytis cinerea* (bolor cinzento) em morangos, hortaliças, plantas ornamentais e videiras, *Cercospora arachidicola* no amendoim, *Pseudocercospora herpotrichoides* em trigo e cevada, *Pyricularia oryzae* no arroz, *Phytophthora infestans* na batata e tomateiros, *Plasmopara viticola* em videiras, espécies *Pseudoperonospora* no lúpulo e em pepinos, espécies *Alternaria* em hortaliças e frutos, espécies *Mycosphaerella* em bananas, assim como espécies *Fusarium* e *Verticillium*.

O composto I e o composto III podem ser aplicados simultaneamente, e nomeadamente em conjunto ou em separado, ou sucessivamente, não tendo em geral a ordem sequencial,

no caso da aplicação separada, qualquer consequência sobre o resultado do combate.

Os compostos I e III são utilizados habitualmente numa relação ponderal de 20:1 até 1:20, em especial de 10:1 até 1:10, de preferência de 5:1 até 1:5.

As quantidades de aplicação das misturas de acordo com a invenção, sobretudo nas áreas de cultivo em agricultura, situam-se, consoante a natureza do efeito pretendido, em 0,01 até 8 kg/ha, de preferência em 0,1 até 5 kg/ha, em especial em 0,1 até 3 kg/ha.

As quantidades de aplicação situam-se neste caso, para os compostos I, em 0,01 a 1 kg/ha, de preferência em 0,05 até 0,5 kg/ha, em especial em 0,05 até 0,3 kg/ha.

Por consequência, as quantidades de aplicação para o composto III situam-se em 0,01 a 1 kg/ha, de preferência em 0,02 até 0,5 kg/ha, em especial em 0,05 até 0,3 kg/ha.

No caso do tratamento de sementes são utilizadas, em geral, quantidades de aplicação da mistura de 0,001 até 250 g/kg de sementes, de preferência 0,01 até 100 g/kg, em especial de 0,01 até 50 g/kg.

Sempre que se pretendam combater fungos prejudiciais patogénicos para as plantas, a aplicação, em conjunto ou em separado, do composto I e do composto III, ou das misturas do composto I com o composto III, é realizada por pulverização ou polvilhamento das sementes, das plantas ou do solo, antes ou depois da sementeira das plantas, ou antes ou depois da emergência das plantas.

As misturas fungicidas sinérgicas de acordo com a invenção, ou o composto I e o composto III, podem ser preparados, por exemplo, na forma de soluções, pós e suspensões pulverizáveis directamente, ou na forma de suspensões concentradas aquosas, oleosas ou outras, de dispersões, emulsões, dispersões em óleo, pastas, pós finos ou grosseiros, ou granulados, e podem ser aplicados por pulverização, nebulização, polvilhamento ou vazamento. A forma de utilização depende dos fins da aplicação; deverá garantir, em cada caso, uma distribuição o mais fina e uniforme possível da mistura de acordo com a invenção.

As formulações são preparadas de forma conhecida por si, por exemplo, por adição de solventes e/ou substâncias veiculares. Nas formulações são habitualmente incorporados aditivos inertes, como emulsionantes ou dispersantes.

Como substâncias tensioactivas interessam os sais alcalinos, alcalinoterrosos e de amónio de ácidos sulfónicos aromáticos, por exemplo, ácido lenhino-sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido naftalinossulfónico e ácido dibutil-naftalinossulfónico, assim como de ácidos gordos, alquilsulfonatos, alquilaril-sulfonatos, alquil-sulfatos, laurilétersulfatos e sulfatos de álcoois gordos, assim como os sais de hexadecanóis, heptadecanóis e octadecanóis sulfatados, ou éteres glicólicos de álcoois gordos, produtos de condensação de naftalina sulfonada e os seus derivados com formaldeído, produtos de condensação da naftalina ou de ácidos naftalinossulfónicos com fenol e formaldeído, éter polioxietileno-octilfenólico, iso-octilfenol, octilfenol ou nonilfenol etoxilados, éteres alquilfenol-poliglicólico ou tributilfenilpoliglicólico, alquilaril-poliéter-álcoois, álcool isotridecílico, condensados de álcool gordo-óxido de etileno, óleo de

ricino etoxilado, éteres polioxietileno-alquílicos ou polioxipropileno-alquílicos, éteracetato de laurilálcool-poliglicol, ésteres de sorbite, lixívias sulfíticas da lenhina ou metilcelulose.

As diversas formulações na forma de pó podem ser preparadas por mistura ou por moenda em conjunto do composto I e do composto III ou da mistura do composto I com o composto III com uma substância veicular sólida.

Os granulados (por exemplo, granulados de revestimento, impregnação ou homogêneos) são preparados habitualmente por ligação da substância activa ou das substâncias activas a uma substância veicular sólida.

Como cargas ou substâncias de suporte sólidas servem, por exemplo, argilas e produtos minerais, como sílica-gel, sílica, geles de sílica, silicatos, talco, caolino, calcário, cal, cré, «bolus», loess, argila, dolomite, terra de diatomáceas, sulfatos de cálcio e de magnésio, óxido de magnésio, plásticos moídos, assim como fertilizantes, como sulfato de amónio, fosfato de amónio, nitrato de amónio, ureia, e produtos vegetais, como farinhas de cereais, pós provenientes de cascas de árvores, madeira e cascas de noz, pó de celulose e outras substâncias veiculares sólidas.

As formulações contêm em geral 0,1 a 95% em peso, de preferência entre 0,5 e 90% em peso do composto I e do composto III, ou da mistura do composto I com o composto III.

Neste caso as substâncias activas são utilizadas com uma pureza de 90% a 100%, de preferência de 95% a 100% (de acordo com os espectros RMN ou HPLC).

A utilização do composto I com o composto III, das misturas ou das correspondentes formulações é realizada segundo uma forma em que os fungos prejudiciais, os seus habitats ou as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, são tratados com uma quantidade, eficaz como fungicida, da mistura, ou do composto I com o composto III em aplicações separadas.

A aplicação pode ser realizada antes ou depois do ataque pelos fungos prejudiciais.

Exemplos de utilização

A acção sinérgica das misturas de acordo com a invenção pode ser demonstrada através dos seguintes ensaios:

as substâncias activas foram preparadas, em separado ou em conjunto, como uma emulsão a 10% numa mistura de 85% em peso de ciclohexanona e 5% em peso de emulsionante, que foi diluída com água em conformidade com a concentração pretendida.

A avaliação foi realizada por determinação da superfície das folhas atacada, em percentagem. Estes valores em percentagem foram convertidos em graus de acção. O grau de acção (**W**) foi calculado de acordo com a fórmula de Abbot, como se segue:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \times 100$$

α corresponde ao ataque pelo fungo, em %, das plantas tratadas e

β corresponde ao ataque pelo fungo, em %, das plantas não tratadas (plantas de controle).

No caso de um grau de acção de 0, o ataque das plantas tratadas corresponde ao das plantas de controle não tratadas; no caso de um grau de acção de 100, as plantas tratadas não exibem qualquer ataque.

Os graus de acção esperados para as misturas de substâncias activas foram calculados de acordo com a fórmula de Colby [R. S. Colby, *Weeds* 15, 20-22 (1967)] e comparados com os graus de acção observados.

$$\text{Fórmula de Colby: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E grau de acção esperado, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da mistura das substâncias activas A e B nas concentrações a e b;

x o grau de acção, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da substância activa A na concentração a;

y o grau de acção, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da substância activa B na concentração b.

Exemplo de aplicação 1: eficácia contra o míldio do trigo causado por *Erysiphe* [sinónimo *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*

Folhas de plantinhas novas de trigo, da espécie "Kanzler", cultivadas em vasos, foram regadas, até estarem bem molhadas, com a composição aquosa da substância activa, que era composta por uma solução-mãe constituída por 10% da substância activa, 85% de ciclohexanona e 5% de emulsionante, e 24 horas depois da secagem da calda de rega foram polvilhadas com esporos do míldio do trigo (*Erysiphe*

[sinónimo *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*). As plantas de ensaio foram colocadas, em seguida, numa estufa a temperaturas entre 20 e 24°C e a 60 até 90% de humidade relativa do ar. Decorridos 7 dias foi avaliada visualmente a extensão do desenvolvimento do míldio, em % do ataque de toda a superfície das folhas.

Os valores determinados visualmente para a fracção em percentagem da superfície das folhas atacada foram convertidos em grau de acção, como % dos controles não tratados. O grau de acção 0 é um ataque igual ao dos controles não tratados, o grau de acção 100 corresponde a 0% de ataque. O grau de acção esperado para as combinações das substâncias activas foram determinados de acordo com a fórmula de Colby acima indicada e foram comparados com os graus de acção observados.

Exemplo de aplicação 2: eficácia de protecção contra o míldio do pepino causado por *Sphaerotheca fuliginea*

Folhas de plantinhas novas de pepino, da espécie "Serpente Chinesa", cultivadas em vasos, foram regadas, na fase de folha germinal, até estarem bem molhadas, com a composição aquosa da substância activa, que era composta por uma solução-mãe constituída por 10% da substância activa, 85% de ciclohexanona e 5% de emulsionante. 20 horas depois da secagem da calda de rega as plantas foram inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos do míldio do pepino (*Sphaerotheca fuliginea*). Em seguida as plantas foram cultivadas durante 7 dias numa estufa a temperaturas entre 20 e 24°C e a 60 até 80% de humidade relativa do ar. Em seguida a extensão do desenvolvimento do míldio foi avaliada visualmente em % do ataque da superfície da folha germinal.

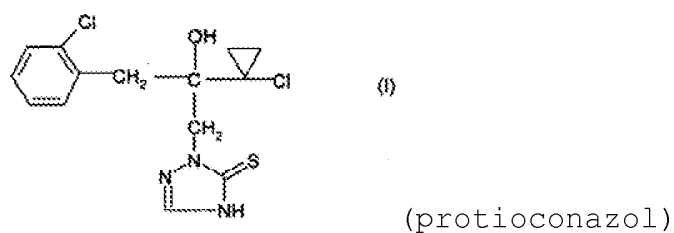
Os valores determinados visualmente para a fracção em percentagem da superfície das folhas atacada foram convertidos em grau de acção, como % dos controles não tratados. O grau de acção 0 é um ataque igual ao dos controles não tratados, o grau de acção 100 corresponde a 0% de ataque. O grau de acção esperado para as combinações das substâncias activas foram determinados de acordo com a fórmula de Colby acima indicada e foram comparados com os graus de acção observados.

Lisboa, 25 de Junho de 2009

REIVINDICAÇÕES

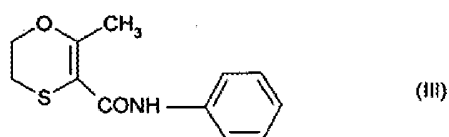
1. Misturas fungicidas, que contêm

(1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I, ou os seus sais ou produtos de adição



e

(3) carboxina, de fórmula III



numa quantidade eficaz sinergicamente.

2. Mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a relação em peso do protioconazol de fórmula I para a carboxina de fórmula III ser de 20:1 até 1:20.

3. Processo para o combate de fungos prejudiciais, caracterizado por se tratarem os fungos prejudiciais, os seus habitats, ou as plantas, as sementes, os solos, as superfícies, os materiais ou os compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, com a mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o composto de fórmula I de acordo com a reivindicação 1 e o composto de fórmula III de acordo com a reivindicação 1 serem aplicados simultaneamente, e nomeadamente em conjunto ou em separado, ou sucessivamente.

5. Processo de acordo com as reivindicações 3 ou 4, caracterizado por se empregar a mistura fungicida, ou o composto de fórmula I com o composto de fórmula III de acordo com a reivindicação 1, numa quantidade de 0,01 a 8 kg/ha.

6. Fungicida, que contém a mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1, assim como uma substância veicular sólida ou líquida.

Lisboa, 25 de Junho de 2009