

(11) *Número de Publicação:* **PT 89449 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

A01N057/10 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1989.01.13	(73) Titular(es): ESZAKMAGYARORSZAGI VEGYIMUVEK - 3792 SAJOBABONY HU
(30) Prioridade: 1988.01.14 HU EA 129	
(43) Data de publicação do pedido: 1990.02.08	(72) Inventor(es): JOZSEF NAGY HU ISTVÁN NAGY HU KÁROLY BALOGH HU GYULA TARPAI HU MÁRTA BARTHA HU
(45) Data e BPI da concessão: 06/93 1993.06.21	(74) Mandatário(s): AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ACARICIDAS E FUNGICIDAS CONTENDO UMA MISTURA SINÉRGICA DE UM DERIVADO DE GLICINAMIDA SUBSTITUÍDO COM UM OU DOIS OUTROS INGREDIENTES ACTIVOS

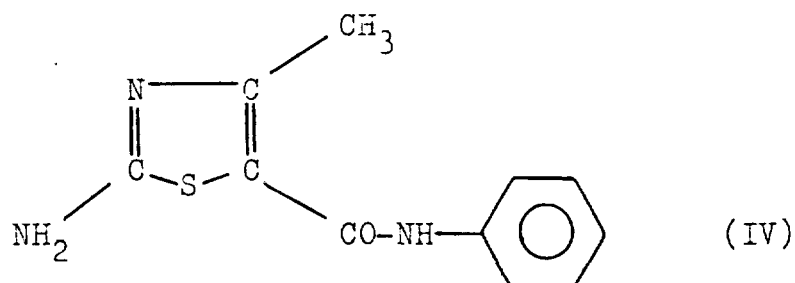
(57) Resumo:

[Fig.]

na qual R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ possuem as significações mencionadas nas reivindicações, com um ou dois outros ingredientes activos escolhidos de triforina (N,N'-1,4-piperazinediil-bis-

*Wifama*²

— (2,2,2-tricloroetililideno)7-bis-formamida), carbendazima (2-benzimidazol-1-il-carbamato de metilo), oxiquinolato de cobre, cicloheximida (4-2-(3,5-dimetil-2-oxo-ciclo-hexil)-2-hidroxietil7-2,6-piperidinodiona), mancozeb (etileno-bis-di-tiocarbamato de manganês e zinco), derivados de benzimidazol, derivados de fenilamida, F-849 da fórmula

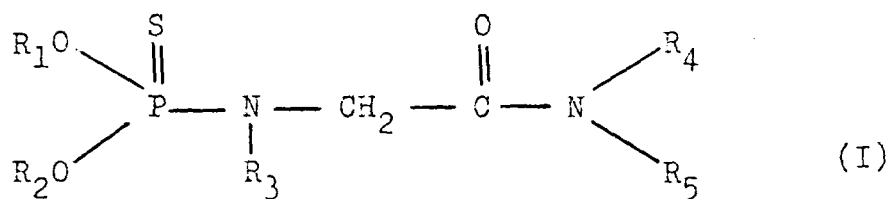


folpet (2-7(triclorometil)-tio7-1H-iso-indol-1,3-(2H)-diona), captafol (3a,4,7,7a-tetra-hidro-2-7(tricloroetil)-tio7-1H-iso-indol-1,3-(2H)-diona), Iprodiona (3-(3,5-diclorofenil)-N-(1-metil-etil)-2,4-dioxo-1-imidazolidinocarboxamida), mistatina, quintozeno (pentacloronitrobenzeno) e S-39475 (carbamato de 3,4-dietoxifenilisopropilo) numa proporção em peso de preferência compreendida entre cerca de 10 : 1 e 1 : 10 ou 20 : 1 : 1 e 1 : 10 : 10, respectivamente e, em seguida, se misturar a referida mistura sinérgica com as substâncias veiculares e/ou diluentes sólidos ou líquidos aceitáveis do ponto de vista agrícola e opcionalmente com outros aditivos, de preferência, numa proporção de cerca de 0,001 a 95 partes, em peso, de mistura sinérgica de ingredientes activos para 9,999 a 5 partes, em peso, de substâncias auxiliares.

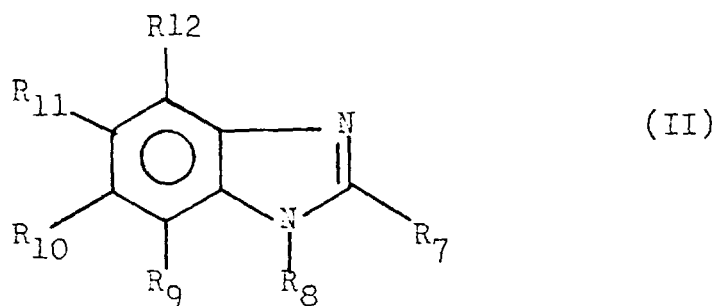
— A invenção refere-se a composições fungicidas e acaricidas sinérgicas contendo dois ou três ingredientes activos.

3
Wifama

- As composições consoante a invenção contêm, numa quantidade total de 0,001 - 95 %, em peso, e numa proporção de 10 : 1 - 1 : 10 e 20 : 1 : 1 - 1 : 10 : 10, respectivamente, uma N-alquil(eno)glicinamida N-(tiofosforil-O,O-dissubstituída)-N',N'-dissubstituída de fórmula geral (I)

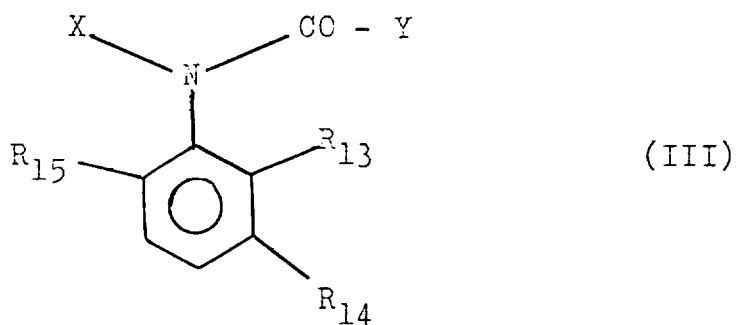


com triforina (N,N'-bis-(1-formamido-2,2,2-tricloroetil)-piperazina e/ou oxiquinolato de cobre ou cicloheximida (4-/2R)-2 / (1S,3S,5S)-(3,5-dimetil-2-oxo-ciclohexil)/-2-hidroxi-etil-piperidin-2,6-diona) ou mancozeb (/Mn+Zn / etileno-bis-ditiocarbamato e/ou um derivado de benzimidazol de fórmula (II)

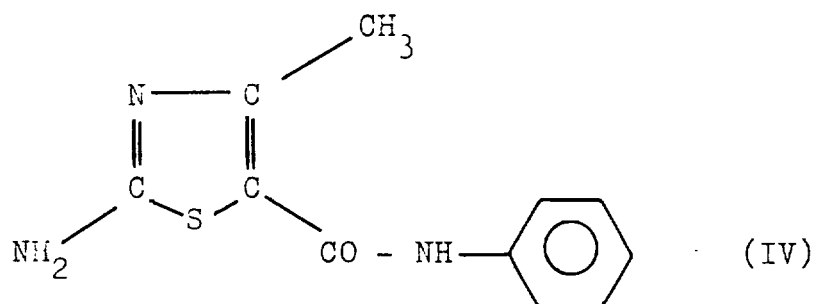


e/ou um derivado de fenilamida de fórmula (III)

Wifama



e/ou F-849 de fórmula (IV)



e/ou Folpet (N-(triclóro-metiletio)-ftalimida) e/ou Captafol (N-1,1,2,2-tetraclóro-etiltio)-tetra-hidro-ftalimida) e/ou Iprodiona (1-isopropil-carbamoil-3-(3,5-diclorofenil)-hidantoina) e/ou Nistatina e/ou Quintozeno (pentaclóro-nitrobenzeno), e/ou S-39475 (3,4-dietoxifenil-isopropil-carbamato) como ingrediente activo em mistura com agentes veiculares conhecidos, sólidos ou líquidos, ou diluentes e outros aditivos, por exemplo, agentes emulsionantes, dispersantes, humectantes; estabilizadores e catalisadores.

As N-alquil(eno)glicinamidas N-(tiofosforil-O,O-dissubstituídas)-N,N'-dissubstituídas de fórmula (I) estão descritas em HU-PS nº 194 258 e podem ser amplamente utilizadas no caso de diversas frutas (por exemplo, maçã, pera, alperce, pêssgo,

5
Wifama

— ameixa, uva) legumes (por exemplo, feijão, soja), culturas (por exemplo, lúpulos) e plantas ornamentais (por exemplo, rosas, gerbera, cravos) contra as suas diferentes pragas, tais como traças fitófagas, diversos insectos, por exemplo piolhos das plantas, moscas verejeiras, moscas, borboletas, bem como contra certos fungos patogénicos, por exemplo *Phytophthora infestans*, *Botrytis cinerea*, *Podosphaera leucotricha*, *Uromyces appendiculatus*, *Erwinia carapuvora*, *Erysiphe graminis*, *Khusia oryzae*, *Helmintho-sporium carbonum*.

A composição fungicida (Zaprol) contendo Triforina como ingrediente activo é utilizada nos pomares (por exemplo, maçãs, nas uvas, trigo de inverno e culturas de lúpulo contra o míldio pulverulento nas frutas de caroço contra as infecções por monília e doenças de emergência nas plantas ornamentais, por exemplo nos cravos, contra a ferrugem dos cravos.

A actividade fungicida protectora do complexo de cobre da (8-oxiquinolina) foi descrita primeiramente por Powell (*Phytopathology*, 36, página 573 /1946/).

Sugerem-se as composições fungicidas contendo cicloheximida como ingrediente activo para aplicação contra os fungos patogénicos nas plantas.

As composições fungicidas contendo Mancozeb como ingrediente activo (Dithane M-45) é útil no combate às diferentes doenças causadas pelos fungos, excepto o míldio pulverulento, primeiramente pode ser usada para a pulverização contra a sarna da maçã e da pera, o apodrecimento do alperce, pêssago e cereja, a doença de vermelhão, míldio felpudo da uva e a ferrugem nos cravos, e para o tratamento das sementes dos cereais na primavera e no inverno, e girassóis, contra os fungos da ferrugem, geralmente combinada com Chinoin Fundazol.

— As composições fungicidas contendo derivados de fórmula (II)



são utilizadas na agricultura e na horticultura. Por exemplo a composição Kolfugo 250 Fw contendo Carbendazima (éster de metilo-ácido carbâmico-2-il-benzimidazol) como ingrediente activo (cuja actividade fungicida está revelada na US-PS nº. ... 47 443) é utilizada nos cereais de outono e primavera contra o míldio pulverulento dos cereais e contra o apodrecimento pelo "fusarium" dos cereais, na beterraba açucareira contra as manchas das folhas causadas pela cercospora e contra diferentes doenças de placas dos girassóis. Além disso, por exemplo, a composição Tecto 450 Fw contendo Tiabendazol (2-(tiazol)-4-il)-benzimidazol como ingrediente activo é utilizada contra as diferentes doenças em armazenamentos das batatas e contra os diversos fungos que infectam as raízes através do solo, por exemplo contra as espécies Fusarium e Rhizoctonia.

Os derivados de fenilamida de fórmula (III), que podem ser os derivados de acilalanina, por exemplo, Metalaxyl (metil-N-(2-metoxi-acetil)-N-(2,6-xilil)-D,L-alaninato), Benalaxil (metil-N-fenilacetil-N-(2,6-xilil)-D,L-alaninato) ou furalaxilo (metil-N-(2-furoil)-N-(2,6-xilil)-D,L-alaninato); derivados de acetamida, por exemplo, Ofurace (2-cloro-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanil)-acetamida) ou Oxadixil (N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida), derivados; derivados de carboxamida, por exemplo Ciprofurano (N-(3-clorofenil)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanil)-ciclopropano carboxamida) são os ingredientes activos dos fungicidas sistémicos, por exemplo, Ridomil, Galben, Fongarid, Caltan, Sandofan Vinicur, que são utilizados principalmente contra os fungos oomicetos, especialmente na agricultura e na horticultura. Estes ingredientes activos, as composições e a sua aplicação estão descritos, por exemplo, em "Pesticide Manual", 1983. As composições fungicidas (por exemplo Buvicid, Foltan, Ortho-Phaltan, Difolatan) contendo os derivados de ftalimida, por exemplo Folpet ou Captofol podem ser usadas na

7
Wifama

- protecção de uvas e diversas frutas e legumes, contra o ataque fúngico, com excepção do mildio pulverulento.

As composições fungicidas (por exemplo, Rovral, Botrilex) contendo Iprodiona ou Quintozeno como ingrediente activo são utilizadas contra as doenças por fungos nos cereais, legumes e plantas ornamentais, por exemplo, contra as espécies Botrytis, Sclerotium e Rhizoctonia.

Os F-849 e S-39475 são compostos novos que possuem actividade fungicida, e cujo espectro de actividade está agora sendo examinado.

Constatou-se que, quando se misturava os compostos da fórmula (I) tendo sobretudo actividade acaricida com um ou dois outros compostos com actividade fungicida, escolhidos de Triforine, oxiquenolato de cobre, cicloheximida, mancozeb, derivados de benzimidazóis da fórmula (II), derivados de fenilamida da fórmula (III), o F-849 da fórmula (IV), Folpet, Captofol, Iprodiona, Nystatina, Quintozeno ou S-39475, podem ser obtidas composições fungicidas e acaricidas sinérgicas.

Portanto, a presente invenção proporciona composições fungicidas e acaricidas sinérgicas que contêm dois ou três ingredientes activos, numa quantidade global de 0,001 - 95 %, em peso, e numa proporção de 10 : 1 - 1 : 10 e 20 : 1 : 1 - 1:10:10 escolhidos do grupo de glicinamida N,N'-dissubstituída-N-alquil(eno)-N-(O,O-tiofosforil dissubstituída) de fórmula geral (I), na qual:

R_1 e R_2 são iguais e representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono opcionalmente substituído por um ou dois átomos de halogéneo, ou alcoxi com 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono ou fenilo opcionalmente substituído por um átomo de halogéneo;

8
Wifama

- R_3 representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, ou alcoxi-alquilo, em que os dois componentes de alquilo contêm 1 a 3 átomos de carbono;
- R_4 e R_5 são iguais e representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, ou
- R_4 e R_5 são diferentes e representam hidrogénio, alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, fenilo, benzilo, fenilo substituído por um ou dois grupos alquilo com 1 a 3 átomos de carbono ou átomos de halogéneo e/ou trihalogenometilo, alcoxi-alquilo em que os dois componentes contêm 1 a 3 átomos de carbono, um grupo de fórmula $-(CH_2)_n-R_6$, em que n é 0-3, e R_6 representa 1,2,4-triazolilo, 3-furilo, 2-furilo, 2-tienilo, pirrolidinilo, piranilo, piridilo, 2-imidazolilo, 2-imidazolino-4-ilo, oxazolilo, tiadiazolilo, piperidilo, morfolinilo, aziridinilo, tiolanilo, 1,3-dioxolanilo, ou
- R_4 e R_5 juntamente com o átomo de azoto adjacente formam um grupo hexametileno-imino, e triforina e/ou oxiquinolato de cobre ou cicloheximida ou Mancozeb e/ou um derivado de benzimidazol de fórmula geral (II), na qual:
- R_7 representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente substituído por um ou mais átomos de halogéneo, amino opcionalmente substituído por metoxicarbonilo, ciano, um grupo de fórmula $CS-NH-R'$ em que R' representa um átomo de hidrogénio, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, alcinilo, alcoxicarbonilo, cicloalquilo, arilo ou acilo; além disso, R_7 também pode ser um grupo heterocíclico com 4 a 6 elementos, que compreende 1 a 3 heteroátomos escolhidos do gru-

9
Wifama

po de oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

R₈ representa hidrogénio, -CO-NH-C₄H₉, -CO-NH-(CH₂)₅-CN, benzoiloxi ou um grupo da fórmula SO₂-R", em que R" é alquilo com 1 a 4 átomos de carbono substituído por um ou vários átomos de halogéneo; cicloalquilo, amino opcionalmente substituído por um ou dois alquilos; ou um grupo heterocíclicos com 4 a 6 elementos, que contém 1 a 3 heteroátomos, escolhidos do grupo de oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

R₉, R₁₀, R₁₁ e R₁₂, independentemente entre si, representam um átomo de hidrogénio, um átomo de halogéneo, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, alcinilo com 2 a 4 átomos de carbono, cada um deles opcionalmente substituídos por um ou vários átomos de halogéneo, alcoxi, alceniloxi, alciniloxi, alquiltio, alceniltio, alquiniltio, alcoxicarbonilo ou acilo, contendo cada um deles 6 átomos de carbono, arilo, nitro, ciano, isocianato, tiocianato, iso-tiocianato, amino, sulfamoílo, ariloxi, SO_n-alquilo, -SO_n-arilo-, no qual n é 0-2,

e/ou um derivado de fenilamida de fórmula geral (III), na qual:

X representa um átomo de hidrogénio, alcoxicarbonil-alquilo, em que os dois elementos alquilo contêm 1 a 3 átomos de carbono, tetrahydro-2-oxo-3-furanilo, 2-oxo-3-oxazolidinilo, 3-metil-4,5-isoxazol-diona-imino;

Y representa um átomo de hidrogénio, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono opcionalmente substituídos por 1 a 3 átomos de halogéneo, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi-alquilo, em que os dois elementos alquilo contêm 1 a 3 átomos de carbono, fenilo, benzilo ou grupos

heterocíclicos com 4 a 6 elementos, que incluem 1 a 3 heteroátomos escolhidos do grupo de oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

R₁₃, R₁₄ e R₁₅ representam independente uns dos outros, um átomo de hidrogénio, um átomo de halogéneo, alquilo com 1 a 3 átomos de carbono, alcenilo ou alquinilo possuindo ambos 2 a 4 átomos de carbono;

e/ou F-849 de fórmula (IV) e/ou Folpet e/ou Captopol e/ou Iprodiona e/ou Nistatina e/ou Quintozeno e/ou S-39475, em mistura com substâncias veiculares conhecidas, sólidas ou líquidas, e/ou diluentes, e opcionalmente outros aditivos, por exemplo substâncias emulsionantes, dispersantes, humidificantes, estabilizadores e activadoras.

Uma substância veicular numa composição de acordo com a presente invenção é qualquer material com o qual se formula o ingrediente activo, a fim de facilitar a aplicação ao local a ser tratado, o qual pode ser, por exemplo, uma planta, uma semente ou um terreno, ou para facilitar o armazenamento, o transporte ou a manipulação. Uma substância veicular pode ser um sólido ou um líquido que inclui um material que é, normalmente, gasoso, mas que foi comprimido para formar um líquido, e podem ser usadas quaisquer umas das substâncias veiculares que são empregadas normalmente na formulação das composições pesticidas e fungicidas. Substâncias veiculares sólidas apropriadas incluem, por exemplo, os silicatos sintéticos, a terra diatomácea, o talco.

Substâncias veiculares líquidas adequadas incluem, por exemplo, os hidrocarbonetos, opcionalmente halogenados, os hidrocarbonetos aromáticos, a dimetilformamida.

As composições para a agricultura são muitas vezes formuladas e transportadas numa forma concentrada, a qual é posteriormen-

- te diluída pelo utilizador antes da aplicação. A presença de uma pequena quantidade de substância veicular, a qual é uma substância tensioactiva, facilita o mencionado processo.

Uma substância tensioactiva pode ser um agente de emulsificação, um agente de dispersão e um agente de humectação; ele pode ser uma substância não iónico ou iónica.

As composições da presente invenção podem ser formuladas, por exemplo, como pós humectáveis, pós, grânulos, soluções, concentrados emulsificáveis, emulsões, suspensões, concentrados de suspensões.

Os concentrados emulsificáveis, os pós humectáveis e os pós são os preferidos.

A invenção proporciona ainda um processo para controlo de pestes e fungos, o qual compreende a aplicação de uma composição de acordo com a presente invenção numa quantidade suficiente para planta.

Os compostos preferidos da fórmula (I) utilizados com um dos ingredientes activos nas composições de acordo com a invenção estão sumarizados na seguinte Tabela I.

T a b e l a I

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1	etilo	etilo	etilo	fenilo	metilo
2.	etilo	etilo	etilo	fenil	etilo
3.	etilo	etilo	etilo	fenilo	i-propilo
4.	etilo	etilo	alilo	alilo	hidrogénio
5.	etilo	etilo	alilo	i-propilo	fenilo
6.	etilo	etilo	i-propilo	fenilo	i-propilo
7.	cloro-	cloro-			
	-etilo	-etilo	alilo	alilo	hidrogénio
8.	etilo	etilo	etilo	2,6-di- etilfe- nilo	hidrogénio
9.	etilo	etilo	etilo	2,6-di- metil- fenilo	hidrogénio
10.	etilo	etilo	etilo	2-metil- -6-etil- fenilo	hidrogénio
11.	etilo	etilo	etilo	alilo	alilo
12.	etilo	etilo	metilo	n-propilo	n-propilo
13.	etilo	etilo	n-propilo	n-propilo	n-propilo
14.	etilo	etilo	i-propilo	n-propilo	n-propilo
15.	etilo	etilo	n-butilo	n-propilo	n-propilo
16.	etilo	etilo	i-butilo	n-propilo	n-propilo
17.	etilo	etilo	etilo	n-propilo	n-propilo

T a b e l a 1 (continuação)

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
18.	etilo	etilo	etilo	etilo	etilo
19.	etilo	etilo	alilo	etilo	etilo
20.	etilo	etilo	i-propilo	etilo	etilo
21.	etilo	etilo	alilo	n-propilo	n-propilo
22.	etilo	etilo	etilo	ciclo- hexilo	hidrogénio
23.	etilo	etilo	etilo	hexame- tileno	
24.	etilo	etilo	etilo	3-cloro- -fenilo	hidrogénio
25.	n-butilo	n-butilo	etilo	alilo	alilo
26.	i-butilo	i-butilo	alilo	alilo	alilo
27.	n-propilo	n-propilo	etilo	alilo	alilo
28.	etilo	etilo	etilo	3,4-di- cloro- fenilo	hidrogénio
29.	etilo	etilo	etilo	ciclo- hexilo	metilo
30.	metilo	metilo	etilo	benzilo	hidrogénio
31.	etilo	etilo	etilo	n-butilo	n-butilo
32.	etilo	etilo	etilo	4-tri- fluoro- metil- fenil	n-butilo
33.	etilo	etilo	etilo	4-bromo- fenilo	hidrogénio

T a b e l a 1 (continuação)

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
34.	metilo	metilo	etilo	4-fluoro- fenilo	hidrogénio
35.	etilo	etilo	etilo	4-metil- fenilo	hidrogénio
36.	alilo	alilo	etilo	alilo	alilo
37.	fenilo	fenilo	etilo	n-propilo	n-propilo
38.	ciclo- hexilo	ciclo- hexilo	etilo	alilo	alilo
39.	metoxi- etilo	metoxi- etilo	etilo	alilo	alilo
40.	etoxi- etilo	etoxi- etilo	etilo	n-propilo	n-propilo
41.	etilo	etilo	etilo	2,6-di- etilfe- nilo	etoxi- metilo
42.	etilo	etilo	etilo	2,6-di- etilfe- nilo	metoxi- metilo
43.	etilo	etilo	etilo	2-metil- -2-etil- fenilo	metoxi- metilo
44.	etilo	etilo	etilo	i-propilo	i-propilo
45.	etilo	etilo	n-propilo	i-propilo	i-propilo
46.	i-propilo	i-propilo	alilo	alilo	hidrogénio
47.	etilo	etilo	n-propilo	i-butilo	i-butilo
48.	etilo	etilo	etilo	i-butilo	i-butilo

T a b e l a 1 (continuação)

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
49.	etilo	etilo	etilo	etilo	ciclo- hexilo
50.	etilo	etilo	n-propilo	etilo	ciclo- hexilo
51.	etilo	etilo	etilo	morfoli- nilo	hidrogénio
52.	etilo	etilo	n-propilo	morfoli- nilo	hidrogénio
53.	etilo	etilo	etilo	piperidilo	hidrogénio
54.	etilo	etilo	n-propilo	piperidilo	hidrogénio
55.	metilo	metilo	etilo	ciclo- hexilo	etilo
56.	metilo	metilo	n-propilo	ciclo- hexilo	hidrogénio
57.	metilo	metilo	n-propilo	fenilo	i-propilo
58.	metilo	metilo	etilo	fenilo	i-propilo
59.	metilo	metilo	alilo	fenilo	i-propilo
60.	metilo	metilo	n-propilo	n-propilo	n-propilo
61.	metilo	metilo	n-butilo	n-propilo	n-propilo
62.	metilo	metilo	i-butilo	n-propilo	n-propilo
63.	metilo	metilo	alilo	n-propilo	n-propilo
64.	metilo	metilo	etilo	i-butilo	i-butilo
65.	metilo	metilo	n-propilo	i-butilo	i-butilo
66.	metilo	metilo	etilo	n-propilo	n-propilo
67.	etilo	etilo	etilo	2-cloro- fenilo	hidrogénio

T a b e l a 1 (continuação)

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
68.	etilo	etilo	etilo	3-trifluoro- metil-4- clorofenilo	hidrogénio
69.	etilo	etilo	etilo	4-trifluoro- metil-fenil	hidrogénio
70.	etilo	etilo	etilo	4-cloro- fenil	hidrogénio
71.	etilo	etilo	etilo	4-fluoro- -fenilo	hidrogénio
72.	etilo	etilo	alilo	benzilo	hidrogénio
73.	etilo	etilo	n-propilo	benzilo	hidrogénio
74.	etilo	etilo	n-butilo	benzilo	hidrogénio
75.	metilo	metilo	etilo	i-propilo	i-propilo
76.	metilo	metilo	n-propilo	benzilo	hidrogénio
77.	etilo	etilo	n-propilo	i-propilo	fenilo
78.	etilo	etilo	etoxi- propilo	n-propilo	n-propilo
79.	etilo	etilo	etoxi- propilo	fenilo	i-propilo
80.	etilo	etilo	etilo	etoxi- propilo	hidrogénio
81.	etilo	etilo	n-propilo	etoxi- propilo	hidrogénio
82.	etilo	etilo	alilo	etoxi- propilo	hidrogénio
83.	metilo	metilo	etilo	fenilo	i-propilo
84.	cloro- etilo	cloro- etilo	etilo	fenilo	i-propilo

T a b e l a 1 (continuação)

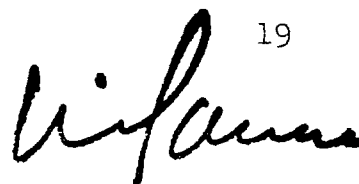
s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
85.	fenilo	fenilo	etilo	fenilo	i-propilo
86.	3-cloro- fenilo	3-cloro- fenilo	etilo	fenilo	i-propilo
87.	cloro- etilo	cloro- etilo	etilo	n-propilo	n-propilo
88.	metilo	metilo	alilo	alilo	H
89.	i-propilo	i-propilo	etilo	n-propilo	n-propilo
90.	etilo	etilo	etilo	2,6-di- metil- fenilo	1,2,4-tria- zolil-1-me- tilo
91.	ciclo- propilo	ciclo- propilo	metilo	ciclo- propilo	3-furilo
92.	dicloro- metilo	dicloro- metilo	etilo	hidrogénio	2-furfurilo
93.	n-propilo	n-propilo	metilo	benzilo	2-tienilo
94.	bromo- etilo	bromo- etilo	alilo	alilo	2-tienilo
95.	alilo	alilo	n-hexilo	metilo	pirrolidi- nilo
96.	vinilo	vinilo	alilo	alilo	piranilo
97.	metoxi- metilo	metoxi- metilo	metilo	benzilo	piridilo
98.	metilo	metilo	n-pentilo	metilo	2-imidazo- lilo
99.	alilo	alilo	etilo	etilo	2-imidazo- lino-4-il

T a b e l a 1 (continuação)

s u b s t i t u i n t e s					
Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
100.	fenilo	fenilo	metilo	metilo	oxazolilo
101.	etilo	etilo	vinilo	hidrogénio	tiadiazolilo
102.	metilo	metilo	n-pentilo	benzilo	piperidilo
103.	etoxi- metilo	etoxi- metilo	metilo	etilo	morfolinilo
104.	ciclo- hexilo	ciclo- hexilo	metilo	n-butilo	aziridinilo
105.	etilo	etilo	n-pentilo	n-pentilo	tiolanilo
106.	n-pentenilo	n-pente- nilo	etilo	etilo	1,3-dioxo- lanilo

As composições fungicidas e acaricidas sinérgicas de acordo com a presente invenção estão ilustradas pelos seguintes exemplos não limitativos.

No exemplo - a não ser que haja indicação em contrário - as quantidades dos componentes são sempre indicados em percentagens referidas ao peso.

Exemplo 1Concentrado emulsificável (35 EC)

30 % do composto 17 da Tabela I (em seguida indicado como composto I/17) e 5 % de carbendazima são dissolvidos numa mistura dissolvente que compreende 28,5 % de xileno e 28,5 % de dimetilformamida. A solução assim obtida adicionam-se 6 % de Emulsogeno IP-400 (poliglicoléter de alquilfenol) e 2 % de Emulsogen EL-400 (oleato de polietilenoglicol), como substâncias emulsionantes, e a solução é agitada até se tornar límpida, sendo em seguida filtrada. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17 e Carbendazima, numa quantidade total de 35 % e numa proporção de 6 : 1.

Seguindo-se o processo acima citado, porém utilizando-se qualquer outro composto da Tabela I, juntamente com Carbendazima, podem ser preparadas composições 35 EC de maneira semelhante.

Exemplo 2Pó humectável (35 WP)

Num misturador de laboratório, 30 % do composto I/17 são pulverizados, com agitação, em 40 % de Sipernat 50 (substância veicular de silicato sintético) sob a forma de uma fusão, em seguida acrescentam-se 5 % de Carbendazima como ingrediente activo, 15 % de terra siliciosa, como substância veicular, 2 % de Netzer 1S (sal sódico do ácido alifático sulfónico) como substância de humedecimento, 3 % de substância dispersante 1494 (condensado de cresol com formaldeído e 5 % de pó-líquido de desperdício de sulfito como substâncias dispersantes. Em seguida, a mistura obtida é homogeneizada com agitação e moída finamente num moinho de cruzeiras interceptadas de labora-

Wij

tório, do tipo Alpine 63C. A composição em pó humectável, obtida deste modo, contém o composto I/17 e Carbendazima, numa quantidade total de 35 % e numa proporção de 6 : 1. Seguindo-se o processo acima mencionado, mas utilizando-se qualquer outro composto da Tabela I e Carbendazima, podem ser preparadas, de maneira semelhante, as composições 35 WP.

Exemplo 3

Pó humectável (35 WP)

Seguiu-se o processo do Exemplo 2, todavia, em vez da Carbendazima como ingrediente activo, empregou-se a Triforina. A composição de pó humectável assim obtida contém um composto da Tabela I e Triforina numa quantidade total de 35 % e numa proporção de 6 : 1.

Exemplo 4

Concentrado emulsificável (20 EC)

18 % do composto I/17 e 2 % de Triforina como ingredientes activos são dissolvidos com agitação numa mistura dissolvente de 42 % de xileno e 30 % de N-metil-pirrolidona e, em seguida, 6,5 % de Emulsogen IP-400 e 1,5 % de Emulsogen EL-40 como substâncias de emulsificação, são adicionadas e, em seguida, segue-se o processo do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17 e Triforina numa quantidade de 20 % e numa proporção de 9 : 1.

Exemplo 5Pó humectável (40 WP)

Num misturador de laboratório, 35 % do composto I/17 são pulverizados, com agitação, em 40 % de Sipernat 50 como substância veicular sob a forma de uma fusão, em seguida acrescentam-se 5 % de Triforina como ingrediente activo, 10 % de terra siliciosa como substância veicular, 2 % de Netzer IS como substância humectante, 3 % de uma substância de dispersão 1494 e 5 % de pó do líquido de desperdício de sulfito, como substâncias dispersantes e, em seguida, continua-se de acordo com o processo do exemplo 2. A composição de pó humectável assim obtida contém o composto I/17 e a Triforina numa quantidade total de 40 % e numa proporção de 7 : 1.

Exemplo 6Concentrado emulsificável (20 EC)

Segue-se o processo do Exemplo 4, todavia, empregam-se 15 % do composto I/17 e 5 % da Triforina. O concentrado emulsificável assim obtido contém os dois ingredientes activos numa quantidade total de 20 % e numa proporção de 3 : 1.

Exemplo 7Concentrado emulsificável (50 EC)

45 % do composto I/17 e 5 % da Carbendazima são dissolvidos na mistura de 25 % de xileno, e 17 % de dimetilformamida e 6 % de Emulsogen IP-400 e 2 % de Emulsogen EL-400, como agentes emulsionantes, são acrescentados com agitação e depois segue-se o processo descrito no Exemplo 1. O concentrado emulsifi-

cável assim obtido contém os dois mencionados ingredientes activos numa quantidade de 50 % e numa proporção de 9 : 1.

Seguindo-se o processo acima descrito, mas empregando-se qualquer outro composto da Tabela I e Carbendazima como ingredientes activos, pode-se obter, de modo semelhante, o 50 EC.

Exemplo 8

Concentrado do emulsificável (25 EC)

20 % do composto I/17 e 5 % de Triforina são dissolvidos na mistura de 37 % de xileno e 30 % de N-metil-pirrolidona, e 5 % de Emulsogen IP-400 e 3 % de Emulsogen EL-400 são adicionados com agitação, e depois segue-se o processo já descrito no Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém os referidos dois ingredientes activos numa quantidade total de 25 % e numa proporção de 4 : 1.

Exemplo 9

Pó humectável (25 WP)

Num misturador de laboratório, 15 % do composto I/17 são pulverizados em 50 % Sipernat 50 como substância veicular, em seguida adicionam-se 10 % de Triforina como ingrediente activo, 15 % de terra siliciosa como substância veicular, 2 % de ... Netzer IS como substância humectante, 4 % da substância dispersante 1494 e 4 % do pó líquido de desperdício do sulfito como substância dispersantes, com agitação, e depois segue-se o processo do Exemplo 2. O pó humectável assim obtido contém o composto I/17 e a Triforina numa quantidade total de 25 % e numa proporção de 3 : 2.

Exemplo 10Pó humectável (25 WP)

Segue-se o processo do Exemplo 9, empregando-se os dois ingredientes activos numa quantidade de 12,5 %. O pó humectável assim obtido contém o composto I/17 e a Triforina numa quantidade total de 25 % e numa proporção de 1 : 1.

Exemplo 11Pó humectável (50 WP)

Num misturador de laboratório, 20 % do composto I/17 são pulverizados em 30 % de Sipernat 50 como substância veicular, e 30 % de Triforina como ingrediente activo, 10 % de terra siliciosa como substância veicular, 2 % de Netzer IS como substância humectante, 2 % de substância dispersante 1494 e 6 % de pó de líquido de desperdício de sulfito, como agentes dispersantes, são adicionados com agitação, e depois segue-se o processo já descrito no Exemplo 2. O pó humectável assim obtido contém os dois ingredientes activos mencionados numa quantidade total de 50 % e numa proporção de 2 : 3.

Exemplo 12Pó humectável (50 WP)

Segue-se o processo do Exemplo 11, empregando-se 15 % do composto I/17 e 35 % de Triforina como ingredientes activos. O pó humectável assim obtido contém os referidos ingredientes activos numa quantidade total de 50 % e numa proporção de 3 : 7.

Exemplo 13Pó humectável (77 WP)

Num misturador de laboratório 7 % do composto I/17, 70 % de Triforina, 13 % de Sipernat 50 como substância veicular, 2 % de Netzer IS como substância humectante, 3 % da substância dispersante 1494 e 5 % do pó do líquido de desperdício do sulfito como substâncias dispersantes são misturados e finamente moídos num moinho do tipo Alpine 63 C. A composição humectável assim obtida contém os dois ingredientes activos já mencionados, numa quantidade total de 77 % e numa proporção de 1 : 10.

Exemplo 14Concentrado emulsificável (35 EC)

25 % do composto I/17, 5 % de Carbendazima e 5 % de Triforina como ingredientes activos são dissolvidos na mistura de 32 % de xileno e 25 % de dimetilformamida, e são adicionados, à solução, 6 % de Emulsogen IP-400 e 2 % de Emulsogen EL-400, e depois segue-se o processo do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém os referidos três ingredientes activos numa quantidade total de 35 % e numa proporção de 5 : 1 : 1.

Seguindo-se o método acima descrito mas empregando-se qualquer outro composto da Tabela I juntamente com Carbendazima e Triforina, podem ser obtidos, de modo semelhante, composições 35 EC contendo três ingredientes activos.



Exemplo 15

Pó humectável (35 WP)

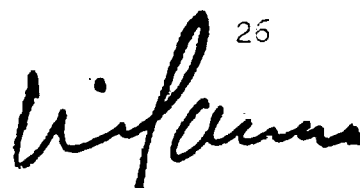
Num misturador de laboratório misturam-se 25 % do composto I/17, 5 % de Carbendazima e 5 % de Triforina como ingredientes activos, 35 % de Sipernat 50 e 20 % de terra siliciosa como substâncias veiculares, 2 % de Netzer IS como substância humectante, 3 % da substância dispersante 1494 e 5 % de pó. de líquido de desperdício de sulfito como substâncias dispersantes, e são finamente moídos num moinho do tipo Alpine 63 C. O pó humetável assim obtido contém os três ingredientes activos já mencionados numa quantidade total de 35 % e numa proporção de 5 : 1 : 1.

Seguindo-se o processo acima descrito, porém, empregando qualquer outro composto da Tabela I juntamente com Carbendazima e Triforina, de maneira semelhante podem ser obtidas composições 35 WP, as quais contém 35 WP.

Exemplo 16

Concentrado emulsificável (60 EC)

50 % do composto I/17, 5 % de Carbendazima e 5 % de Triforina são dissolvidos na mistura de 16 % de xileno e 16 % de Isoforona (3,5,5-trimetil-ciclohex-2-en-ona, GBP nº. 2029415), 6 % de Emulsogen IP-400 e 2 % de Emulsogen EL-400 como substâncias emulsificantes são acrescentadas à solução e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Carbendazima e a Triforina, numa quantidade total de 60 % e numa proporção de 10 : 1 : 1.

Exemplo 17Pó humectável (84 WP)

Num misturador de laboratório misturam-se 4 % do composto I/17, 40 % de Carbendazima e 40 % de Triforina como ingredientes activos, 8 % de Sipernate 50 como substância veicular, 1,5 % de Netzer IS como substância humectante, 2,5 % da substância dispersante 1494 e 4 % de pó de líquido de desperdício de sulfito como substâncias dispersantes, e, em seguida, são moídos finamente num moinho do tipo Alpine 63 C. O pó humectável assim obtido contém o composto I/17, a Carbendazima e a Triforina numa quantidade total de 84 % e numa proporção de 1 : 10 : 10.

A actividade fungicida e acaricida das composições preparadas de acordo com os exemplos 1 a 17 acima está ilustrada nos seguintes exemplos biológicos.

Exemplo 18Actividade fungicida contra os "conídios" do míldio pulverulento

As composições dos Exemplos 4, 5 e 6 contendo o composto I/17 e a Triforina nas proporções de 9 : 1, 7 : 1 e 3 : 1 foram misturadas num elemento aquoso de cultura de agar-agar com uma concentração de 2 mg de ingrediente activo por litro, imediatamente antes da formação das placas. Os dois ingredientes activos foram também testados em separado, numa concentração de 0,2 - 10 mg de ingrediente activo por litro, sob a forma de uma formulação preparada de acordo com os exemplos 4 e 5.

Quatro "conídios" do míldio pulverulento diferentes foram re-



- tirados de plantas cultivadas em estufa e testadas sobre uma película de celofane colocada nas placas de agar-agar. O teste foi realizado em conformidade com o processo de Gy. Sz. Nagy (Növényvédelem, XI. (9) [1975], 397-400). Calcularam-se os resultados obtidos como percentagem de inibição em relação ao controlo não tratado.

O efeito esperado (efeito sinérgico) das composições foi calculado de acordo com Colby, aplicando-se a seguinte equação:

$$\% \text{ de eficácia } (E_i) = X + Y - \frac{XY}{100}$$

na qual

X é o efeito do ingrediente activo A utilizado numa proporção de p(kg/ha) calculada na percentagem do controlo,

Y é o efeito do ingrediente activo B empregado numa proporção de q(kg/ha), calculada na percentagem do controlo,

E_i é o efeito sinérgico quando se emprega A + B numa proporção de p + q (kg/ha), calculada na percentagem do controlo.

Os resultados calculados e verificados estão sumarizados na Tabela II seguinte

T a b e l a II

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingredientes activos	Propor- ção	Percentagem de inibição de espécies diferentes de mÍldio pulverulento	Sphaerotheca fuliginea	efeito calc.	efeito verificado	efeito em excesso
1.	I/17	10					0	
2.	Triforina	0,2					17	
		0,25					33	
		0,5					57	
3.	Triforina+							
	I/17	0,2						
		1,8	1:9			17	70	53
4.	Triforina+							
	I/17	0,25						
		1,75	1:7			33	80	47
5.	Triforina +							
	I/17	0,5						
		1,5	1:3			57	100	43

T a b e l a I I (continuação)

Nº.	Nome	mg/l	Quant.	Percentagem de inibição de espécies diferentes de míldio pulverulento									
				ingred.		E R I S I P H E							
			ativos	betae	heraclei	graminis							
				efeito cal.	efeito verif. % em exc.	efeito cal. % verif.	efeito verif. % em exc.	efeito cal. % verif.	efeito verif. % em exc.	efeito cal. % verif.	efeito verif. % em exc.	efeito cal. % verif.	efeito verif. % em exc.
1.	I/17	10			0	0				0			
2.	Triforina	0,2			0	0				0			
		0,25			67	0				0			
		0,5			88	70				27			
3.	Triforina +												
	+ I/17	0,2											
		1,8		0	99	99	0	99	99	0	99	99	99
4.	Triforina +												
	+ I/17	0,25											
		1,75		67	99	32	0	99	99	0	99	99	99
5.	Triforina+												
	+ I/17	0,5											
		1,5		88	100	12	70	100	30	27	100	73	73

Wifano

Wifama

- Os dados da Tabela II acima mostram claramente que as composições fungicidas em conformidade com a invenção possuem uma actividade sinérgica significativa contra todos os quatro fungos do míldio pulverulento.

Exemplo 19

Actividade fungicida contra o Colletotrichum atramentarium

O teste descrito no Exemplo 18 foi repetido, com excepção do facto de que, em vez do míldio pulverulento, o elemento de cultura de agar-agar contendo as composições de acordo com os exemplos 7 a 12 foi infectado com a espécie *Colletotrichum atramentarium*. Os dados calculados e verificados estão sumariados na Tabela III

T a b e l a I I I

Nº.	Nome	Quant.		Inibição do desenvolvimento das colónias		
		dos ingred.	activos	efeito	efeito	efeito
		mg/l	Prop.	calcl. %	verif. %	em exc. %
1.	I/17	25			30	
		22,5			28	
		20			27	
		15			23	
		12,5			21	
		10			19	
		7,5			12	

Wifama

T a b e l a III (continuação)

Nº.	Nome	Quantidade		Inibição do desenvolvimento das		
		dos ingred.		colónias		
		ativos		efeito	efeito	efeito
		mg/l	Prop.	Calc. %	Verif. %	em exc. %
2.	Triforina	2,5			4	
		5,0			17	
		10			26	
		12,5			28	
		15			29	
		17,5			31	
		25			35	
3.	I/17 + triforina	22,5				
		2,5	9:1	30,9	42	11,1
4.	I/17 + Triforina	20				
		5	4:1	39,4	52	12,6
5.	I/17 + Triforina	15				
		10	3:2	43,0	63	20,0
6.	I/17 + Triforina	12,5				
		12,5	1:1	43,1	69	25,9
7.	I/17 + Triforina	10				
		15	2:3	42,5	57	14,5
8.	I/17 + Triforina	7,5				
		17,5	3:7	39,3	55	15,7

32
Wifama

- Os dados da Tabela III acima mostram claramente que as composições fungicidas de acordo com a presente invenção possuem uma actividade sinérgica significativa contra *Colletotrichum atramentarium*. Esta actividade mostra um valor máximo quando a proporção de I/17 e da Triforina é de 1 : 1.

Exemplo 20

Actividade fungicida contra o míldio pulverulento das uvas

A actividade fungicida de composições que incluem os compostos da Tabela I em combinação com a Carbendazima ou com a Triforina contra o míldio pulverulento das uvas foi experimentado com testes em pequenos trechos de culturas de uvas. Os testes foram efectuados em três repetições empregando-se as composições dos Exemplos 1 a 3. Os ingredientes activos foram também testados separadamente sob a forma de formulações de 35 EC e 35 WP, preparadas consoante os Exemplos 1 a 3.

O efeito esperado das composições que contêm os ingredientes activos foi calculado por meio da equação de Colby. (veja-se o Exemplo 18).

Os dados calculados e verificados encontram-se resumidos na Tabela IV.

T a b e l a IV

Nome	Quantidade g/ha de ingred. ativos	Percentagem das folhas infectadas %	Atividade contra o míldio Infeção relativa ao controle %	Efeito calc. %	Efeito verif. %	pulverulento (Uncinula necator) Efeito em excesso %
I/17	350	59	86		14	
	300	61	88		12	
I/3	350	57	83		17	
	300	60	87		13	
I/56	350	54	78		22	
	300	53	76,8		23	
Carbenda- zima	350	29	42		58	
	50	56	81		19	
Triforina	350	8	12		88	
	50	54	78		22	
I/17 + Carben- dazima	300 + 50	20	29	28,7	71	42,3

T a b e l a IV (continuação)

Nome	Quantidade g/ha de ingred. ativos	Percentagem das folhas infectadas %	Actividade contra o míldio pulverulento Infecção relativa ao controle %	Efeito calc. %	Efeito verif. %	Efeito em excesso %
I/17 + Triforina	300 + 50	3	4	31,4	96	64,6
I/3 + Cabenda- zima	300 + 50	22	32	29,5	68	38,5
I/3 + Triforina I/56 + Carbenda- zima	300 + 50 300 + 50	3 17	4 25	32,1 37,6	96 75	63,9 37,4
I/56 + Triforina	300 + 50	2	3	39,9	97	57,1
Controlo não tratado		69	100		0	

34
Wifama

Wifama

- Os dados da Tabela acima mostram claramente que os compostos da Tabela I, cuja actividade acaricida é principalmente conhecida, possuem uma actividade fungicida fraca (12-33%), a actividade fungicida da Carbendazima é um pouco mais intensa (19-58 %) e a actividade da Triforina, que é conhecida como composto fungicida, é de 88 % numa dose de 350 g/ha, e é de 22 % numa dose de 50 g/ha. No entanto, misturando os compostos da Tabela I com a Carbendazima ou com a Triforina, numa proporção de 6 : 1, aparece um efeito sinérgico significativo (efeito de excesso) (37,4 - 64,6 %) no caso de tratamentos do míldio pulverulento das uvas.

Exemplo 21

Actividade fungicida contra o míldio pulverulento das maçãs

Macieiras do tipo Jonatham e Starking plantadas num talhão de terra com 35 m² foram tratadas, em 27 de Julho, contra o míldio pulverulento das maçãs (*Podosphaera Lencotricha*) usando-se uma pulverização numa quantidade de 700 l/ha, que contém 350 g/ha de ingrediente activo, preparado das formulações de 35 EC e 35 WP, respectivamente de acordo com os Exemplos 14 e 15. Os resultados foram avaliados em 17 de Agosto, com base na infecção de 25 a 25 rebentos.

Os ingredientes activos também foram submetidos a testes em separado, sob a forma de uma formulação preparada em conformidade com os Exemplos 14 e 15.

O esperado efeito das composições que contêm três ingredientes activos foi calculado na base da equação de Colby da seguinte maneira:

$$E_i = X + Y + Z - \frac{XY + XZ + YZ}{1000} + \frac{XYZ}{10000}$$



—na qual:

X é o efeito do ingrediente activo A usado numa proporção de p (kg/ha) e expresso em percentagem do controlo,

Y é o efeito do ingrediente activo B usado numa proporção de q (kg/ha) e expresso em percentagem do controlo,

Z é o efeito do ingrediente activo C, usado numa proporção de r (kg/ha) e expresso em percentagem do controlo,

E_i é o efeito calculado dos ingredientes activos A, B, C, utilizados numa proporção de $p + q + r$ (kg/ha), expressa em percentagem do controlo.

Os resultados calculados e verificados estão sumarizados na Tabela V.

T a b e l a V

Quantidade g/ha		Actividade contra o míldio pulverulento das maçãs					
		Folhas infecta- das %	Infecção relativa do con- trole %	Efeito calc. %	Actividade fungicida Efeito verif. %	Efeito em excesso %	
I/17	350	13,9	41		59		
	250	19,4	57		43		
I/3	350	14,3	42		58		
	250	20,4	60		40		
I/56	350	15,0	44		56		
	250	20,8	64		36		
Carben- dazima	350	13,2	39		61		
	50	28,9	85		15		
Triforina	350	14,5	43		57		
	50	30,7	90		10		
I/17 + Carben- dazima	250 + 50+						
Triforina	50	5:1:1	0	67,4	100	32,6	

37
Wifama

T a b e l a V (continuação)

Quantidade		Actividade contra o mildio pulverulento das maçãs					
Nome dos ingred. activos	g/ha	Folhas infectadas	prop. %	Infecção relativa do con- trolo %	Efeito calc. %	Efeito verif. %	Actividade fungicida
I/3 + Carben- dazima + 50 + Triforina 50	250 +	5:1:1	0,7	2	64,4	96	33,6
I/56 + Carben- dazima + 50 + Triforina 50	250 +	5:1:1	1,7	5	60,5	95	34,5
Controlo não tratado			34,06	-			

38
W. J. J. J.

Os dados da Tabela V mostram claramente que as composições que contêm os compostos da Tabela I, ou Carbendazima ou Triforina como ingredientes activos possuem aproximadamente a mesma actividade (56-61 %) numa dose de 350 g, no entanto, as composições que contêm os referidos três ingredientes activos em combinação, numa proporção de 5:1:1, possuem uma actividade significativamente mais intensa (95 a 100 %), o que significa um efeito em excesso de 32-35 % em relação ao efeito calculado.

Exemplo 22

Actividade acaricida contra ácaros de aranha vermelho

Macieiras dos tipos Jonathan e Starking plantadas num pote de terreno de 35 m², foram tratadas em 27 de Julho contra o ácaro de aranha vermelho (*Panonychus ulmi*), empregando-se uma pulverização numa quantidade de 700 l/ha, contendo 350 g/ha de ingrediente activo, preparado a partir das composições dos Exemplos 14 e 15. O número de ácaros foi contado em 27 de Julho (antes do tratamento) e em 30 de Julho e 3 de Agosto foram contados ao microscópio, usando-se 100 folhas em cada tratamento.

Os ingredientes activos foram também submetidos a testes em separado, nas formulações preparadas de acordo com os Exemplos 14 e 15.

A eficácia das composições foi avaliada segundo a fórmula Henderson - Tilton (eficácia = percentagem de extermínio):

$$\% \text{ extermínio} = 100 \times \left(1 - \frac{T_a \times C_b}{T_b \times C_a} \right)$$

na qual



- T_a = o número dos ácaros vivos na época da avaliação (após o tratamento),
- T_b = o número dos ácaros vivos no início da experiência (antes do tratamento),
- C_a = o número dos ácaros vivos relativo ao controle não tratado por ocasião da avaliação,
- C_b = o número dos ácaros vivos em relação ao controle não tratado no início da experiência.

O resultado que era esperado das composições, que continham três ingredientes activos, foi calculado pela equação de Colby com base no seu efeito quando os referidos ingredientes foram aplicados cada um separadamente. (veja-se o Exemplo 21).

Os dados calculados e verificados estão sumarizados na Tabela VI.

T a b e l a VI

Actividade contra o ácaro de aranha vermelho
Nº. de ácaros/colha

Nome	Quantidade g/ha	Antes do tratamento	no 3º. dia no 7º. dia	
de ingred.				
ativos				
Prop.				
Controlo				
não				
tratado		23,8	26,8	24,3
I/17	350	14	2,4	2,1
	250		6,2	5,5
I/3	350	12,1	1,3	0,7
	250		4,0	3,4
I/56	350	16,7	2,0	0,9
	250		5,4	4,3
Caibenda-				
zima	350	27,2	17,0	24,2
	50		19,5	24,7
Triforina	350	14,1	19,7	17,8
	50		20,1	21,2

41
Wifama

T a b e l a VI (continuação)

			Actividade contra o ácaro de aranha vermelho		
			Nº. de ácaros/folha		
			Antes do no 3º. dia no 7º. dia		
Nome	Quantidade g/ha de ingred. activos	Prop.	tratamento	após tratamento	
I/17 + Carbendazima + Triforina	250 50 50	5:1:1	18,5	2,9	1,8
I/3 + Carbendazima + Triforina	250 50 50	5:1:1	23,5	1,4	0,6
I/56 + Carbendazima + Triforina	250 50 50	5:1:1	22,9	0,5	1,1

²
Wifama

T a b e l a VI (continuação)

		Actividade contra o ácaro de aranha vermelho					
		Quantidade		Eficácia %			
		g/ha		no 3º. dia		no 7º. dia	
		de ingred.		Efeito	Efeito	Efeito	Efeito
Nome	ativos	Prop.	calc. %	verif. %	em exc. %	calc. %	Verif. % em exc. %
Controlo não							
tratado							
I/17	350		84,8				85,3
	250		60,5				61,2
I/3	350		90,5				94,3
	250		70,1				72,5
I/56	350		89,4				94,7
	250		71,3				74,6
Carbendazima	350		44,5				12,9
	50		0				0

43
Vilanova

T a b e l a VI (continuação)

Quantidade		Actividade contra o ácaro de aranha vermelho				Eficácia %	
g/ha		no 3º. dia		no 7º. dia			
de ingred.		Efeito	Efeito	Efeito	Efeito	Efeito	Efeito
Nome	ativos	Prop.	calc.%	verif.%	em exc.%	calcul.%	verif.% em exc.%
Triforin a	350			0			0
I/17 +	50			0			0
Carbendazima +	250						
Triforina	50	5:1:1	70,3	86,1	15,8	61,2	90,5 29,3
I/3 +	250						
Carbendazima +	50						
Triforina	50	5:1:1	70,1	94,7	24,6	72,5	97,5 25,0
I/56 +	250						
Carbendazima +	50						
Triforina	50	5:1:1	81,0	98,1	17,1	74,6	95,3 20,7

Wifama

- Os dados da Tabela acima mostram claramente que as composições que contêm os compostos da Tabela I como ingredientes activos possuem uma actividade acaricida significativa na dose de 350 g/ha, e 250 g/ha e 250 g/ha, também. A composição que contém Carbendazima mostra actividade acaricida somente na dose de 350 g/ha, e a composição que inclui a Triforina como ingrediente activo é ineficaz nas duas doses. As composições que compreendem a combinação dos três ingredientes activos numa proporção de 5:1:1 possuem uma actividade acaricida importante (86 - 98 %), a qual é mais intensa em 15 a 29 % do que os valores a serem esperados (valores calculados).

Exemplo 23

Actividade acaricida contra o ácaro das uvas

Nas experiências usaram-se uvas da região do Porto. As plantas foram tratadas na época da brotação (18 de Abril) e na fase de apresentarem 2 a 5 folhinhas (9 de maio). As composições preparadas de acordo com os Exemplos 1 a 3 foram aplicadas com um pulverizador nas plantas, juntamente com 1000 l/ha de água, em que a dose do ingrediente activo era de 350 g/ha. A avaliação em campo foi efectuada antes da floração das vinhas (27 de Maio) mediante a contagem do número de ácaros na superfície das folhas com 10 x 5 x 5 mm.

A eficácia, em percentagem, da composição foi calculada segundo a equação de Abbot:

$$\% \text{ de eficácia: } \frac{C - T}{C} \times 100.$$

na qual

C = o número dos ácaros vivos no controlo, na época da avaliação,



- T = o número dos ácaros vivos após o tratamento.

O efeito a ser esperado das composições que contêm dois ingredientes activos foi calculado de acordo com a equação de Colby (veja-se o Exemplo 18).

Os dados calculados e verificados estão sumarizados na Tabela VII.

T a b e l a VII

Actividade contra o ácaro das uvas						
Nome	Quantidade g/ha de ingred. activos	Prop.	Número de ácaros na superfície das folhas 10x5x5 mm	Efeito calcu- lado	Efeito verifi- cado	Efeito em excesso
I/17	350		25		88,5	
	300		41		81,1	
I/3	350		16		92,6	
	300		19		91,2	
I/56	350		22		89,9	
	300		28		87,1	
Carbendazima	350		203		6,5	
	50		219		0	
Triforina	350		235		0	
	50		228		0	
I/17 +	300+					
Carbendazima	50	6:1	15	81,1	93,1	12,0

Wifama 47

T a b e l a VII (continuação)

Actividade contra o ácaro das uvas									
Nome	Quantidade g/ha de ingred. activos	Prop. das folhas 10x5x5 mm	Número de ácaros na superfície lado	Efeito calcu- lado	Efeito verifi- cado	Efeito em excesso			
							%	%	%
I/17 +	300+								
Triforina	50	6:1	23	81,1	89,4	8,3			
I/3 +	300+								
Carbendazima	50	6:1	2	91,2	99,1	7,9			
I/3 +	300+								
Triforina	50	6:1	7	91,2	96,8	5,6			
I/56 +	300+								
Carbendazima	50	6:1	9	87,1	95,9	8,8			
I/56 +	300+								
Triforina	50	6:1	4	87,1	98,2	11,1			
Controlo									
não tratado			217						

Wifama

Wifama

- Os dados da Tabela VII acima mostram claramente que as composições que contêm o composto da Tabela I como ingrediente activo possuem uma actividade acaricida significativa nas doses de 350 g/ha e 300 g/ha, também, todavia as composições contendo a Carbendazima e a Triforina são ineficazes. As composições que incluem dois ingredientes activos numa proporção de 6:1 revelam uma actividade sinérgica, cujo grau é 5,6- 12 %.

Exemplo 24

Concentrado emulsificável 20 EC

14 % do composto I/17, 3 % de Triforina e 3 % de oxiquinolato de cobre como ingredientes activos são dissolvidos na mistura de 35 % de xileno e 35 % de sulfóxido de dimetilo, e à solução assim obtida acrescentam-se 6 % de Atlox 4851 8 (alquil-aril-sulfonato de cálcio) e 4 % de Atlox 4857 8 (etoxilato de ácido gordo) como substâncias de emulsificação, e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e o oxiquinolato de cobre numa quantidade de 20 % e numa proporção de 14:3:3.

Exemplo 25

Concentrado emulsificável 60 EC

20 % do composto I/17, 15 % de Triforina e 25 % de oxiquinolato de cobre são dissolvidos numa mistura dissolvente que contém 14 % de xileno e 20 % de sulfóxido de dimetilo; em seguida adicionam-se 4 % de Atlox 4851 B e 2 % de Atlox 4857 B, à solução, e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e o oxiquinolato de cobre numa quantidade de 60 %



e proporção de 4:3:5.

Exemplo 26

Pó humectável (50 WP)

Num misturador de pó, de laboratório, 35 % do composto I/17 são pulverizados sobre 40 % de Sipernat 50 S como substância veicular, em seguida adicionam-se 7,5 % de Triforina e 7,5 % de Tiabendazol (2-tiazol-4-il-7-benzimidazol), como ingredientes activos, 2 % de Netzer IS como substância de humedecimento, 3 % de substância dispersante 1494 e 5 % de pó de líquido de desperdício de sulfito, como substâncias dispersantes, e depois segue-se o método do Exemplo 2. O pó humectável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e o tiabendazol numa quantidade de 50 % e numa proporção de 14:3:3.

Exemplo 27

Pó humectável (46 WP)

Segue-se o processo do Exemplo 26 excepto em que 30 % do composto I/17, 8 % de Triforina e 8 % de tiabendazol 44 % de Sipernat 50 S, 1,5 % de Netzer IS, 3,5 % de substância dispersante 1494 e 5 % de pó de líquido de desperdício de sulfito são utilizados. O pó humectável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e tiabendazol numa quantidade de 46 % e numa proporção de 3,7 : 1 : 1.

Exemplo 28

Concentrado emulsificável (70 EC)

34,3 % do composto I/17, 14,7 % da Triforina e 21 % de Meta-



laxil (D,L-alaninato de (metil-N-[2-metoxiacetil-N-7-2,6-xilil) como ingredientes activos são dissolvidos com agitação em 24 % de N-metil-pirrolidona, em seguida adicionam-se 5 % de Emulsogen IP-400 e 1 % de Emulsogen EL-400 como substâncias emulsificantes e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido compreende o composto I/17, a Triforina e Metalaxil, numa quantidade de 70 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 3.

Exemplo 29

Concentrado emulsificável (55 EC)

24 % do composto I/17, 20 % de Triforina e 10 % de Metalaxil, como ingredientes activos, são dissolvidos em 40 % de N-metil-pirrolidona e 4 % de Emulsogen IP-400 e 1 % de Emulsogen EL-400, como substâncias emulsificantes, à solução, e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido inclui o composto I/17, a Triforina e Metalaxil, numa quantidade de 55 % e numa proporção de 2,5 : 2 : 1.

Exemplo 30

Concentrado emulsificável (50 EC)

24,5 % do composto I/17, 10,5 % de Triforina e 15 % de Benalaxil (metil-N-fenil-acetil-N-[2,6-xilil]-D,L-alaninato) como ingredientes activos são dissolvidos com agitação na mistura de 22 % de aromatol e 20 % de diclorometano e à solução adicionam-se 6,5 % de Emulsogen IP-400 e 1,5 % de Emulsogen EL-400, e depois segue-se o método descrito no Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Benalaxil numa quantidade de 50 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 3.

Exemplo 31Concentrado emulsificável (43 EC)

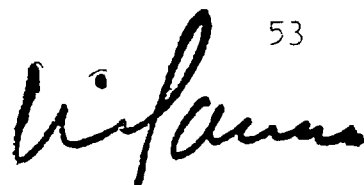
35 % do composto I/17, 5 % de Triforina e 3 % de Ofurace (2-cloro-N/2,6-dimetil-fenil-7-N-tetrahidro-2-oxo-3-furanil-acetamida), como ingredientes activos são dissolvidos na mistura de 25 % de xileno e 25 % de dimetilformamida e depois adicionam-se à solução 6 % de Emulsogen IP-400 e 1 % de Emulsogen-400, e subsequentemente segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim preparado inclui o composto I/17, a Triforina e Ofurace, como ingredientes activos, numa quantidade de 43 % e numa proporção de 11,7 : 1,7 : 1.

Exemplo 32Concentrado emulsificável (46 EC)

28 % do composto I/17, 6 % de Triforina e 14 % de Ofurace, como ingredientes activos, são dissolvidos na mistura de 22% de aromatol e 22 % de dimetilformamida, em seguida adicionam-se à solução 7 % de Emulsogen IP-400 e 1 % de Emulsogen EL-400, como substâncias emulsificantes, e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido inclui o composto I/17, a Triforina e Ofurace, como ingredientes activos, numa quantidade de 48 % e numa proporção de 14 : 3 : 7.

Exemplo 33Concentrado emulsificável

42 % do composto I/17, 9 % de Triforina e 9 % de Ofurace, como ingredientes activos, são dissolvidos na mistura de 10 % de xileno e 24 % de diclorometano, em seguida adicionam-se à solução 4,5 % de Emulsogen IP-400 e 1,5 % de Emulsogen EL-400



e, depois, segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Ofurace numa quantidade de 60 % e numa proporção de 14 : 3 : 3.

Exemplo 34

Concentrado emulsificável (65 EC)

24,5 % do composto I/17, 10,5 % de Triforina e 30 % de Ofurace são dissolvidos na mistura de 10 % de xileno e 17 % de diclorometano, em seguida adicionam-se à solução 6,5 % de Emulso-gen IP-400 e 1,5 % de Emulsogen EL-400 e depois segue-se o método do Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Ofurace, como ingredientes activos, numa quantidade de 65 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 6.

Exemplo 35

Concentrado emulsificável (50 EC)

24,5 % do Composto I/17, 10,5 % de Triforina e 15 % de Oxadixil (N-[2,6-dimetil-fenil]-7-2-metoxi-N-[2-oxo-3-oxazolidinil]-7-acetamida) como ingredientes activos são dissolvidos na mistura de 22 % de aromatol e 20 % de sulfóxido de dimetilo, em seguida adicionam-se à solução 1 % de Tensiofix 7416 (poliglicoléter de octifenol) e 7 % de Tensiofix 7438 (poliglicoléter de nonilfenol) como substâncias emulsificantes, e depois segue-se o processo de acordo com o Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Oxadixil, como ingredientes activos, numa quantidade de 50 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 3.

*Wifama*Exemplo 36Concentrado emulsificável (50 EC)

24,5 % do composto I/17, 10,5 % de Triforina e 15 % de Ciprofuran (N-[3-clorofenil]-N-[tetrahydro-2-oxo-3-furanil]-ciclopropano carboxamida), como ingredientes activos, são dissolvidos na mistura de 22 % de aromatol e 22 % de ciclohexanona, em seguida adicionam-se 2 % de Tensiofix 7416 e 6 % de Tensiofix 7438, como substâncias emulsificantes e depois segue-se o método descrito no Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Ciprofuran, como ingredientes activos, numa quantidade de 50 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 3.

Exemplo 37Concentrado emulsificável (65 EC)

24,5 % do composto I/17, 10,5 % de Triforina e 30 % de Ciprofuran são dissolvidos na mistura de 15 % de aromatol e 12 % de ciclohexanona, em seguida adicionam-se à solução 3 % de Tensiofix 7416 e 5 % de Tensiofix 7438, como substâncias emulsificantes, e depois segue-se o método descrito no Exemplo 1. O concentrado emulsificável assim obtido contém o composto I/17, a Triforina e Ciprofuran, numa quantidade de 65 % e numa proporção de 4,9 : 2,1 : 6.

Exemplo 38Actividade fungicida contra a peronospora (plasmopara halstedii) (tratamento curativo)

Plantas de girassóis infectadas com peronospora foram tratadas com a solução aquosa de composições preparadas de acordo



com o Exemplo 4, porém, contendo somente um ingrediente activo, isto é, o composto I/17, ou a Triforina ou o oxiquinolato de cobre, numa quantidade de 30-200 mg/l, e com a solução aquosa da composição preparada em conformidade com o Exemplo 24, que contém a combinação de três ingredientes activos numa concentração de 100-200 mg/l. As plantas foram mantidas durante 24 horas numa câmara húmida, seguidamente avaliou-se a actividade das composições com base no seu efeito produzido na inibição da formação de esporos dos "Plasmopara halstedii". O tratamento, a avaliação e o cálculo da actividade fungicida foram realizados de acordo com o processo de Oros e Virány (Annals of Applied Biology (Cambridge), 110 [1978], 53-63). Os ingredientes activos usados nos testes, a quantidade e as proporções dos referidos ingredientes, a percentagem de inibição da formação dos esporos em relação ao controlo não tratado, e a percentagem do aumento da eficácia da composição que contém três ingredientes activos estão sumarizados na Tabela VIII.

O aumento da eficácia, ou seja, o efeito sinérgico foi avaliado de acordo com os dois métodos seguintes:

- A) A eficácia da combinação foi comparada com a eficácia do componente mais eficaz da combinação e o efeito em excesso foi indicado em percentagem, ou
- B) o efeito a ser esperado foi calculado consoante a equação de Colby e comparado ao efeito constatado.

T a b e l a VIII

Nº. Nome	Quantidade mg/l de ingred. ativos	Inibição da formação de esporos %	Aumento da eficácia %	
			A %	B calculado % excesso %
1. I/17	200	26		
I/17	140	14		
I/17	100	7		
I/17	70	3		
I/17	50	0		
2. Triforina	200x	51		
Triforina	100	22		
Triforina	50	5		
Triforina	30	0		
3. Oxiquinolato de cobre	200	40		
Oxiquinolato de cobre	100	6		
Oxiquinolato de cobre	50	0		
4. 1+2+3(14:3:3)	200	72	+21	14 58
1+2+3(14:3:3)	100	48	+26	3 45

x Provocou sintomas fitotóxicos nas plantas de girassóis.

Os dados da Tabela acima mostram claramente que a composição de acordo com o exemplo 24, contendo três ingredientes activos, possui uma actividade sinérgica significativa contra os peronospora, comparado com a Triforina sendo a mais efectiva entre as composições que contêm um ingrediente activo — bem como em relação ao efeito esperado calculado em conformidade com a equação de Colby.

Exemplo 39

Actividade fungicida contra os peronospora (tratamento das folhas)

Repetiu-se o teste descrito no Exemplo 38, excepto pelo facto de que os tratamentos foram efectuados com a utilização de suspensões aquosas de composições preparadas de acordo com o Exemplo 5, todavia, contendo somente um ingrediente activo, isto é, o composto I/17, a Triforina ou o Tiabendazol numa concentração de 30-200 mg/litro, e as suspensões aquosas da preparação que contém três ingredientes activos e é preparada consoante os Exemplos 26 e 27. Os resultados estão resumidos na Tabela IX.

T a b e l a IX

Nº. Nome	Quantidade mg/l de ingred. activos	Inibição da formação dos esporos %	A %	Aumento da eficácia	
				B Efeito calc. %	Efeito em excesso %
1. I/17	200	26			
I/17	140	14			
I/17	100	7			
I/17	70	3			
I/17	50	0			
2. Triforina	200 x				
Triforina	100	51			
Triforina	50	22			
Triforina	30	5			
		0			
3. Tiabendazol	200	10			
Tiabendazol	100	3			
Tiabendazol	30	0			
4. 1+2+3(14:3:3)	200	61	+10	14	47
1+2+3(14:3:3)	100	24	+ 2	3	21
1+2+3(3,75:1:1)	100	20	- 2	0	20

x Provocou sintomas fitotóxicos nas plantas de girassóis.



- Os dados da Tabela acima mostram claramente que as composições que contêm um ingrediente activo possuem uma actividade fraca contra os "peronospora", mesmo numa concentração de 200 mg/l, excepto a Triforina que apresenta uma actividade fungicida média nesta concentração, no entanto é prejudicial aos girassóis. Entre as composições que contêm três ingredientes activos, a composição de acordo com o exemplo 25 é eficaz na dose de 200 mg/litro, no entanto não causa sintomas fitotóxicos.

Exemplo 40

Actividade fungicida contra os peronospora (efeito de erradicação)

Pedaços de 10 mm foram cortados do hipocótilo de plantas de girassóis e colocadas a flutuarem durante 1 hora nas soluções aquosas de composição preparadas de acordo com o Exemplo 7, mas que contêm somente um ingrediente activo, isto é, o composto I/17, ou a Triforina ou o metalaxil, e da composição preparada de acordo com o Exemplo 28 e contendo três ingredientes activos, incluindo os ingredientes activos numa concentração de 5,3 - 100 mg/litro. Em seguida, os segmentos foram incubados em câmara húmida durante 24 horas, em seguida avaliados ao microscópio, se os talos dos fungos foram ou não destruídos. A actividade fungicida foi expressa como percentagem de inibição em relação ao controlo não tratado.

O efeito sinérgico das composições que contêm três ingredientes activos foi calculado de acordo com os dois processos descritos no Exemplo 38. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela X.

Wifama 60

T a b e l a X

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingred. activos	Inibição da formação de esporos %	Aumento da eficácia	
				A % Efeito calc. %	B Efeito em excesso %
1.	I/17	100	30		
	I/17	50	19		
	I/17	25	11		
	I/17	12,3	6		
2.	Triforina	100	37		
	Triforina	50	18		
	Triforina	25	7		
	Triforina	21	5,5		
	Triforina	10,5	1,5		
	Triforina	5,3	0		
3.	Metalexilo	100	50		
	Metalexilo	50	43		
	Metalexilo	30	38		
	Metalexilo	25	36		
	Metalexilo	15	31		
	Metalexilo	7,5	25		
4.	1+2+3 (4,9;2,1;3)	100	74	+24	61,9
		50	62	+20	43,2
		25	48	+18	30,9
					12,1
					18,8
					17,1

x Provocou sintomas fitotóxicos nas plantas de girassóis



- Os dados da Tabela acima mostram claramente que as composições que contêm somente o composto I/17 ou a Triforina como ingrediente activo são fungicidas muito fracos mesmo numa dose de 100 mg/l. A composição que contém metalaxil como ingrediente activo é um fungicida médio. No entanto, a composição preparada de acordo com o Exemplo 28 e que contém três ingredientes activos mostra uma boa actividade fungicida, mesmo numa concentração de 50 mg/l, e possui uma melhor actividade fungicida, num quarto da dose acima citada (25 mg/l), do que as composições que contêm apenas um composto I/17, ou a Triforina, numa concentração de 100 mg/l. O efeito sinérgico existe em todos os três valores de concentração, quer seja comparado à composição que contém Metalaxil, ou ao resultado a ser esperado e que é calculado conforme a equação de Colby.

Exemplo 41

Actividade fungicida contra os "peronospora" (tratamento das folhas)

Repetiu-se a série de testes do Exemplo 38, excepto em que as composições preparadas de acordo com o Exemplo 7, porém, contendo somente um ingrediente activo, isto é, o composto I/17 ou a Triforina ou Benalaxil, bem como uma composição que contém três ingredientes activos, preparada de acordo com o Exemplo 30, foram usadas sob a forma de soluções aquosas contendo 25 - 100 mg/litro de ingrediente activo. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela XI.

T a b e l a X I

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingred. activos	Inibição da formação de esporos %	Aumento da eficácia %		
				A %	B Efeito calcul. %	Efeito em excesso %
1.	I/17	100	7			
	I/17	50	0			
2.	Triforina	100	22			
	Triforina	25	0			
3.	Benalaxilo	100	13			
	Benalaxilo	25	0			
4.	1+2+3(4,9:2,1;3(100	63	+41	0	63

62
Vifama

Wifama

- Os dados da Tabela acima mostram claramente que as composições que contêm apenas um ingrediente activo possuem uma actividade fungicida muito pobre contra os peronospora, todavia, a composição que contém três ingredientes activos mostram uma inibição significativa da formação de esporos. O efeito sinérgico calculado de acordo com os dois processos acima mencionados é significativo.

Exemplo 42

Actividade fungicida contra os "peronospora" (efeito de erradicação)

Repetiram-se os testes do Exemplo 40, porém, os tratamentos foram efectuados com a composição do Exemplo 41. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela XII

T a b e l a XII

Nº.	Nome	Quantidade	Inibição	Aumento da eficácia %		
		mg/l de ingred. activos		A	B	Efeito em
			%	%	Efeito calcul.%	excesso %
1.	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
2.	Triforina	100	37			
	Triforina	21	5,5			
3.	Benalaxilo	100	42			
	Benalaxilo	30	21			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	57	+15	45	12

- Os dados da Tabela acima mostram claramente que a composição que contém três ingredientes activos e é preparada de acordo com o Exemplo 30 é mais eficaz do que a melhor composição contendo apenas um ingrediente activo. O efeito sinérgico pode ser ilustrado pelos dois processos acima mencionados.

Exemplo 43

Actividade fungicida contra os "peronospora" (tratamento das folhas)

Repetiu-se a série de testes do Exemplo 38, excepto em que as composições preparadas de acordo com o Exemplo 7, porém, incluindo apenas um ingrediente activo, isto é, o composto I/17, ou a Triforina ou o Ofurace, e composições consoante os Exemplos 31, 32 e 33, que incluem três ingredientes activos foram utilizados sob a forma de soluções aquosas, que contêm 20 a 200 mg/litro de ingrediente activo. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela XIII.

T a b e l a XIII

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingred. activos	Inibição da formação de esporos %	Aumento da eficácia	
				A %	B Efeito em excesso %
				Calcul.	
1.	I/17	200	26		
	I/17	125	12		
	I/17	100	7		
	I/17	81,4	4,1		
	I/17	73	3,6		

T a b e l a XIII (continuação)

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingredientes activos	Inibição da formação de esporos %	Aumento da eficácia		Efeito em excesso %
				A	B	
				Calculado %		
1.	I/17	70	3			
	I/17	50	0			
2.	Triforina	200 ^x	51			
	Triforina	125	31			
	Triforina	100	22			
	Triforina	50	5			
	Triforina	20	0			
3.	Ofurace	200	12			
	Ofurace	125	9			
	Ofurace	100	8			
	Ofurace	50	0			
4.	1+2+3(11,7:1,7:1)	100	27	+5	4,1	22,9
	1+2+3(14:3:7)	125	79	+42	3,6	75,4
	1+2+3(14:3:3)	100	70	+48	3,0	67,0

Wifama



- x provocou sintomas fitotóxicos nas plantas de girassóis.

Os dados da Tabela acima mostram que as composições de acordo com os exemplos 31, 32 e 33 possuem uma actividade fungicida sinérgica. Este efeito é especialmente forte no caso das composições dos Exemplos 30 e 31, que são mais eficazes numa concentração de 100 a 125 mg/litro, do que a composição que contém um ingrediente activo numa concentração de 200 mg/litro.

Exemplo 44

Actividade fungicida contra os "peronospora" (efeito de erradicação)

Repetiram-se os testes do Exemplo 40 à excepção de que as composições preparadas de acordo com o Exemplo 7 e contendo somente um ingrediente activo, ou seja, o composto I/17 ou a Triforina ou o Ofurace, e a composição preparada de acordo com o Exemplo 34 e que contém três ingredientes activos foram utilizados sob a forma de soluções aquosas contendo 20 a 125 mg/l de ingrediente activo.

Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela XIV.

T a b e l a XIV

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingredientes ativos	Inibição %	Aumento da eficácia		
				A	B	Efeito em Efeito calcul. % excesso %
1.	I/17	125	32			
	I/17	50	19			
	I/17	47	18			
2.	Triforina	125	43			
	Triforina	25	7			
	Triforina	20	5			
3.	Ofurace	125	80			
	Ofurace	60	58			
	Ofurace	58	56			
4.	1+2+3(4,9:2,1:6)	125	89	+9	78,1	10,9

67
Wifama



- Os dados da Tabela acima mostram claramente que a composição de acordo com o Exemplo 34, contendo três ingredientes activos, possui uma melhor actividade fungicida do que a composição conhecida e largamente empregada, que contém Cfurace como ingrediente activo.

Exemplo 45

Actividade fungicida contra os "peronospora" (efeito de erradicação)

A série de testes do Exemplo 40 foi repetida, porém, a composição preparada de acordo com o Exemplo 7 e que contém somente um ingrediente activo, isto é, o composto I/17 ou a Triforina ou Oxadixil, e a composição preparada em conformidade com o Exemplo 35 e contendo três ingredientes activos foram empregadas sob a forma de soluções aquosas contendo 21 a 100 mg / litro de ingrediente activo. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela XV.

T a b e l a X V

Nº.	Nome	Quantidade mg/l de ingred. activos	Inibição %	Aumento da eficácia		
				A %	B Efeito Calc. %	Efeito em excesso %
1.	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
2.	Triforina	100	37			
	Triforina	21	5,5			
3.	Oxadixilo	100	31			
	Oxadixilo	30	0			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	96	+59	24,4	71,6

Os dados da Tabela acima indicam claramente que as composições que contêm apenas um ingrediente activo possuem uma actividade fungicida fraca, no entanto a composição de acordo com o Exemplo 35, contendo três ingredientes activos tem uma eficácia de quase 100 % contra as mencionadas doenças provocadas pelos fungos, devido a um efeito sinérgico significativo.

Exemplo 45

Actividade fungicida contra os "peronospora" (efeito de erradicação)

Os testes do Exemplo 40 foram repetidos, todavia composições preparadas de acordo com o Exemplo 7 e contendo apenas um ingrediente activo, isto é, o composto I/17 ou a Triforina ou o Ciprofuramo, e a composição preparada em conformidade com o Exemplo 36 e contendo três ingredientes activos foram utilizadas sob a forma de soluções aquosas contendo 21 a 125 mg/litro de ingrediente activo. Os resultados obtidos estão sumariados na Tabela XVI.

T a b e l a XVI

Nº.	Nome	Quantidade	Inibição	Aumento da eficácia %		
		mg/l		A	B	Efeito em
		de ingred. activos	%	Efeito excesso %		
				%	calcu.%	
1.	I/17	125	32			
	I/17	100	30			
	I/17	49	19			
	I/17	47	18			
2.	Triforina	125	43			

T a b e l a XVI (continuação)

Nº.	Nome	Quantidade	Inibição	Aumento da eficácia %		
		mg/l de ingred. ativos		A	B Efeito calcul.	Efeito em excesso
			%	%	%	%
2.	Triforina	100	37			
	Triforina	25	7			
	Triforina	21	5,5			
3.	Ciprofuramo	125	84			
	Ciprofuramo	100	80			
	Ciprofuramo	57,7	51			
	Ciprofuramo	30	21			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	61	-19	45,1	15,9
	1+2+3(4,9:2,1:6)	125	88	+ 4	62,3	25,7

Os dados da Tabela acima mostram que o efeito sinérgico ocorre se os ingredientes activos de composto I/17, Triforina e Ciprofuramo forem misturados numa proporção de 4,9 : 2,1 : 6.

Exemplo 47

Actividade fungicida contra o míldio pulverulento nas maçãs e pepinos

Folhas de macieiras infectadas com "Podosphaera leucotricha" e folhas de pepino infectadas com Sphaerotheca fuliginea foram separadas e molhadas durante 60 minutos na solução aquosa de 15 - 1000 mg/litro da composição preparada de acordo com o Exemplo 7 e que contém um, dois ou três ingredientes activos, em seguida elas são colocadas sobre bolas de polistireno flutuando em água. Em seguida, as folhas tratadas foram mantidas

— numa luz difusa durante dois dias e observou-se a actividade fungicida ao microscópio. O tratamento foi considerado como tendo resultado em êxito quando a formação dos "conídios" foi totalmente inibida (100 %) em todas as 50 colónias tratadas. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela XVII e são caracterizados pela amplitude da concentração, cujo limite inferior representa o valor no qual se formou, pelo menos, um "conidium", e o limite superior corresponde ao valor da concentração no qual se verifica uma inibição total.

T a b e l a XVII

Nº.	Nome	Quantidade proporção dos ingred. activos	Concentração da inibição do míldio pulverulento, mg/litro	
			Maçã	Pepino
1.	I/17		500-1000	250-500
2.	Triforina		125-250	125-250
3.	Tiabendazol		250-500	250-500
4.	I/17 +	7:3	62,5-125	62,5-125
	Triforina	7:5	62,5-125	62,5-125
		1:1	125-250	125-250
		3:7	125-250	125-250
5.	I/17 +	7:2	62-125	62,5-125
	Tiabendazol			
	I/17 +	1:1	125-250	125-250
	Tiabendazol	2:7	125-500	250-500
6.	Triforina +	2:1	125-250	125-250
	Tiabendazol	1:1	125-250	125-250
		1:2	125-250	250-500
7.	1+2+3	7:3:2	31,25-62,5	16-62,5
		7:2:1	62,5-125	31,25-125
		7:1:2	125-500	125-250
8.	1+2+3	3:1:1	125-250	125-500
		5:1:4	125-250	125-250



- Os dados da Tabela acima mostram claramente que as composições que contêm dois ou três ingredientes activos são fungicidamente activos, isto é, provocam uma inibição de 100 % numa dose muito menor que as composições contendo somente um ingrediente activo, ou seja, o composto I/17 ou Tiabendazol. Em cinco casos, a combinação (I/17 + Triforina = 7:3 e 7:5, I/17 3 + Tiabendazol = 7 : 2, 1 + 2 + 3 = 7 : 3 : 2 e 7 : 2 : 1) possuem uma melhor actividade do que a composição contendo apenas Triforina.

Exemplo 48

Actividade fungicida contra os "Cytospora cincta"

Uma suspensão micocónidios dos "Cytospora cincta" foi espalhada uniformemente na superfície de um preparado de cultura de extrose de batata. 25 µg de cada ingrediente activo indicado na lista constante da Tabela XVIII foram absorvidos por tiras de papel de filtro com as dimensões de 50 x 40 mm, e duas dessas tiras foram colocadas na superfície de preparados de cultura infectadas de maneira rectangular. As placas de Petri foram incubadas durante 96 horas a 25°C, em seguida os resultados obtidos foram avaliados com base na forma das zonas de inibição resultantes. Os casos em que ocorreu uma interacção entre os ingredientes activos estão marcados com , + , na Tabela XVIII

73
Wifama

T a b e l a XVIII

Nome dos ingredientes activos	Componentes das combinações		
	I/17	Triforina	I/17 + Triforina
I/17		+	
Benalaxil			+
Ciprofuramo			+
F-849	+		+
Folpet	+	+	+
Iprodiona	+		+
Captafol			+
Mancozeb	+		+
Nistatina			+
Ofurace			+
Quintozeno	+		+
S-39475			+



Exemplo 49

Actividade acaricida contra o ácaro - aranha em plantas de soja

Recentemente os ácaros-aranhas têm atacado as plantas de soja também, além das culturas de maçãs. Dado que a importância e, portanto, a área cultivada com soja está aumentando, o efeito das composições de acordo com a invenção foi experimentado em testes sobre a soja também.

Em lotes de 50 m², plantas de soja foram plantadas em 24 de Abril. A experiência foi iniciada em 22 de Julho, em 10 locais diferentes, mediante a contagem do número de ácaros em 2 x 2 folhas superiores retiradas de 5 plantas. O tratamento foi efectuado em 25 de Julho mediante a pulverização das plantas com soluções aquosas de 0,75 - 2,33 kg/ha, da composição preparada de acordo com o Exemplo 7 e que contém somente um ingrediente activo, ou seja, o composto I/17, ou a Triforina ou o oxiquinolato de cobre ou o Metalaxil, e da composição preparada de acordo com os Exemplos 25 e 29 que contém três ingredientes activos; 3 e 7 dias após os tratamentos, contou-se ao microscópio o número dos ácaros vivos nas 100 folhas de cada tratamento. A eficácia das composições foi calculada conforme a equação Henderson - Tilton, consoante já se descreveu no Exemplo 22.

Os dados calculados e verificados encontram-se resumidos na Tabela XIX.

T a b e l a X I X

Nº.	Nome	Quantidade de ingredientes ativos	Prop.	Antes do tratamen to	Número de ácaros-aranha 3 dias Após o tratamento	% de eficácia após 3 dias	% de eficácia após 7 dias
1.	I/17	0,9		366	69,6	80,3	84,26
2.		1,9		366	50,8	56,4	83,5
3.	Triforina	0,32		366	440	413	0
4.		0,48		366	438	410	0
5.	Oxiquinolato de cobre	2,33		366	375	346,8	15,2
6.	Metaxil	0,75		366	361	363	18,3
7.	I/17 + Triforina + Oxiquinolato de cobre	0,43 0,32	4:3:5	366	58,3	77,1	86,8
8.	I/17 + Triforina Oxiquinolato de cobre	0,54 0,64 0,48	4:3:5	366	35,8	26,4	91,9
9.	I/17 + Triforina Metaxil	0,80 0,405 0,324	2,5:2:1	366	68,5	80,0	84,5
10.	I/17 + Triforina Metaxil	0,162 0,50 0,48	2,5:2:1	366	17,7	17,3	96,0
11.	Controlo não tratado	0,24		366	442	412	-

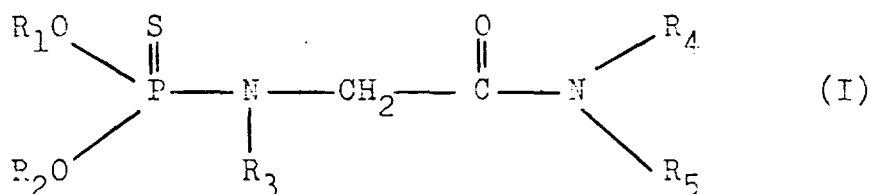
Wifama ⁷⁵



Os dados acima mostram que as composições que contêm somente Triforina ou oxiquinolato de cobre ou Metalaxil são ineficazes ou têm somente uma actividade muito fraca contra os ácaros-aranha, no entanto as composição que contêm estes ingredientes activos em combinação com o composto I/17 possuem uma actividade acaricida muito boa. As doses menores das composições que contêm três ingredientes activos e que incluem o composto I/17 numa quantidade de 0,405 a 0,43 kg/ha são mais eficazes do que as composições que contêm apenas o composto I/17 numa quantidade de 0,9 kg/ha. Além disso, as doses mais elevadas das referidas composições contendo o composto I/17 numa quantidade de 0,6 a 0,64 kg/ha are significativamente melhores do que as composições que incluem o composto I/17 numa quantidade três vezes maior. (1,9 kg/ha).

Os Exemplos acima descritos 18 a 23 e 38 a 49 comprovam que as composições de acordo com a presente invenção que incluem dois ou três ingredientes activos possuem uma actividade fungicida e acaricida sinérgica e podem ser empregadas, de uma maneira simples e económica, no combate simultâneo aos ácaros e aos fungos.

12. - Processo para a preparação de composições acaricidas e fungicidas contendo uma mistura sinérgica de um derivado de glicinamida substituído com um ou dois outros ingredientes activos, caracterizado pelo facto de se misturar, como ingredientes activos, numa proporção em peso de preferência compreendida entre cerca de 10 : 1 a 1 : 10 e entre cerca de 20 : 1 : 1 a 1 : 10 : 10, respectivamente, uma N-alquil(eno) glicinamida N-(O,C-tiofosforil-dissubstituída)-N',N'-dissubstituída de fórmula geral (I)

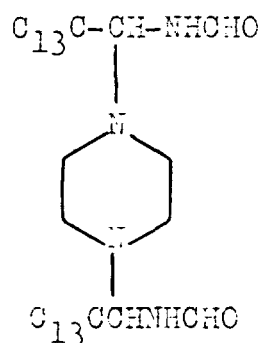


R_1 e R_2 são iguais e representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, opcionalmente substituído por um ou dois átomos de halogéneo, ou alcoxi com 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, alce-
nilo com 2 a 6 átomos de carbono ou fenilo opcional-
mente substituído por um átomo de halogéneo;

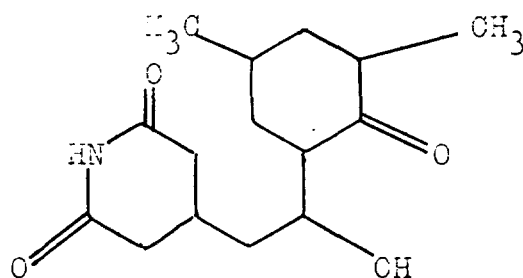
R₄ e R₅ são iguais e representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, ou

R₄ e R₅ são diferentes e representam hidrogénio, alquilo com

1 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, fenilo, benzilo, fenilo substituído por um ou dois grupos alquilo com 1 a 3 átomos de carbono ou átomos de halogênio e/ou tri-halogenometilo, alcoxi-alquilo em que ambos os agrupamentos contêm 1 a 3 átomos de carbono, um grupo de fórmula $-(CH_2)_n-R_5$, em que n é 0-3 e o símbolo R_5 representa 1,2,4-triazolilo, 3-furilo, 2-furilo, 2-tienilo, pirrolidinilo, piramilo, piridilo, 2-imidazolilo, 2-imidazolilil-4-ilo, oxazolilo, tiadiazolilo, piperidilo, morfolinilo, aziridinilo, tiolanilo-1,3-dioxolanilo, ou R_4 e R_5 , juntamente com o átomo de azoto adjacente, formam um grupo hexametilenimina com triforina [E, H]-1,4-piperazino-diil-bis-(2,2,2-tricloroetilideno)-bisformamida da fórmula

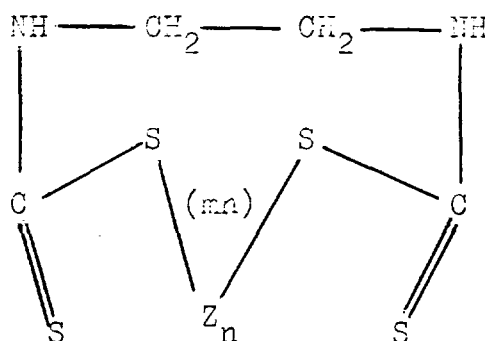


e/ou oxiquinolato de cobre ou cicloheximida [4-72-(3,5-dimetil-2-oxo-ciclo-hexil)-2-hidroxi-etil]-2,6-piperidinodiona da fórmula

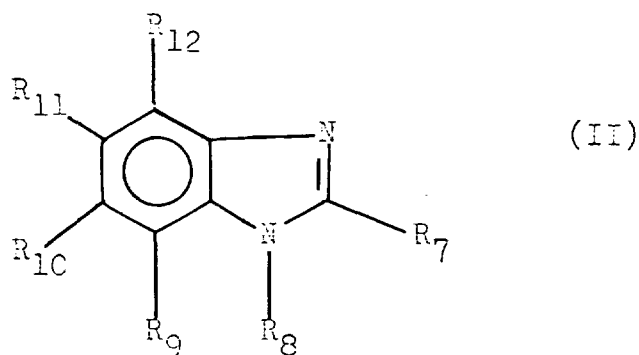


Wifama

ou mancozeb (etileno-bis-ditiocarbamato de manganês e zinco) da fórmula



e/ou um derivado de benzimidazol de fórmula geral (II)



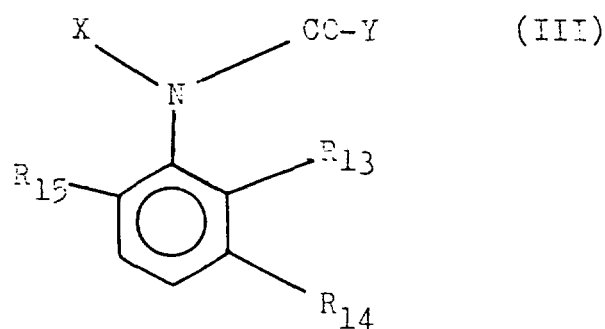
na qual

R_7 representa um radical alquilo com 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente substituído por um ou mais átomos de halogéneo; amino, opcionalmente substituído por metoxicarbonilo; ciano; um grupo de fórmula $CS-NH-R'$, em que R' representa um átomo de hidrogénio, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, alcinilo, alcoxicarbonilo, cicloalquilo, arilo ou acilo; R_7 pode ainda ser um grupo heterocíclico quadrangular, pentagonal ou hexagonal compreendendo 1 a 3 heteroátomos escolhidos de entre os átomos de oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

Wifama

R_8 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo $-CO-NH-C_4H_9$, $-CO-NH-(CH_2)_5-CN$, benzoiloxi ou um grupo de fórmula $SO-R''$ em que R'' é alquilo com 1 a 4 átomos de carbono substituído por um ou mais átomos de halogéneo, cicloalquilo, amina opcionalmente substituído por um ou dois radicais alquilo; ou um grupo heterocíclico quadrangular, pentagonal ou hexagonal contendo 1 a 3 heteroátomos escolhidos no grupo formado por oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

R_9 , R_{10} , R_{11} e R_{12} representam, independentemente uns dos outros, um átomo de hidrogénio, um átomo de halogéneo, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, alcinilo com 2 a 4 átomos de carbono, cada um deles opcionalmente substituído por um ou mais átomos de halogéneo; alcoxi, alceniloxi, alciniloxi, alquiltio, alceniltio, alciniltio, alcoxicarbonilo ou acilo, cada um deles contendo no máximo 6 átomos de carbono, arilo, nitro, ciano, isocianato, tiocianato, isotiocianato, amino, sulfamilo, ariloxi, alquil- SO_n , aril- SO_n , em que n é 0 a 2, e/ou um derivado de fenilamida de fórmula geral (III)



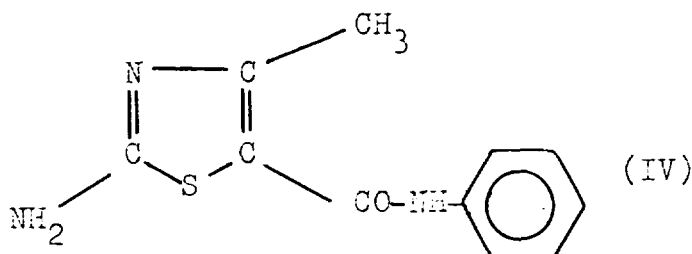
na qual

X representa um átomo de hidrogénio, alcoxicarbonil-alquilo, em que ambos os agrupamentos alquilo contêm 1 a 3 átomos de carbono; tetra-hidro-2-oxo-3-furanilo, 2-oxo-3-oxazolidinilo, 3-metil-4,5-isoxazol-diona-imino;

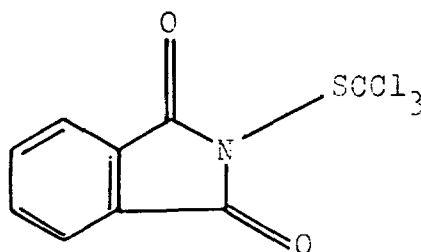
Wifama

— Y representa um átomo de hidrogénio, um radical alquilo com 1 a 4 átomos de carbono opcionalmente substituído por 1 a 3 átomos de halogéneo, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi-alquilo em que ambos os agrupamentos alquilo contêm 1 a 3 átomos de carbono, fenilo, benzilo ou grupos heterocíclicos quadrangulares, pentagonais ou hexagonais, compreendendo 1 a 3 heteroátomos escolhidos no grupo formado por átomos de oxigénio e/ou enxofre e/ou azoto;

R₁₃, R₁₄ e R₁₅ representam, independentemente uns dos outros, um átomo de hidrogénio, um átomo de halogéneo, alquilo com 1 a 3 átomos de carbono, alcenilo ou alcinilo, ambos com 2 a 4 átomos de carbono, e/ou um composto da fórmula (IV)

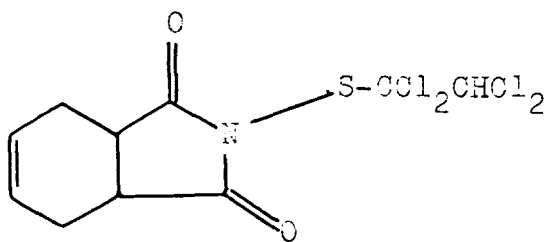


e/ou folpet 2-(triclorometil)tio-1H-iso-indol-1,3(2H)-diona da fórmula

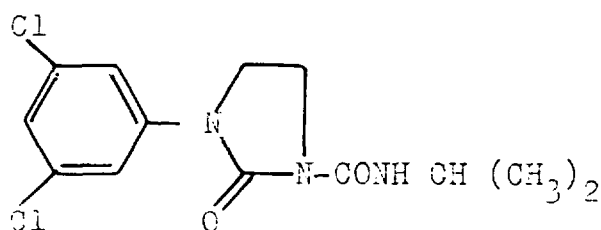


e/ou captafol 3a,4,7,7a-tetra-hidro-2-(1,1,2,2-tetracloroetil)-tio-1H-iso-indol-1,3(2H)-diona da fórmula

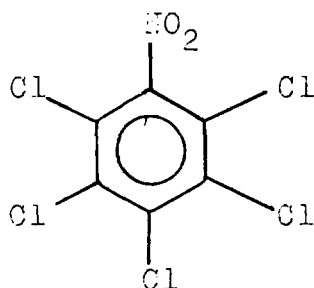
82
Wifama



e/ou iprodiona Δ 3-(3,5-diclorofenil)-N-(1-metiletil)-2,4-dio-
xo-1-imidazolidinocarboxamida Δ 7 da fórmula



e/ou nistatina e/ou quintozeno (pentacloronitrobenzeno) da
fórmula

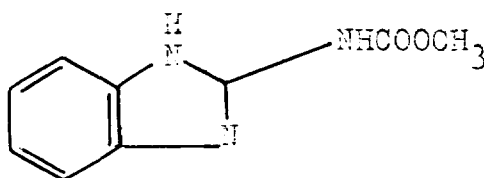


e/ou carbamato de 3,4-dietoxifenil-isopropilo, e se misturar
a referida mistura sinérgica com as substâncias veiculares
e/ou diluentes inertes sólidas ou líquidas apropriadas do pon-
to de vista agrícola numa proporção de preferência compreen-
dida entre cerca de 0,001 a 95 partes em peso de mistura de
ingredientes activos para cerca de 99,999 a 5 partes em peso
de substâncias auxiliares.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo facto de, para a preparação da mistura sinérgica, se mis-
turar numa proporção em peso compreendida entre 10 : 1 a 1:10

Wifama

e 10 : 1 : 1 a 1 : 10 : 10, respectivamente, um composto de fórmula (I), em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e n têm as significações referidas na reivindicação 1, com triforina ou oxiquinolato de cobre ou cicloheximida ou mancozeb e/ou carbendazima (1H-benzimidazol-2-il-carbamato de metilo) da fórmula



como ingredientes activos.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, para a preparação da mistura sinérgica, se misturar numa proporção em peso de 10 : 1 a 1 : 10 um composto de fórmula geral 1, em que os símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e n têm as significações mencionadas na reivindicação 1, com triforina ou carbendazima, como ingredientes activos

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, para a preparação da mistura sinérgica, se misturar numa proporção em peso de 10 : 1:1 a 1 : 10 : 10, um composto de fórmula geral (I), em que os símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e n têm as significações já citadas na reivindicação 1, como carbendazima e triforina, como ingredientes activos.

Lisboa, 13 de Janeiro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho
 Agente Oficial da Propriedade Industrial
 R. Castilho, 201-3. E-1000 LISBOA
 Telef. 65 13 39-65 46 13