

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

(22) Data de pedido: 2003.03.19	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2002.03.21 DE 10212704	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2009.07.22	(72) Inventor(es): GISELA LORENZ	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2011.08.31 189/2011	EBERHARD AMMERMANN	DE
	KLAUS SCHELBERGER	DE
	THOMAS CHRISTEN, DR.	DE
	REINHARD STIERL	TW
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MISTURAS FUNGICIDAS**

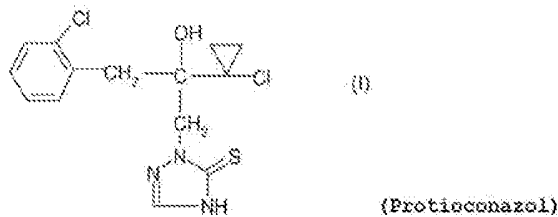
(57) Resumo:

MISTURA FUNGICIDA, CONTENDO (1) 2; [2; (1;CLOROCICLOPROPILO) -3; (2;CLOROFENILO) HIDRÓXILO;PROPILO] ;2, 4;DIHIDRO; [1,2,4] -TRIAZOL;3;TIONA (PROTIOCONAZOL) DE FÓRMULA I OU OS SEUS SAIS OU ADUTOS NNS NH E PELO MENOS UM COMPOSTO FUNGICIDA ADICIONAL, ESCOLHIDO ENTRE (4) METRAFENONA DE FÓRMULA IV OU (5) UM COMPOSTO DE FÓRMULA V OU 2 (6) UM COMPOSTO DE FÓRMULA VI E F (V) (IV) (1) (PROTIQCONAZOL) (VI) FO ; OU (18) TIABENDAZOL DE FÓRMULA XVIII OU XVIII (19) QUINTOZENO DE FÓRMULA XIX OU (7) QUINOXIFENO DE FÓRMULA VII 1 (VII) CI ; N OU (8) DILZIANONA DE FÓRMULA VIII OU (VII) (9) TIRAME DE FÓRMULA IX CYSSÀNCH3 (IX) S OU (10) CLORETO DE MEPIQUATO DE FÓRMULA X H3CN*_CH3 (X) OU (11) CIAZOFAMIDA DE FÓRMULA XI CHNLCN (XI) SO2N(CH3)S OU (12) FENOXANILO DE FÓRMULA XII (XII) OU (13) UM COMPOSTO DE FÓRMULA XIII H O CH OYLÇÂYF (XIID (14) METILOTIOFANATO DE FÓRMULA XIV -.NHCSNHCO2CH3 (XIV) NHCSNHCO2CH3 (15) CARBENDAZIMA DE FÓRMULA XV OU NHCO2CH3 (XV) (16) METALAXILO DE FÓRMULA XVI CH3 II CH300H2C\ NCHCOZCH3 H3C)CH3 XVI OU (17) FLUDIOXONILO DE FÓRMULA XVII XVII O CN FO ; OU (18) TIABENDAZOL DE FÓRMULA XVIII OU XVIII (19) QUINTOZENO DE FÓRMULA XIX OU (20) PROCLORAZ DE FÓRMULA XX OU LI C (21) ANTRAQUINONA DE FÓRMULA XXI XIX XX; XX CI CI CH2)2CH3 NUMA QUANTIDADE SINERGISTICAMENTE ATIVA.

RESUMO
"MISTURAS FUNGICIDAS"

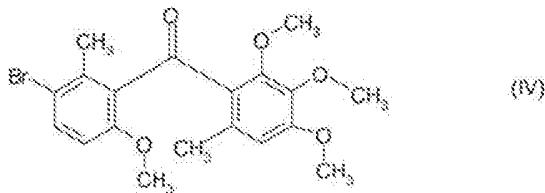
Mistura fungicida, contendo

- (1) 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidróxilo-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I ou os seus sais ou adutos



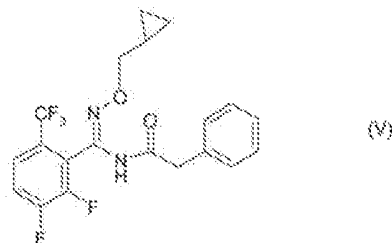
e pelo menos um composto fungicida adicional, escolhido de entre

- (4) metrafenona de fórmula IV



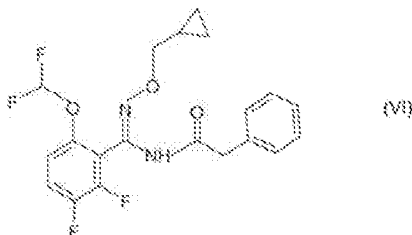
ou

- (5) um composto de fórmula V



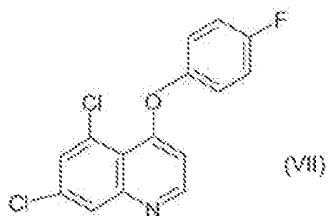
ou

- (6) um composto de fórmula VI



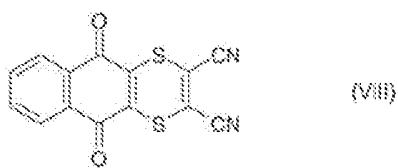
ou

(7) quinoxifeno de fórmula VII



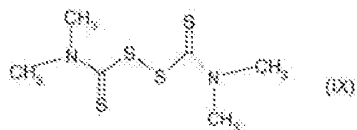
ou

(8) ditianona de fórmula VIII



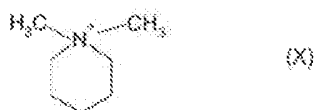
ou

(9) tirame de fórmula IX



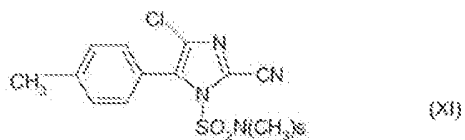
ou

(10) cloreto de mepiquato de fórmula X



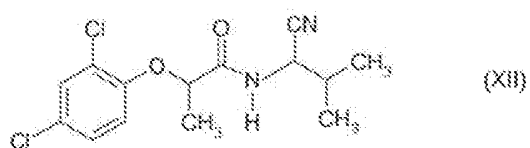
ou

(11) ciazofamida de fórmula XI



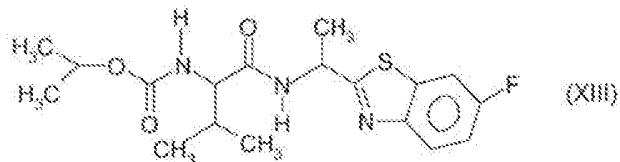
ou

(12) fenoxanilo de fórmula XII

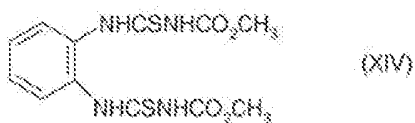


ou

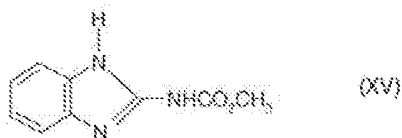
(13) um composto de fórmula XIII



(14) metilotiofanato de fórmula XIV

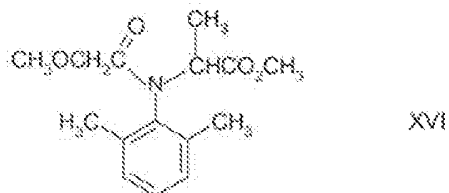


(15) carbendazima de fórmula XV



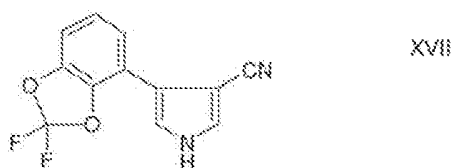
ou

(16) metalaxilo de fórmula XVI



ou

(17) fludioxonilo de fórmula XVII



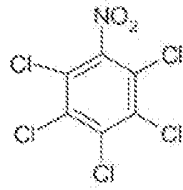
ou

(18) tiabendazol de fórmula XVIII



ou

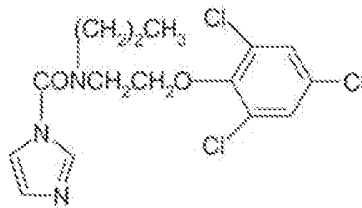
(19) quintozeno de fórmula XIX



XIX

ou

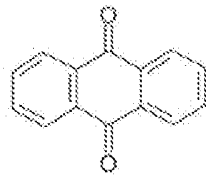
(20) procloraz de fórmula XX



XX

ou

(21) antraquinona de fórmula XXI



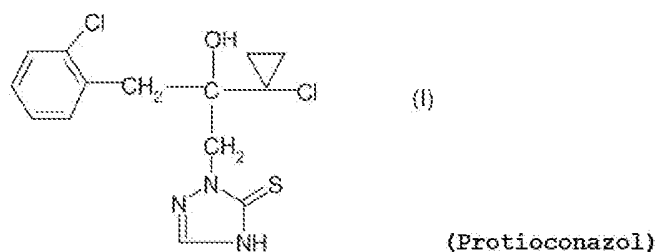
XXI

numa quantidade sinergisticamente ativa.

DESCRIÇÃO
"MISTURAS FUNGICIDAS"

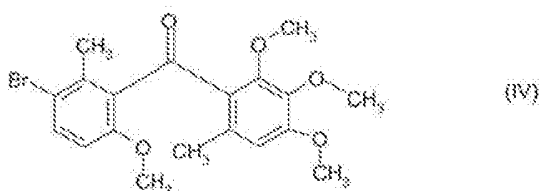
A presente invenção consiste em misturas fungicidas, contendo

(1) 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidróxilo-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I ou os seus sais ou adutos



e

(4) metrafenona de fórmula IV



numa quantidade sinergisticamente ativa.

Adicionalmente, a presente invenção compreende um procedimento para o combate a infeções por fungos filamentosos através de misturas do composto I com o composto IV e a aplicação dos compostos I e IV para o fabrico de misturas deste tipo, bem como agentes, os quais contenham estas misturas.

A preparação do protioconazol de fórmula I, que é 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidróxilo-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona, é já conhecida a partir de WO 96/16048.

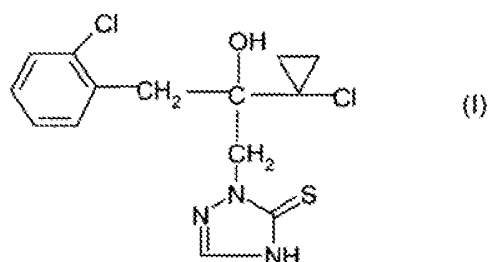
É conhecida uma lista de combinações de princípios ativos, de protioconazol com um grande número de outros compostos fungicidas, a partir de WO 98/47367.

A metrafenona de fórmula IV é conhecida e descrita em EP-A-727 141, EP-A 897 904, EP-A 899 255 e EP-A 967 196.

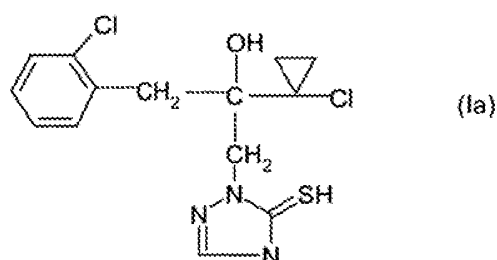
Tendo em vista o decréscimo da quantidade consumida e uma melhoria do espectro de atividade dos compostos I e IV conhecidos, as misturas de acordo com a presente invenção têm como objetivo a redução da quantidade total de princípios ativos usados, exibindo uma melhor atividade contra fungos filamentosos (misturas sinérgicas).

Dessa forma, foi encontrada a mistura inicial definida, de protioconazol e pelo menos um fungicida adicional. Foi adicionalmente descoberto que a infecção por fungos filamentosos é melhor combatida, através da utilização em simultâneo, de fato em conjunto ou separadamente, do composto I e pelo menos um dos compostos IV a XXI, ou pela aplicação sequencial dos compostos I e pelo menos um dos compostos IV a XXI, quando comparada com a utilização dos mesmos compostos isoladamente.

A 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidróxilo-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona de fórmula I é conhecida da WO 96-16 048. O composto pode ser usado sob a sua forma tiono, de fórmula

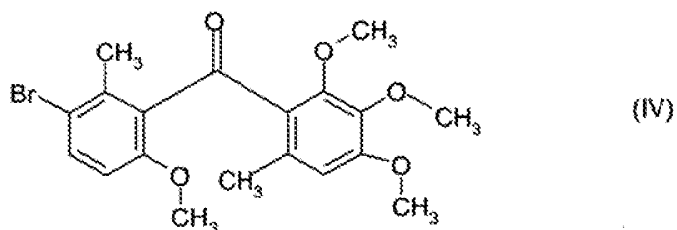


ou na sua forma tautométrica de mercapto, de fórmula



A simplicidade da aplicação será reduzida a metade, para cada caso em que se use apenas a forma tiono.

A metrafenona de fórmula IV



é conhecida a partir de EP-A-727 141, EP-A-897 904, EP-A-899 255 e EP-A-967 196.

O composto I é produzido, devido ao seu carácter básico por causa do átomo de azoto contido na sua estrutura, sob a forma de ácidos inorgânicos ou orgânicos ou com sais de iões metálicos ou dos seus adutos.

Exemplos de ácidos inorgânicos são ácidos de hidrogenohalogenetos como fluoreto de hidrogénio, cloreto de hidrogénio, brometo de hidrogénio e iodeto de hidrogénio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico.

Como ácidos orgânicos incluem-se por exemplo ácidos fórmicos, ácidos carbônicos e ácidos alcânicos, como ácido acético, ácido trifluoro-acético, ácido tricloro-acético e ácidos propiônicos bem como ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido de Bernstein, ácido cítrico, ácido benzóico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácido alquilo-sulfônico (ácido sulfônico com radicais de alquilo de cadeia simples ou ramificada com 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilo-sulfônicos ou ácidos di-arilo-sulfônicos (radicais aromáticos como fenilo e naftilo, os quais contenham um ou mais grupos de ácido sulfônico), ácido alquilo-sulfônico (ácido fosfônico com radicais alquilo de cadeia simples ou cadeia ramificada, de 1 a 20 átomos de carbono), ácido arilo-fosfônico ou -difosfônico (radicais aromáticos como fenilo e naftilo, os quais contêm um ou dois radicais de ácido fosfônico), nos quais os radicais alquilo e arilo podem conter substituintes adicionais, como por exemplo ácido p-toluônico, ácido salicílico, ácido p-amino-salicílico, ácido 2-fenóxi-benzóico, ácido 2-acetóxi-benzóico, etc.

Enquanto iões metálicos são particularmente adequados os iões dos elementos do segundo grupo químico, especialmente cálcio e magnésio, do terceiro e quarto grupos, particularmente alumínio, estanho e chumbo, bem como dos elementos do primeiro ao oitavo grupo dos metais de transição, particularmente crómio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e outros. São especialmente preferidos os iões metálicos dos elementos do quarto grupo dos metais de transição. Os metais podem ser usados de acordo com as suas legítimas prioridades diferentes.

Os princípios ativos I e IV são preferencialmente adicionados à preparação da mistura, sob a sua forma pura, os quais podem ser misturados com princípios ativos adicionais, contra fungos filamentosos ou contra outras pragas, como insectos, aracnídeos ou nemátodos, ou também herbicidas, ou princípios ativos reguladores do crescimento, ou fertilizantes.

As misturas dos compostos I com um composto IV ou o composto I com o composto IV em simultâneo, aplicados em conjunto ou em separado, exibem uma atividade notável contra um largo espetro de fungos fitopatogénicos, especialmente da classe dos Ascomicetes, Basidiomicetes, Ficomictes e Deuteromicetes. Estas misturas são de atividade sistémica e podem, por isso, ser aplicadas como fungicidas de folhas e de solo.

Estas misturas têm especial significado no combate a um grande número de fungos, de diferentes plantas de cultura, como algodão, vegetais (p. e. pepinos, feijões, tomates, batatas e rebentos de abóbora), cevada, erva, aveia, bananas, café, milho, frutas, arroz, centeio, soja, vinho, trigo, plantas ornamentais, cana de açúcar, bem como um grande número de sementes.

São especialmente adequadas para o combate dos seguintes fungos fitopatogénicos: *Blumeria graminis* (oídio verdadeiro) de cereais, *Erysiphe cichoracearum* e *Sphaerotheca fuliginea* em abóboras, *Podosphaera leucotricha* em maçãs, *Uncinula necator* em vinhas, do género *Puccinia* em cereais, do género *Rhizoctonia* em algodão, arroz e uvas, do género *Ustilago* em cereais e cana de açúcar, *Venturia inaequalis* (sarna) de maçãs, do género *Helminthosporium* em

cereais, *Septoria nodorum* em trigo, *Botrytis cinerea* (podridão cinzenta) em morangos, vegetais, plantas ornamentais e vinhas, *Cercospora arachidicola* em amendoins, *Pseudocercospora herpotrichoides* em trigo e cevada, *Pyricularia oryzae* em arroz, *Phytophthora infestans* em batatas e tomates, *Plasmopara viticola* em vinhas, do género *Pseudoperonospora* em lúpulo e pepino, do género *Alternaria* em vegetais e frutas, do género *Mycosphaerella* em bananas bem como do género *Fusarium* e *Verticillium*.

O composto I e o composto IV, podem ser aplicados em simultâneo, de fato em conjunto ou em separado, ou em sequência um a seguir ao outro, sendo que na sequência da aplicação em separado, não se verifica geralmente uma diminuição do sucesso no combate à infeção.

A aplicação dos compostos I e IV pode ser executada num conteúdo em peso de 20:1 a 1:20, preferencialmente de 10:1 a 1:10, particularmente de 5:1 a 1:5.

As quantidades de aplicação das misturas de acordo com a presente invenção situam-se, principalmente em campos cultiváveis, de acordo com o género dos efeitos desejados entre 0,01 a 8 kg/ha, preferencialmente 0,1 a 5 kg/ha, particularmente 0,1 a 3,0 kg/ha.

As quantidades de aplicação dos compostos I situam-se assim entre 0,01 a 1 kg/ha, preferencialmente 0,05 a 0,5 kg/ha, especialmente 0,05 a 0,3 kg/ha.

As quantidades de aplicação dos compostos IV situam-se respectivamente entre 0,01 a 1 kg/ha, preferencialmente 0,02 a 0,5 kg/ha, especialmente 0,05 a 0,3 kg/ha.

Na manipulação de sementes, as quantidades de aplicação em geral da mistura de 0,001 a 250 g/kg de sementes, preferencialmente 0,01 a 100 g/kg, especialmente 0,01 a 50 g/kg.

O combate aos fungos fitopatogénicos é conseguido pela aplicação em conjunto ou em separado do composto I e um composto IV ou uma mistura do composto I com o composto IV, através de vaporização ou pulverização das sementes, das plantas ou dos solos antes ou depois da sementeira das plantas, ou antes ou depois da colheita das plantas.

As misturas sinérgicas fungicidas de acordo com a presente invenção, ou o composto I e o composto IV, podem ser preparadas por exemplo sob a forma de soluções, pós e suspensões diretamente vaporizáveis ou sob a forma concentrada de suspensões aquosas, oleosas ou outras, dispersões, emulsões, dispersões em óleo, pastas, agentes em pó, distribuidores ou granulados, e aplicadas através de vaporização, evaporação, pulverização, espalhamento ou moldagem. A forma de aplicação depende do objetivo de aplicação; esta deve assegurar, em todo o caso, uma distribuição fina, completa e uniforme da mistura de acordo com a presente invenção.

As formulações são preparadas de forma conhecida, p. e. através da adição de solventes e/ou excipientes. As formulações podem conter, na mistura, possíveis materiais adicionais inertes como emulsionantes ou dispersores.

Como materiais tensioativos de superfície são incluídos sais alcalinos, alcalinoterrosos, sais de amónio de ácidos sulfónicos aromáticos, p. e. ácidos lenhino-, fenolo-,

naftalino- e dibutilonaftalino-sulfônicos, bem como ácidos gordos, sulfonatos de alquilo e alquilo-arilo, sulfatos de alquilo, de éter de laurilo e de álcoois gordos, bem como sais sulfatados de hexa-, hepta- e octadecanóis ou éteres glicólicos de álcoois gordos, produtos de condensação de naftalina sulfonada e seus derivados com formaldeído, produtos de condensação de naftalina ou de ácidos naftalino-sulfônicos com fenol e formaldeído, éter de polióxietileno-octilofenólico, éter isooctilo-, octilo- ou nonilo-fenol-, alquilo-fenol- ou tributilo-fenol-poliglicólico etoxilado, éter de alquiloarilopoliálcool, isotrideciloálcool, condensado de óxido de etileno de álcool gordo, óleo de rícino etoxilado, éter polióxi-etilénico ou polióxi-propilénico de alquilo, éter poliglicólico de acetato de laurilo-álcool, éster de sorbitol, resíduos de lenhino-sulfatos ou metilo-celulose.

Pós de espalhamento e pulverização podem ser preparados através da mistura ou moagem em conjunto do composto I e um composto IV ou uma mistura do composto I com o composto IV, com um excipiente sólido.

Os granulados (p. e. granulados envelopados, de impregnação ou homogêneos) são passíveis de serem preparados através da ligação do princípio ativo ou dos princípios ativos a um excipiente sólido.

Enquanto material de enchimento ou excipientes sólidos são adequados por exemplo rochas minerais como sílica-gel, ácidos de sílex, géis de sílex, silicatos, talco, caulino, pedra-cal, cal, giz, *bolus alba* ou argila branca, loessito, argila, dolomito, diatomito, sulfato de cálcio ou de magnésio, óxido de magnésio, plástico moído, bem como

agentes fertilizantes como sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de amônio, ureia e produtos vegetais como farinha de cereais, farinha de cascas de árvore, de madeira e de cascas de noz, pós de celulose ou outros excipientes sólidos.

As formulações contêm no geral 0,1 a 95 % massa/peso, preferencialmente 0,5 a 90 % massa/peso de um composto I e um composto IV ou da mistura obtida do composto I com o composto IV. Os princípios ativos são desta forma adicionados com uma pureza de 90% a 100%, preferencialmente de 95% a 100% (de acordo com os espectros de RMN ou HPLC).

A aplicação da mistura do composto I com o composto IV, ou a sua formulação correspondente, resulta assim na manipulação dos fungos fitopatogénicos, do seu habitat ou das plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou salas, das quais se queira remover os fungos fitopatogénicos, com uma quantidade fungicida funcional da mistura, ou do composto I com o composto IV, com rendimentos diferentes.

A aplicação pode ser executada, anteriormente ou posteriormente à contaminação por parte dos fungos fitopatogénicos.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

A atividade sinérgica das misturas de acordo com a presente invenção é elucidada através das experiências seguintes:

Os princípios ativos são preparados, separadamente ou em conjunto, como uma emulsão a 10 % numa mistura contendo 85

% massa/peso de ciclohexanona e 5 % massa/peso de emulsionante, sendo diluída com água até à concentração desejada.

A avaliação é conseguida através da determinação em percentagem das superfícies foliares infectadas. Estes valores de percentagem são convertidos em graus de atividade. O grau de atividade (\underline{W}) é determinado de acordo com a fórmula de Abbot seguinte:

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

α significa a incidência fúngica em plantas manipuladas em % e

β significa a incidência fúngica em plantas não manipuladas (controlo) em %

Por um grau de atividade 0 entende-se que a incidência das plantas manipuladas é semelhante à das plantas controlo não manipuladas; com um grau de atividade de 100, as plantas manipuladas não exibem qualquer incidência.

Os graus de atividade esperados das misturas de princípios ativos são medidos de acordo com a fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] e comparados com os graus de atividade observados.

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

E grau de atividade esperado, expresso em % do controlo não manipulado, após a adição da mistura obtida do princípio ativo A e B nas concentrações a e b

x grau de atividade, expresso em % do controlo não manipulado, após a adição do princípio ativo A na concentração a

y grau de atividade, expresso em % do controlo não manipulado, após a adição do princípio ativo B na concentração b

Exemplo de aplicação 1: Atividade contra o oídio do trigo causado por *Erysiphe* [sin. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*

As folhas de sementes de trigo da variedade "Kanzler", crescidas em vasos, são vaporizadas, até que gotejem, com uma preparação aquosa de princípio ativo, a qual é preparada a partir de uma solução-mãe de 10 % de princípio ativo, 85 % de ciclohexanona e 5 % de emulsionante, e 24 horas após a secagem da superfície de vaporização, são pinceladas com esporos de oídio do trigo (*Erysiphe* [sin. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*). As plantas teste são em seguida colocadas numa estufa a temperaturas entre os 20 e 24 °C e com uma humidade relativa de 60 a 90 %. Após 7 dias é avaliada visualmente a quantidade de desenvolvimento do oídio do trigo registada em % de incidência face à superfície foliar total.

O valor registado visualmente para a proporção em percentagem da superfície foliar infectada é convertido em grau de atividade pela conversão em % do controlo não manipulado. O grau de atividade 0 corresponde a uma incidência igual à do controlo não manipulado, e o grau de atividade 100 a 0 % de incidência. O grau de atividade esperado das combinações de princípios ativos é convertido

de acordo com a fórmula de Colby acima referida e comparado com os graus de atividade esperados.

Tabela 1

Princípio ativo	Concentração do princípio ativo na fonte de vaporização em ppm	Grau de atividade em % do controle não manipulado
Controlo (não manipulado)	(90% de incidência)	0
Composto I = protioconazol	4	42
	1	0
	0,25	0
Composto IV = metrafenona	0,06	53
	0,015	30

Tabela 2

Combinações de acordo com a presente invenção	Grau de atividade observado	Grau de atividade calculado *)
Composto I = protioconazol + composto IV metrafenona 0,25 + 0,06 ppm Mistura 4 : 1	65	53
Composto I = protioconazol + composto IV metrafenona 1 + 0,06 ppm Mistura 16 : 1	65	53
Composto I = protioconazol + composto IV metrafenona 0,25 + 0,015 ppm Mistura 16 : 1	42	30

*) graus de atividade calculados de acordo com a fórmula de Colby.

A partir dos resultados da experiência conclui-se que o grau de atividade esperado é mais elevado, em todas as composições da mistura, que o grau de atividade calculado de acordo com a fórmula de Colby (Synerg 176. XLS).

Exemplo de aplicação 2: Atividade protectora contra oídio dos pepinos causado por *Sphaerotheca fuliginea*

As folhas de sementes de pepino da variedade "Cobra Chinesa", crescidas em vasos, são vaporizadas, até que gotejem, ainda em fase de folha embrionária, com uma preparação aquosa de princípio ativo, a qual é preparada a partir de uma solução-mãe de 10 % de princípio ativo, 85 % de ciclohexanona e 5 % de emulsionante. 20 horas após a secagem da superfície de vaporização, as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de oídio do pepino (*Sphaeroteca fuliginea*). Em seguida, as plantas são cultivadas numa estufa a temperaturas entre os 20 e 24 °C e com uma humidade relativa de 60 a 80 %, durante 7 dias. Nessa altura, a percentagem de incidência de desenvolvimento do oídio face à superfície foliar embrionária, é calculada visualmente.

O valor registado visualmente para a proporção em percentagem da superfície foliar infectada é convertido em grau de atividade pela conversão em % do controlo não manipulado. O grau de atividade 0 corresponde a uma incidência igual à do controlo não manipulado, e o grau de atividade 100 a 0 % de incidência. O grau de atividade esperado das combinações de princípios ativos é convertido de acordo com a fórmula de Colby acima referida e comparado com os graus de atividade esperados.

Tabela 3

Princípio ativo	Concentração de princípio ativo na fonte de vaporização em ppm	Grau de atividade em % do controlo não manipulado
Controlo (não manipulado)	(90 % de incidência)	0
Composto I = protioconazol	1 0,25	78 56
Composto IV = metrafenona	0,06 0,015	0 0

Tabela 4

Combinações de acordo com a presente invenção	Grau de atividade observado	Grau de atividade calculado *)
Composto I = protioconazol + composto IV = metrafenona 0,25 + 0,06 ppm Mistura 4 : 1	78	56
Composto I = protioconazol + composto IV = metrafenona 1 + 0,06 ppm Mistura 16 : 1	94	78
Composto I = protioconazol + composto IV = metrafenona 0,25 + 0,015 ppm Mistura 16 : 1	78	56

*) graus de atividade calculados de acordo com a fórmula de Colby.

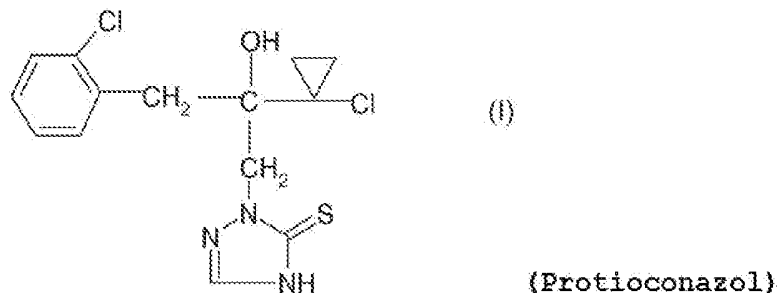
A partir dos resultados das experiências aqui apresentados, verifica-se que os graus de atividade observados, para todas as composições de mistura, são mais elevados, do que o grau de atividade calculado de acordo com a fórmula de Colby (a partir do Synerg 176. XLS).

Lisboa, 26 de Setembro de 2011

REIVINDICAÇÕES

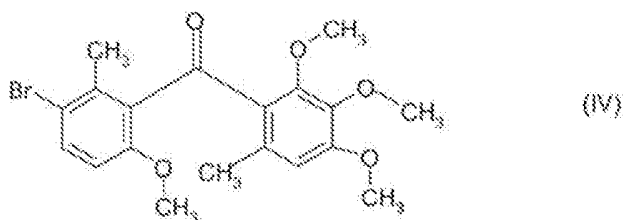
1. Misturas de fungicidas contendo

(1) 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidróxilo-propilo-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de fórmula I ou os seus sais ou adutos



e

(4) metrafenona da fórmula IV



numa quantidade sinergisticamente ativa.

2. Mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o conteúdo em peso de protioconazol de fórmula I em relação a metrafenona (IV) ser entre 20 : 1 a 1 : 20.

3. Procedimento para o combate de fungos filamentosos, **caracterizado por** os fungos, o seu habitat ou as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais e salas que se querem livres de fungos, serem tratados com a mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1.

4. Procedimento de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** o composto de fórmula I de acordo com a reivindicação 1 e metrafenona (IV) serem aplicados em simultâneo, de fato em conjunto ou em separado, ou sequencialmente.

5. Procedimento de acordo com a reivindicação 3 ou 4, **caracterizado por** se aplicar a mistura fungicida ou o composto de fórmula I com metrafenona numa quantidade de 0,01 a 8 kg/ha.

6. Agente fungicida, contendo a mistura fungicida de acordo com a reivindicação 1 bem como excipientes sólidos ou líquidos.

Lisboa, 26 de Setembro de 2011