

(11) Número de Publicação: **PT 2012592 E**

(51) Classificação Internacional:

A01P 3/00 (2007.10) **A01N 43/56** (2007.10)
A01N 43/40 (2007.10) **A01N 43/653** (2007.10)
A01N 43/50 (2007.10) **A01N 37/34** (2007.10)

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

(22) Data de pedido: **2007.04.04**

(30) Prioridade(s): **2006.04.06 EP 06007255**

(43) Data de publicação do pedido: **2009.01.14**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.03.31**
117/2010

(73) Titular(es):

SYNGETA PARTICIPATIONS AG
SCHWARZWALDALLEE 215 4058 BASEL CH

(72) Inventor(es):

COLIN EDWARD MILLS CH
ULRICH JOHANNES HAAS CH
CHRISTOPH NEUMANN CH

(74) Mandatário:

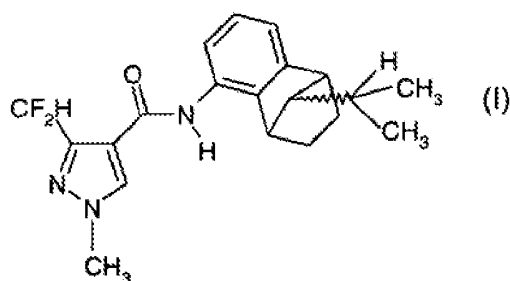
MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES FUNGICIDAS**

(57) Resumo:

RESUMO
"COMPOSIÇÕES FUNGICIDAS"

Uma composição para o controlo de doenças em plantas úteis ou material de propagação destas, causadas por fitopatógenos, compreendendo (A) um composto de fórmula (I) ou um tautómero de um tal composto; e componente (B) e componente (C) são pesticidas tal como descrito na reivindicação 1.



DESCRIÇÃO
"COMPOSIÇÕES FUNGICIDAS"

A presente invenção refere-se a composições fungicidas novas adequadas para o controlo de doenças provocadas por fitopatógenos, especialmente fungos fitopatogénicos e a um método para controlar doenças em plantas úteis.

É conhecido da WO 04/35589 que certas carboxamidas possuem actividade biológica contra fungos fitopatogénicos. Por outro lado, vários compostos fungicidas de diferentes classes químicas e algumas misturas destes são amplamente conhecidos como fungicidas de plantas para aplicação em várias culturas ou plantas cultivadas. Contudo, a tolerância das culturas e a actividade contra fungos fitopatogénicos nem sempre satisfaz as necessidades da prática agrícola em muitas circunstâncias e aspectos.

Tendo em conta as necessidades existentes na prática agrícola anteriormente mencionadas, de maior tolerância das culturas e/ou maior actividade contra fungos fitopatogénicos, de acordo com a presente invenção é proposta uma nova composição, adequada para o controlo de doenças provocadas por fitopatógenos compreendendo, numa quantidade produzindo um efeito sinérgico,

(A) um composto de fórmula I

q é um número inteiro igual a 1, 2, 3, 4 ou 5;
 r é um número inteiro igual a 0 ou 1;
 cada substituinte X é escolhido independentemente dos outros, como sendo um halogéneo, alquilo, haloalcoxi ou haloalquilo;
 cada substituinte Y é escolhido independentemente dos outros, como sendo um halogéneo, alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, alcoxi, amino, fenoxi, alquiltio, dialquilamino, acilo, ciano, éster, hidroxí, aminoalquilo, benzilo, haloalcoxi, halosulfonil, halotioalquilo, alcoxialquenilo, alquilsulfonamida, nitro, alquilsufonil, fenilsulfonil ou benzilsulfonil; e

(C) um composto seleccionado do grupo consistindo num fungicida triazolopirimidina, um fungicida azol, um fungicida anilinopirimidina, um fungicida estrobilurina, um fungicida morfolina, um fungicida benzamida, glifosato (419), trinexapace-etilo (841) e acibenzoiar-S-metilo (6);

em que (B) e (C) são compostos diferentes.

Surpreendentemente, observou-se que a utilização do componente (B) e do componente (C) em combinação com o componente (A) aumenta substancialmente a eficácia do último contra fungos, e vice-versa. Adicionalmente, o método da invenção é eficaz contra um espectro mais alargado destes fungos, que podem ser combatidos com os ingredientes activos deste método quando usados isoladamente.

Um aspecto adicional da presente invenção é um método para controlar doenças em plantas úteis ou em material de propagação das mesmas, causadas por fitopatógenos, o qual compreende a aplicação, às plantas úteis, o local onde estas se encontram ou material de propagação destas, de uma composição de acordo com a invenção. É de preferência um método de controlo de doenças causadas por fitopatógenos em plantas úteis ou material de propagação destas, o qual compreende a aplicação, às plantas úteis ou ao local onde estas se encontram, de uma composição de acordo com a invenção. Ainda mais preferencialmente, é um método de controlo de doenças causadas por fitopatógenos em plantas úteis ou material de propagação destas, o qual compreende a aplicação, ao material de propagação de plantas úteis, de uma composição de acordo com a invenção.

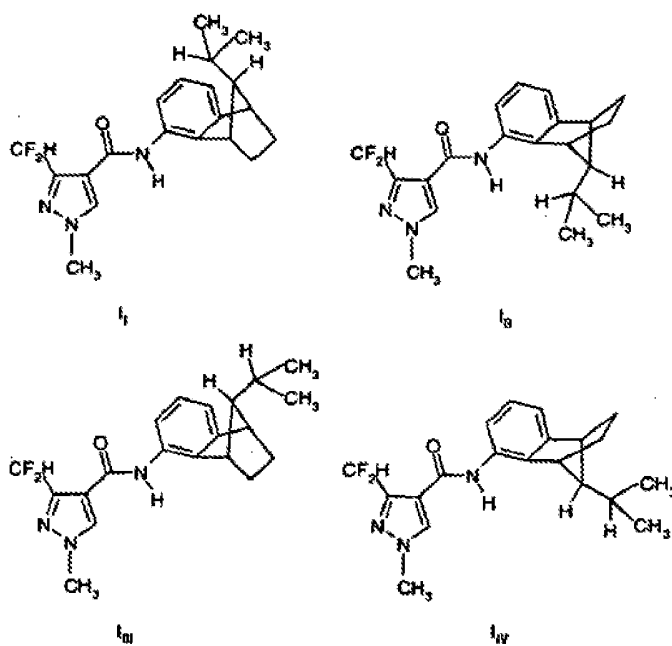
Para os propósitos da presente invenção, o halogéneo que aparece nas definições dos substituintes significa tipicamente cloro, bromo, iodo ou flúor.

Para os propósitos da presente invenção, cada um dos radicais alquilo ou acilo que aparecem nas definições dos substituintes, contém tipicamente de 1 a 10 átomos de carbono, preferencialmente de 1 a 7 átomos de carbono, mais preferencialmente, de 1 a 5 átomos de carbono, e podem ser lineares ou ramificados. Os radicais alquilo que aparecem nas definições dos substituintes são, por exemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo e os isómeros ramificados de pentilo e hexilo.

Para os propósitos desta invenção, cada um dos radicais alquenilo ou alquinilo que aparecem nas definições dos

substituintes contém tipicamente de 2 a 10 átomos de carbono, preferencialmente de 2 a 7 átomos de carbono, mais preferencialmente de 2 a 5 átomos de carbono, e podem ser lineares ou ramificados.

O composto de fórmula ácido 1,3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftaleno-5-yl)-amida, ocorre em 4 estereoisômeros diferentes, os quais são descritos como enantiômeros únicos de fórmulas I_I, I_{II}, I_{III} e I_{IV}:



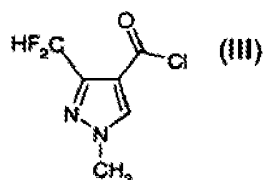
A invenção inclui todos estes estereoisômeros e misturas destes em qualquer proporção.

De acordo com a invenção, "ácido syn-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico(9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftaleno-5-yl)-amida racémico" ou "composto syn de fórmula (I) racémico" significa uma mistura racêmica dos compostos de fórmula I_I e I_{II}. De

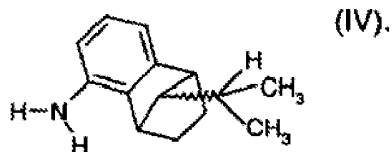
acordo com a invenção, "ácido anti-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico(9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftaleno-5-yl)-amida racémico" ou "composto anti de fórmula (I) racémico" significa uma mistura racêmica de compostos de fórmula I_{III} e I_{IV}.

Uma forma de realização preferida da presente invenção é representada pelas composições que compreendem como componente A) o composto syn de fórmula (I) racémico. Uma outra forma de realização preferida da presente invenção é representada pelas composições que compreendem como componente A) o composto anti de fórmula (I) racémico. Uma outra forma de realização preferida da presente invenção é representada pelas composições que compreendem como componente A) uma mistura dos compostos syn e anti de fórmula (I) racêmicos, numa proporção syn/anti de 1:1 a 100:1, por exemplo 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 20:1, 50:1 ou 100:1. É ainda dada preferência a proporções de 2:1 a 100:1, ainda mais preferido são proporções de 4:1 a 10:1.

O composto de fórmula I e os seus processos de fabrico são descritos na WO 04/35589. O composto de fórmula I pode ser preparado reagindo um cloreto de acila de fórmula III



com uma amina de fórmula IV



O cloreto de acila de fórmula III pode ser produzido usando ácido difluoroacético etil éster como material de partida, o qual se pode fazer reagir com ácido 4,4-difluoro-3-oxo-butírico etil éster, tal como descrito no exemplo H1:

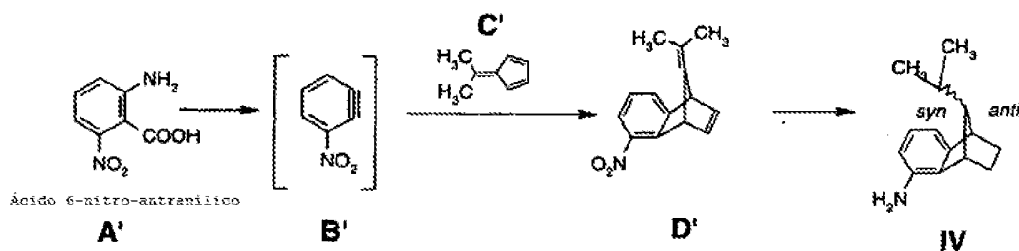
Exemplo H1: Ácido 4,4-difluoro-3-oxo-butírico etil éster

Uma solução de 12,4 g de ácido difluoroacético etil éster (0,1 mol) e 88,1 g de ácido acético etil éster (10 equivalentes) foi aquecida a 70°C. Uma solução de etilato de sódio (20% em etanol, 1,1 equivalentes) foi adicionada no espaço de 1 hora e a mistura foi agitada durante 4 horas a 70°C. A mistura de reacção foi acidificada com acetato etílico/solução de HCl e os precipitados foram removidos por filtração. O solvente foi removido por destilação e 17,2 g de ácido 4,4-difluoro-3-oxo-butírico etil éster foram obtidos (pureza: 78,2%; rendimento: 81,0%).

O ácido 4,4-difluoro-3-oxo-butírico etil éster obtido pode ser transformado em cloreto de acila de fórmula III, de acordo com o método descrito na US-5,093,347.

A amina de fórmula IV pode ser produzida de acordo com o esquema 1.

Esquema 1: Síntese de IV usando ácido 6-nitroantranílico



O 9-isopropilideno-5-nitro-benzonorbornadieno de fórmula **D'** pode ser sintetizado através da adição *Diels-Alder* de uma benzina **B'** gerada *in situ* [por exemplo partindo de ácido 6-nitroantranílico de fórmula (**A'**) por diazotação com *t*-butil nitrito, tal como descrito no exemplo H2].

O 6,6-dimetilfulveno de fórmula **C'** está disponível de acordo com M. Neuenschwander et al., *Helv. Chim. Acta*, 54, 1037 (1971), *ibid* 48, 955 (1965). R. D. Little et al., *J. Org. Chem.* 49, 1849 (1984), I. Erden et al., *J. Org. Chem.*, 60, 813 (1995) e S. Collind et al., *J. Org. Chem.*, 55, 3395 (1990).

A anilina de fórmula **IV** pode ser obtida através de uma reacção num único estágio a partir do composto de fórmula **D'**, através de hidrogenação exaustiva, tal como descrito nos exemplos H3 e H4.

Exemplo H2: 9-isopropilideno-5-nitro-benzonorbornadieno:

Uma mistura de ácido 6-nitroantranílico (110,4 g, 0,6 mol) e 6,6-dimetilfulveno (98,5 g, 1,5 eq.) em 700 mL de dimetoxietano foi adicionada gota a gota a uma solução de *t*-butil nitrito (96,3 g, 1,4 eq) em 2 Litros de 1,2-dimetoxietano sob atmosfera de N₂, a 72°C num espaço de 20 minutos. Uma formação de gás vigorosa começou imediatamente e a temperatura aumentou para 79°C. A formação de gás parou

ao fim de 30 min. Após 3 h à temperatura de refluxo, a mistura foi arrefecida à temperatura ambiente, evaporada e purificada num gel de sílica em hexanoetilacetato 95:5, resultando em 76,7 g de 9-isopropilideno-5-nitro-benzonorborenadieno, na forma de sólido amarelo (p.f. 94-95°C).

Exemplo 3: 9-isopropil-5-amino-benzonorboreneno: enriquecimento syn

35,9 g de 9-isopropilideno-5-nitro-benzonorborenadieno em 400 mL de tetrahydrofurano foram exaustivamente hidrogenados na presença de 25 g de Rh/C 5% durante mais de 160 h. Filtração e evaporação do solvente resultaram em 32,15 g de 9-isopropil-5-amino-benzonorboreneno na forma de um óleo (proporção syn/anti de 9:1; rendimento: 97,4% do teórico).

Exemplo 4: 9-isopropil-5-amino-benzonorboreneno: enriquecimento anti

41,41 g de 9-isopropilideno-5-nitro-benzonorborenadieno em 1 L de tetrahydrofurano foram exaustivamente hidrogenados durante quatro horas na presença de 22 g de Pd/C 5%, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Filtração e evaporação seguidas de purificação em gel de sílica em hexano:acetato etílico 7:1 resultaram em 29,91 g de 9-isopropil-5-amino-benzonorboreneno (proporção syn/anti de 3:7; rendimento: 81,5%) na forma de um óleo.

Os componentes (B) e componentes (C) são conhecidos. Nos casos em que os componentes (B) e componentes (C) estão incluídos em "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual -

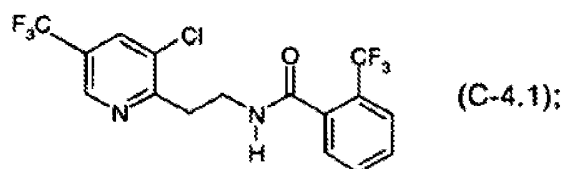
A World Compendium; 13ª Edição; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council], eles são aí descritos sob um número de entrada dado em parênteses curvos em cima do componente (B) ou componente (C) particular; por exemplo, o composto "clorotalonil" é descrito abaixo do número de entrada (142).

A maioria dos componentes (B) e componentes (C) são aqui referidos por um chamado "nome comum".

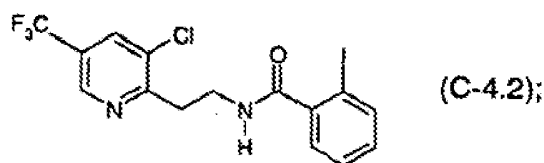
Os seguintes componentes (C) estão registados sob um CAS-Reg N°: C-1 (CAS 214706-53-3); orisastrobina (CAS 248593-16-0); aldimorfe (CAS 91315-15-0); composto C-2.1 (CAS 238410-11-2) e composto C-2.2 (CAS 366815-39-6).

O composto de fórmula C-2.1 é descrito na EP-0-936-213 e é também conhecido como enestrobina. O composto de fórmula C-3 é descrito na EP-0-860-438. O composto de fórmula C-1 é descrito na WO 98/46607. Os compostos de fórmula C-4 e os seus processos de fabrico a partir de compostos conhecidos e disponíveis comercialmente são descritos na WO 04/16088. Os compostos de fórmula C-4 preferidos são:

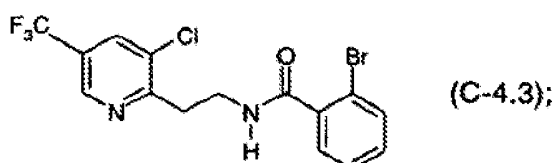
um composto de fórmula C-4.1



um composto de fórmula C-4.2

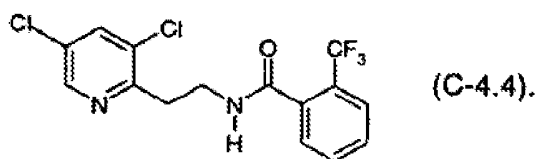


um composto de fórmula C-4.3



ou

um composto de fórmula C-4.4



Os compostos de fórmula C-4.1, C-4.2 e C-4.3 também são descritos na WO 04/16088. O composto de fórmula C-4.1 está registado sob o CAS-Reg N°: 658066-35-4 e é também conhecido como fluopiram. O composto de fórmula C-4.4 é descrito na WO 05/77179.

Numa forma de realização da invenção, o componente (B) é seleccionado de clorotalonil, um composto de fórmula C-1, epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um derivado de piridiletilbenzamida de fórmula C-4; e o componente (C) é seleccionado do grupo consistindo num fungicida triazolopirimidina, um fungicida azol, um fungicida

anilino-pirimidina, um fungicida estrobilurina, um fungicida morfolina e um fungicida benzamida.

Numa outra forma de realização da invenção, o componente (B) é seleccionado de clorotalonil, um composto de fórmula C-1, epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um derivado de piridiletilbenzamida de fórmula C-4; e o componente (C) é seleccionado do grupo consistindo num fungicida triazolopirimidina, um fungicida azol, um fungicida anilino-pirimidina, um fungicida estrobilurina, um fungicida morfolina e um fungicida benzamida.

Exemplos de compostos que podem ser utilizados como componente (C) são compostos seleccionados do seguinte grupo P:

Grupo P: compostos especialmente adequados para utilizar como componente (C) nas composições de acordo com a invenção:

o composto de fórmula C-1;

um fungicida azol seleccionado de azaconazol (40), bromuconazol (96), ciproconazol (207), difenoconazol (247), diniconazol (267), diniconazol-M (267), epoxiconazol (298), fenbuconazol (329), fluquinconazol (385), flusilazol (393), flutriafol (397), hexaconazol (435), imazalil (449), imibenconazol (457), ipconazol (468), metconazol (525), miclobutanil (564), oxpoconazol (607), pefurazoato (618), penconazol (619), procloraz (659), propiconazol (675), protioconazol (685),

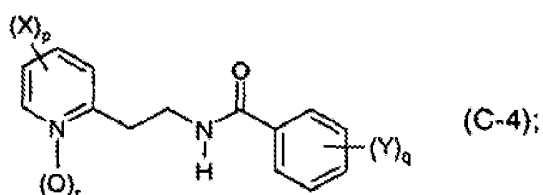
simeconazol (731), tebuconazol (761), tetraconazol (778), triadimefon (814), triadimenol (815), triflumizol (834), triticonazol (842), diclobutrazol (1068), etaconazol (1129), furconazol (1198), furconazol-cis (1199) e quinconazol (1378);

um fungicida anilino-pirimidina seleccionado de ciprodinil (208), mepanipirim (508) e pirimetanil (705);

um fungicida strobilurina seleccionado de azoxistrobina (47), dimoxistrobina (226), fluoxastrobina (382), cresoxim-metilo (485), metominostrobin (551), orisastrobina, picoxistrobina (647), piraclostrobina (690), trifloxistrobina (832), um composto de fórmula C-2.1 e um composto de fórmula C-2.2;

um fungicida morfolina seleccionado de aldimorfe, dodemorfe (288), fenpropimorfe (344), tridemorfe (830), fenpropidina (343), espiroamina (740), piperalina (648) e um composto de fórmula C-3;

um derivado de piridiletilbenzamida de fórmula C-4



em que

p é um número inteiro igual a 1, 2, 3, ou 4;

q é um número inteiro igual a 1, 2, 3, 4 ou 5;

r é um número inteiro igual a 0 ou 1;

cada substituinte X é escolhido independentemente dos outros, como sendo um halogéneo, alquilo, haloalcoxi ou haloalquilo;

cada substituinte Y é escolhido independentemente dos outros, como sendo halogéneo, alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, alcoxi, amino, fenoxi, alquiltio, dialquilamino, acilo, ciano, éster, hidroxil, aminoalquilo, benzilo, haloalcoxi, halosulfonil, halotioalquilo, alcoxialquenilo, alquilsulfonamida, nitro, alquilsulfonil, fenilsulfonil ou benzilsulfonil; e glifosato (419).

As seguintes composições são preferidas:

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) clorotalonil e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) glifosato e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-1 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto seleccionado do grupo consistindo em epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol e difenoconazol e (C) um composto seleccionado a partir do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) epoxiconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) penconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) protioconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) ciproconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) propiconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) tebuconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) metconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) ipconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) difenoconazol e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) ciprodinil e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) azoxistrobina e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-4 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-4.1 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-4.2 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-4.3 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Uma composição compreendendo (A) um composto de fórmula (I), (B) um composto de fórmula C-4.4 e (C) um composto seleccionado do grupo P.

Um exemplo de uma tal composição preferida é uma composição compreendendo (A) o composto de fórmula (I), (B) clorotalonil e (C) o primeiro composto seleccionado do grupo P, o qual é o composto de fórmula C-1.

Também preferidas são composições que compreendem como componente (B) clorotalonil e como componente (C) um fungicida azol, um fungicida anilino-pirimidina ou um fungicida morfolina. No âmbito da referida forma de realização, o componente (C) é um fungicida azol ou um fungicida anilino-piridina.

No âmbito da referida forma de realização, composições também preferidas compreendem como componente (C) ciproconazol, propiconazol, epoxiconazol, ipconazol, protioconazol ou difenoconazol.

No âmbito da referida forma de realização, composições também preferidas são:

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e epoxiconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e ipconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e protioconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e difenoconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e um composto de fórmula C-1.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e ciprodinil.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e azoxistrobina.

São também preferidas composições as quais compreendem como componente (B) um composto seleccionado do grupo consistindo de epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol e difenoconazol e como componente (C) um fungicida azol, um fungicida anilino-pirimidina ou um fungicida morfolina.

No âmbito da referida forma de realização, composições preferidas são:

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), propiconazol e ciproconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), propiconazol e ipconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I) propiconazol e um composto de fórmula C-1.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), propiconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), epoxiconazol e protioconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), epoxiconazol e ciprodinil.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), epoxiconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), epoxiconazol e um composto de fórmula C-1.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), epoxiconazol e ipconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), protioconazol e ciprodinil.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), protioconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), protioconazol e um composto de fórmula C-1.

Outras composições preferidas são:

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), um composto de fórmula C-1 e ciproconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), um composto de fórmula C-1 e tebuconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), um composto de fórmula C-1 e ciprodinil.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), um composto de fórmula C-1 e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), um composto de fórmula C-1 e ipconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), ciproconazol e difenoconazol.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), ciproconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), difenoconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), difenoconazol e fenpropidina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), tebuconazol e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), ciprodinil e um composto de fórmula C-4.1.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), ciprodinil e azoxistrobina.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), azoxistrobina e fenpropidina.

Outras composições preferidas, as quais compreendem como componente (B) um composto seleccionado do grupo consistindo em clorotalonil, glifosato, um composto de fórmula C-1, epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um composto de fórmula C-4.1 e como componente (C) trinexapace-etilo.

Outras composições preferidas, as quais compreendem como componente (B) um composto seleccionado do grupo consistindo em clorotalonil, glifosato, um composto de fórmula C-1, epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um composto de fórmula C-4.1 e como componente (C) acibenzolar-S-metilo. Exemplos de tais composições são:

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil e acibenzolar-S-metilo.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), ciprodinil e acibenzolar-S-metilo.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), difenoconazol e acibenzolar-S-metilo.

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), azoxistrobina e acibenzolar-S-metilo.

Neste documento, a expressão “composição” é válida para as várias misturas ou combinações de componente (A), componente (B) e componente (C), por exemplo numa forma única de “mistura pronta”, numa mistura de spray combinada composta a partir de formulações separadas dos componentes individuais do ingrediente activo, tais como no caso dos dois componentes serem misturados no momento da aplicação, e numa utilização combinada dos ingredientes activos individuais quando aplicados de uma forma sequencial, isto é, um após o outro num período de tempo razoavelmente pequeno, tal como algumas horas ou dias. A ordem de aplicação dos componentes (A), (B) e (C) não é essencial para a execução da presente invenção.

As composições de acordo com a invenção também podem compreender um ou mais pesticidas adicionais. Exemplos de tais composições de acordo com a invenção são:

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil, ciproconazol e propiconazol;

Uma composição compreendendo um composto de fórmula (I), clorotalonil, propiconazol, tebuconazol e fenpropidina.

As composições de acordo com a invenção são eficazes contra microorganismos prejudiciais, tais como fungos

fitopatogénicos e bactérias; preferencialmente, os microorganismos são fungos fitopatogénicos.

As combinações de ingrediente activo são eficazes especialmente contra fungos fitopatogénicos pertencendo às seguintes classes: Ascomycetes (por exemplo, *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); Basidiomycetes (por exemplo do género *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); Fungi imperfecti (também conhecidos como Deuteromycetes; por exemplo *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* e *Pseudocercospora*); Oomycetes (por exemplo, *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pseudoperonospora*, *Albugo*, *Bremia*, *Pythium*, *Pseudosclerospora*, *Plasmopara*).

De acordo com a invenção, “plantas úteis” compreendem tipicamente as seguintes espécies de plantas: vinha; cereais tais como trigo, cevada, centeio e aveia; beterraba, como por exemplo beterraba doce e beterraba forrageira; frutas como por exemplo pomos, frutos com caroço ou frutos macios como por exemplo maçãs, peras, ameixas, pêssegos, amêndoas, cerejas, morangos, framboesas ou amoras pretas; plantas leguminosas como por exemplo feijões, lentilhas, ervilhas ou soja; plantas oleosas como por exemplo colza, mostarda, papoila, oliveiras, girassóis, coco, plantas de mamona, grãos de cacau ou amendoins; plantas cucurbitáceas como por exemplo abóboras, pepinos ou melões; plantas de fibras como por exemplo algodão, linho, cânhamo ou juta; citrinos, como por exemplo laranjas, limões, toranjas ou tangerinas; vegetais, como por exemplo espinafres, alface, espargos, couves, cenouras, cebolas, tomates, batatas, cucurbitáceas ou pimentão; laureáceas,

como por exemplo abacate, canela ou cânfora; milho; tabaco; nozes; café; cana-de-açúcar; chá; vinhas; lúpulo; durião; bananas; plantas de borracha natural; relvado ou plantas ornamentais, como por exemplo flores, arbustos, árvores de folhas largas ou persistentes, como por exemplo coníferas. Esta lista não representa qualquer limitação.

O termo “plantas úteis” deve ser compreendido como incluindo também plantas úteis que se tornaram tolerantes a herbicidas tais como bromoxinil ou classes de herbicidas (tais como por exemplo, inibidores HPPD, inibidores ALS, por exemplo primisulfuron, prosulfuron e trifloxisulfuron, inibidores EPSPS (5-enol-piruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase), inibidores GS (glutamina sintetase) ou inibidores PPO (protoporfirinogen-oxidase), como resultado de métodos convencionais de reprodução ou engenharia genética. Um exemplo de uma cultura que foi tornada tolerante a imidazolinonas, por exemplo, imazox, através de métodos convencionais de reprodução (mutagénesse) é a colza de verão (Canola) Clearfield®. Exemplos de culturas que foram tornadas tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas através de métodos de engenharia genética incluem variedades de milho resistentes a glifosato e a glufosinato, disponíveis comercialmente sob os nomes de marca RoundupReady®, HerculexI® e LibertyLink®.

O termo “plantas úteis” deve ser compreendido como incluindo também plantas úteis, as quais foram transformadas através da utilização de técnicas de ADN recombinante de modo a que sejam capazes de sintetizar uma ou mais toxinas actuando selectivamente, tal como é conhecido de, por exemplo, bactérias produtoras de toxinas, especialmente as do género *Bacillus*.

O termo “plantas úteis” deve ser compreendido como incluindo também plantas úteis as quais foram transformadas pela utilização de tecnologia de ADN recombinante, de modo a que sejam capazes de sintetizar substâncias anti-patogénicas com uma actividade selectiva, tais como por exemplo as denominadas “proteínas relacionadas com patogénese” (PRPs, ver por exemplo EP-A-0 392 225). Exemplos de tais substâncias anti-patogénicas e plantas transgénicas capazes de sintetizar estas substâncias anti-patogénicas são conhecidos, por exemplo, das EP-A-0 392 225, WO 95/33818, e EP-A-0 353 191. Os métodos de produção destas plantas transgénicas são geralmente conhecidos do perito na especialidade e são descritos, por exemplo, nas publicações anteriormente mencionadas.

O termo “local” de uma planta útil tal como aqui utilizado destina-se a incluir o local onde as plantas úteis estão a crescer, onde os materiais de propagação das plantas úteis são semeados ou onde os materiais de propagação das plantas úteis vão ser colocados no solo. Um exemplo de um tal local é um campo, no qual plantas de uma cultura estão a crescer.

O termo “material de propagação de plantas” é entendido como significando partes generativas de uma planta, tais como sementes, as quais podem ser utilizadas para a multiplicação desta última, e material vegetativo, como por exemplo estacas ou tubérculos, por exemplo batatas. Podem ser mencionadas, por exemplo, sementes (em sentido estrito), raízes, frutas, tubérculos, bolbos, rizomas e partes de plantas. Plantas germinadas e plantas jovens que serão transplantadas após germinação ou após emergência do solo, podem ser mencionadas. Estas plantas jovens podem ser

protegidas antes de serem transplantadas por um tratamento total ou parcial por imersão. De preferência, “material de propagação de plantas” é entendido como sendo significado de sementes.

A composição da presente invenção pode também ser usada no campo da protecção de bens de armazenamento contra o ataque de fungos. De acordo com a presente invenção, o termo “bens de armazenamento” é entendido como significando substâncias naturais de origem vegetal e/ou animal, e as suas formas processadas, as quais foram colhidas do ciclo de vida natural e para as quais se deseja protecção a longo prazo. Bens de armazenamento de origem vegetal, como por exemplo plantas ou partes destas, por exemplo, hastes, folhas, tubérculos, sementes, frutos ou grãos, podem ser protegidos no estado fresco, após colheita, ou na forma processada, como por exemplo pré-seco, humedecido, triturado, moído, prensado ou torrado. Também incluído na definição de bens de armazenamento é madeira, quer na forma de madeira bruta, como por exemplo madeira para a construção, postes de alta tensão, ou na forma de artigos acabados, como por exemplo móveis ou objectos feitos de madeira. Bens de armazenamento de origem animal são couro, pele curtida, peles, pêlos e afins. As composições de acordo com a invenção podem prevenir efeitos desvantajosos tais como decomposição, descoloração ou bolor. De preferência, “bens de armazenamento” é entendido como significando substâncias naturais de origem vegetal e/ou as suas formas processadas, mais preferencialmente frutos e as suas formas processadas, tais como pomo, frutos de caroço, frutos macios e citrinos e as suas formas processadas. Numa outra forma de realização preferida da invenção, “bens de armazenamento” é entendido como significando madeira.

Assim, um aspecto adicional da presente invenção é um método para proteger bens de armazenamento, o qual compreende a aplicação de uma composição de acordo com a invenção aos bens de armazenamento.

As composições da presente invenção podem também ser usadas no campo da protecção de materiais técnicos contra o ataque de fungos. De acordo com a presente invenção, o termo "material técnico" inclui papel; tapetes; construções; sistemas de arrefecimento e de aquecimento; placas de parede; sistemas de ventilação e ar condicionado e afins; de preferência, "material técnico" é entendido como significando placas de parede. As composições de acordo com a presente invenção podem prevenir efeitos desvantajosos tais como decomposição, descoloração ou bolor.

As composições de acordo com a invenção são particularmente eficazes contra oídios, ferrugens, espécies causadoras de manchas nas folhas; alternariose e bolores; especialmente contra *Septoria*, *Puccinia*, *Erysiphe*, *Pyrenophora* e *Tapesia* em cereais; *Phakopsora* em soja; *Hemileia* em café; *Phragmidium* em rosas; *Alternaria* em batatas, tomates e cucurbitáceas; *Sclerotinia* em relvados, vegetais, girassol e colza; podridão negra, formigas de fogo, oídio, bolor cinzento e excoriose na vinha; *Botrytis cinerea* em frutos; espécies de *Monilinia* em frutos e espécies de *Penicillium* em frutos.

As composições de acordo com a invenção são além disso particularmente eficazes contra doenças com origem nas sementes e com origem no solo, tais como espécies de *Alternaria*, espécies de *Ascochyta*, *Botrytis cinerea*,

espécies de *Cercospora*, *Claviceps purpurea*, *Cochliobolus sativus*, espécies de *Colletotrichum*, espécies de *Epicoccum*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium solani*, *Fusarium subglutinans*, *Gäumannomyces graminis*, espécies de *Helminthosporium*, *Microdochium nivale*, espécies de *Phoma*, *Pyrenophora graminea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Rhizoctonia cerealis*, espécies de *Sclerotinia*, espécies de *Septoria*, *Sphacelotheca reiliana*, espécies de *Tilletia*, *Typhula incarnata*, *Urocystis occulta*, espécies de *Ustilago* ou espécies de *Verticillium*; em particular contra agentes patogénicos de cereais tais como trigo, cevada, centeio ou aveia; milho; arroz; algodão; soja; relva; beterraba doce; colza; batatas; culturas de leguminosas, como por exemplo ervilhas, lentilhas ou grão; e girassol.

As composições de acordo com a invenção são ainda particularmente eficazes contra doenças que aparecem após a colheita, tais como por exemplo *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum musae*, *Curvularia lunata*, *Fusarium semitectum*, *Geotrichum candidum*, *Monilinia fructicola*, *Monilinia fructigena*, *Monilinia laxa*, *Mucor piriformis*, *Penicillium italicum*, *Penicillium solitum*, *Penicilium digitatum* ou *Penicilium expansum*, em particular contra organismos patogénicos de frutos, tais como pomos, por exemplo maçãs e peras, frutos de caroço, como por exemplo pêssegos e ameixas, citrinos, melões, papaia, kiwi, manga, bagas, por exemplo, morangos, abacate, romãs e bananas, e nozes.

As composições de acordo com a invenção são particularmente úteis para o controlo das seguintes doenças, nas seguintes culturas:

Espécies de *Alternaria* em frutos e vegetais; espécies de *Ascochyta* em culturas de leguminosas; *Botrytis cinerea* em morangos, tomates, girassol, leguminosas, vegetais e uvas, como por exemplo *Botrytis cinerea* em uvas; *Cercospora arachidicola* em amendoins; *Cochliobolus sativus* em cereais; espécies de *Colletotrichum* em leguminosas; espécies de *Erysiphe* em cereais, tais como *Erysiphe graminis* em trigo e *Erysiphe graminis* em cevada; *Erysiphe cichoracearum* e *Sphaerotheca fuliginea* em cucurbitáceas; espécies de *Fusarium* em cereais e milho; *Gäumannomyces graminis* em cereais e relvados; espécies de *Helminthosporium* em milho, arroz e batatas, *Hemileia vastatrix* em café, espécies de *Microdochium* em trigo e centeio; *Mycosphaerella fijensis* em bananas; espécies de *Phakopsora* em soja, tais como *Phakopsora pachyrizi* em soja; espécies de *Puccinia* em cereais, culturas de folha larga e plantas perenes, tais como *Puccinia recondita* em trigo, *Puccinia striiformis* em trigo e *Puccinia recondita* em cevada; espécies de *Pseudocercospora* em cereais, tais como *Pseudocercospora herpotrichoides* em trigo; *Phragmidium mucronatum* em rosas; espécies de *Podosphaera* em frutos; espécies de *Pyrenophora* em cevada, tais como *Pyrenophora teres* em cevada; *Pyricularia oryzae* em arroz; *Ramularia collo-cygni* em cevada; espécies de *Rhizoctonia* em algodão, soja, cereais, milho, batatas, arroz e relvados, tais como *Rhizoctonia solani* em batatas, arroz, relva e algodão; *Rhynchosporium secalis* em cevada, *Rhynchosporium secalis* em centeio; espécies de *Sclerotinia* em relvados, alface, vegetais e colza, tais como *Sclerotinia sclerotiorum* em colza e *Sclerotinia homeocarpa* em relva; espécies de *Septoria* em cereais, soja e vegetais, tais como *Septoria tritici* em

trigo, *Septoria nodorum* em trigo e *Septoria glycines* em soja; *Sphacelotheca reiliana* em milho; espécies de *Tilletia* em cereais; *Uncinula necator*, *Guignardia bidwellii* e *Phomopsis viticola* em vinhas; *Urocystis occulta* em centeio; espécies de *Uromyces* em feijões; espécies de *Ustilago* em cereais e milho; espécies *Venturia* em frutos, tais como *Venturia inequalis* em maçã; espécies de *Monilinia* em frutos; espécies de *Penicillium* em citrinos e maçãs.

Em geral, a relação de peso do componente (A) para o componente (B), a relação de peso do componente (A) para o componente (C), e a relação de peso do componente (B) para o componente (C) é de 1000:1 a 1:1000.

Um exemplo não limitativo para estas relações de pesos é no caso de composto de fórmula (I): clorotalonil: azoxistrobina com a relação de pesos igual a 10:1:1. Neste exemplo, a relação de peso de composto de fórmula (I): clorotalonil (A:B) é 10:1, a relação de peso de composto de fórmula (I) : azoxistrobina (A:C) é 10:1 e a relação de peso de clorotalonil : azoxistrobina (B:C) é 1:1.

A relação de peso de componente (A) para componente (B), a relação de peso de componente (A) para componente (C), e a relação de peso de componente (B) para componente (C) é preferencialmente de 100:1 até 1:100. Mais preferencialmente, na referida forma de realização da invenção, a relação de peso de componente (A) para componente (B), a relação de peso de componente (A) para componente (C), e a relação de peso de componente (B) para componente (C) é de 20:1 até 1:20. Ainda mais preferencialmente, na referida forma de realização da

invenção, a relação de peso de componente (A) para componente (B), a relação de peso de componente (A) para componente (C), e a relação de peso de componente (B) para componente (C) é de 10:1 até 1:10.

Foi observado, surpreendentemente, que certas relações de peso de componente (A) para a combinação de componentes (B) e (C) resultam num aumento de actividade sinérgica. Por conseguinte, um aspecto adicional da invenção consiste em composições em que o componente (A), componente (B) e componente (C) estão presentes na composição em quantidades que produzem um efeito sinérgico. Esta actividade sinérgica resulta aparentemente do facto de a actividade fungicida da composição compreendendo o componente (A), o componente (B) e o componente (C), ser superior à soma das actividades fungicidas do componente (A) e dos componentes (B) e (C) combinados. Esta actividade sinérgica estende a gama de acção do componente (A), componente (B) e componente (C) de duas formas. Primeiro, as taxas de aplicação do componente (A), componente (B) e componente (C) são diminuídas enquanto a acção permanece igualmente boa, o que significa que a mistura de ingrediente activo ainda atinge um controlo elevado de fitopatógenos, mesmo quando os três componentes individuais se tornaram completamente ineficazes numa gama de taxas de aplicação tão baixa. Segundo, há um alargamento substancial do espectro de fitopatógenos que podem ser controlados.

Contudo, para além da acção sinérgica real no que diz respeito à actividade fungicida, as composições de acordo com a invenção também podem ter propriedades vantajosas surpreendentes. Exemplos de tais propriedades vantajosas que podem ser mencionadas são: maior degradabilidade

vantajosa; comportamento toxicológico e/ou ecotoxicológico melhorado; ou características melhoradas das plantas úteis, incluindo: emergência, rendimentos da cultura, sistemas de raízes mais desenvolvidos, aumento do número de rebentos, aumento do tamanho da planta, aumento do tamanho da folha, diminuição de folhas basais mortas, rebentos mais fortes, cor das folhas mais verde, menor necessidade de fertilizantes, necessidade de menos sementes, rebentos mais produtivos, floração precoce, maturação do grão precoce, menor colapso das folhas, aumento do crescimento de rebentos, aumento do vigor da planta, e germinação precoce.

Algumas composições de acordo com a invenção possuem uma acção sistémica e podem ser utilizadas como fungicidas de tratamento foliar, do solo e das sementes.

Com as composições de acordo com a invenção, é possível destruir ou inibir os microorganismos fitopatogénicos que ocorrem em plantas ou partes de plantas (fruto, rebento, folhas, caules, tubérculos, raízes) numa variedade de plantas úteis, e ao mesmo tempo, as partes das plantas que crescem mais tarde também estão protegidas do ataque por microorganismos fitopatogénicos.

As composições de acordo com a invenção podem ser aplicadas a microorganismos fitopatogénicos, a plantas úteis, ao local onde estas se encontram, ao material de propagação destas, a bens de armazenamento ou materiais técnicos ameaçados pelo ataque de microorganismos.

As composições de acordo com a invenção podem ser aplicadas antes ou depois da infecção das plantas úteis, material de propagação destas, bens de armazenamento ou materiais técnicos pelos microorganismos.

A quantidade de uma composição de acordo com a invenção a ser aplicada vai depender de vários factores, tais como os compostos utilizados; o alvo do tratamento, tal como por exemplo plantas, solo ou sementes; o tipo de tratamento, como por exemplo, por pulverização, polvilhação ou revestimento das sementes; o objectivo do tratamento, como por exemplo profilático ou terapêutico; o tipo de fungos a serem controlados ou a altura da aplicação.

Quando aplicados às plantas úteis, o componente (A) é tipicamente aplicado a uma taxa de 5 a 2000 g a.i./ha, particularmente de 10 a 1000 g a.i./ha, por exemplo 50, 75, 100 ou 200 g a.i./ha, tipicamente em associação com 1 a 5000 g a.i./ha, em particular 2 a 2000 g a.i./ha, por exemplo 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g a.i./ha de componente (B) e tipicamente em associação com 1 a 2000 g a.i./ha, particularmente 1 a 5000 g a.i./ha, particularmente 2 a 2000 g a.i./ha, por exemplo 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g a.i./ha de componente (C).

Na prática agrícola, as taxas de aplicação das composições de acordo com a invenção dependem do tipo de efeito desejado, e tipicamente variam entre 7 e 12000 g da composição total por hectare, mais preferencialmente de 20 a 4000 g da composição total por hectare, mais preferencialmente de 50 a 2000 g da composição total por hectare.

Quando as composições de acordo com a invenção são utilizadas para tratar sementes, são geralmente suficientes taxas de 0,5 a 100 g de componente (A) por 100 Kg de semente, preferencialmente de 2,5 a 40 g por 100 Kg de

semente, mais preferencialmente de 5 a 10 g por 100 Kg de semente, e 0,01 a 200 g de componente (B) por 100 Kg de semente, preferencialmente de 0,1 a 50 g por 100 Kg de semente, mais preferencialmente de 1 a 20 g por 100 Kg de semente, e 0,01 a 200 g de componente (C) por 100 Kg de semente, preferencialmente de 0,1 a 50 g por 100 Kg de semente, mais preferencialmente de 1 a 20 g por 100 Kg de semente.

As composições da invenção podem ser utilizadas numa qualquer forma convencional, por exemplo na forma de embalagem dupla, um pó para o tratamento a seco de sementes (DS), uma emulsão para o tratamento de sementes (ES), um concentrado fluído para o tratamento de sementes (FS), uma solução para o tratamento de sementes (LS), um pó dispersável em água para o tratamento de sementes (WS), uma suspensão de cápsulas para o tratamento de sementes (CF), um gel para o tratamento de sementes (GF), um concentrado de emulsão (EC), um concentrado de suspensão (SC), uma suspo-emulsão (SE), uma suspensão de cápsulas (CS), um grânulo dispersável em água (WG), um grânulo emulsionável (EG), uma emulsão, água em óleo (EO), uma emulsão, óleo em água (EW), uma micro-emulsão (ME), uma dispersão de óleo (OD), um fluído miscível em óleo (OF), um líquido miscível em óleo (OL), um concentrado solúvel (SL), uma suspensão de volume ultra baixo (SU), um líquido de volume ultra baixo (UL), um concentrado técnico (TK), um concentrado dispersável (DC), um pó molhável (WP) ou qualquer formulação que seja tecnicamente possível em combinação com adjuvantes aceitáveis para uso agrícola.

Estas composições podem ser produzidas de uma forma convencional, por exemplo, misturando os ingredientes

activos com pelo menos uma formulação inerte adjuvante apropriada (por exemplo diluentes, solventes, agentes de enchimento e opcionalmente outros ingredientes de formulação, tais como surfactantes, biocidas, anti-congelantes, endurecedores, espessantes e compostos que fornecem efeitos adjuvantes). Formulações de libertação lenta convencionais também podem ser empregues quando se pretende uma eficácia de longa duração. Formulações particulares a serem aplicadas em formas de spray, tais como concentrados dispersáveis em água (por exemplo, EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO e afins), pós e grânulos molháveis, podem conter surfactantes tais como agentes molhantes e dispersantes e outros compostos que fornecem efeitos adjuvantes, por exemplo, o produto de condensação de formaldeído com sulfonato de naftaleno, um alquilarilsulfonato, um sulfonato de lignina, um sulfonato de ácido gordo, um alquilfenol etoxilado e um álcool gordo etoxilado.

As composições de acordo com a invenção também podem compreender pesticidas adicionais, tais como por exemplo fungicidas, insecticidas ou herbicidas.

Uma formulação de revestimento de sementes é aplicada às sementes numa forma conhecida per se, empregando as composições de acordo com a invenção e um diluente, numa forma de formulação de revestimento de sementes adequada, por exemplo, na forma de suspensão aquosa ou de um pó seco, com boa aderência às sementes. Tais formulações de revestimento de sementes são conhecidas do estado da técnica. As formulações de revestimento de sementes podem conter os ingredientes activos individuais ou a combinação de ingredientes activos numa forma encapsulada, por

exemplo, como cápsulas ou microcápsulas de libertação lenta.

Em geral, as formulações incluem de 0,01 a 90% em peso de agente activo, de 0 a 20% de surfactante aceitável para uso agrícola e 10 a 99,99% de formulações sólidas ou líquidas inertes e adjuvante(s), o agente activo consistindo em, pelo menos, componente (A) juntamente com componente (B) juntamente com componente (C), e opcionalmente outros agentes activos, particularmente microbiocidas ou conservantes ou afins. Formas concentradas de composições geralmente contêm entre cerca de 2 e 80%, preferencialmente entre cerca de 5 e 70% em peso de agente activo. As formas de aplicação da formulação podem conter, por exemplo, de 0,01 a 20% em peso, preferencialmente de 0,01 a 5% em peso do agente activo. Produtos comerciais são formulados preferencialmente como concentrados, mas o utilizador final vai empregar normalmente formulações diluídas.

Os Exemplos que se seguem servem para ilustrar a invenção, "ingrediente activo" significa uma mistura de componente (A), componente (B) e componente (C), numa proporção de mistura específica.

Exemplos de Formulação

Pós molháveis	a)	b)
Ingrediente activo [A]:B):C)=1:3:3(a),1:1:1(b)]	25%	75%
Lignosulfonato de sódio	5%	—
Lauril sulfato de sódio	3%	5%
Diisobutilnaftalenosulfonato de sódio (7-8 mol de óxido de etileno)	—	10%
Ácido silícico altamente disperso	5%	10%
Caulino	62%	—

O ingrediente activo é muito bem misturado com os outros componentes da formulação e a mistura é bem moída num moinho adequado, proporcionando pós molháveis que podem ser diluídos com água para originar suspensões com a concentração desejada.

<u>Pós para tratamento de sementes a seco</u>	a)	b)
Ingrediente activo [A):B):C)=1:3:3(a),1:1:1(b)]	25%	75%
Óleo mineral leve	5%	5%
Ácido silícico altamente disperso	5%	–
Caulino	65%	–
Talco	–	20%

O ingrediente activo é muito bem misturado com os outros componentes da formulação e a mistura é muito bem moída num moinho adequado, proporcionando pós que podem ser usados directamente para o tratamento de sementes.

Concentrado emulsionável

Ingrediente activo (A):B):C)=1:6:6)	10%
Octilfenol polietilenoglicol éter (4-5 mol de óxido de etileno)	3%
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	3%
Poliglicol éter de óleo de mamona (35 mol de óxido de etileno)	4%
Ciclohexanona	30%
Mistura de xileno	50%

Emulsões de qualquer diluição necessária, que podem ser utilizadas na protecção de plantas, podem ser obtidas deste concentrado por diluição com água.

<u>Pós polvilháveis</u>	a)	b)
Ingrediente activo [A]:B):C)=1:6:6(a),1:10:10(b)]	5%	6%
Talco	95%	-
Caulino	-	94%

Pós prontos para usar são obtidos pela mistura do ingrediente activo com os veículos e pela moagem num moinho adequado. Estes pós também podem ser usados para revestimentos secos de sementes.

<u>Grânulos extrudados</u>	% peso/peso
Ingrediente activo (A):B):C)=2:1:1)	15%
Lignosulfonato de sódio	2%
Alquilnaftalenosulfonato de sódio	1%
Caulino	82%

O ingrediente activo é misturado e moído com os outros componentes da formulação, e a mistura é humedecida com água. A mistura é extrudida e depois seca numa corrente de ar.

<u>Concentrado de suspensão</u>	
Ingrediente activo (A):B):C)=1:8:8)	40%
Propilenoglicol	10%
Nonilfenolpolietilenoglicol éter (15 mol de óxido de etileno)	6%
Lignosulfonato de sódio	10%
Carboximetilcelulose	1%
Óleo de silicone (na forma de emulsão em água a 75%)	1%
Água	32%

O ingrediente activo finamente moído é bem misturado com os outros componentes da formulação, originando um concentrado

de suspensão o qual pode ser diluído em água a uma qualquer taxa desejada. Usando estas diluições, as plantas vivas assim como material de propagação de plantas podem ser tratados e protegidos contra infestação por microorganismos, através de pulverização, vazamento ou imersão.

Concentrado fluído para tratamento de sementes

Ingrediente activo (A):B):C)=1:8:8)	40%
Propilenoglicol	5%
Copolímero de butanol PO/EO	2%
Triestirenofenol etoxilato (com 10-20 moles de EO)	2%
1,2-benzisotiazolina-3-ona	0,5%
Monoazo-pigmento de sal de cálcio	5%
Óleo de silicone (na forma de emulsão em água a 75%)	0,2%
Água	45,3%

O ingrediente activo finamente moído é bem misturado com os outros componentes da formulação, originando um concentrado de suspensão, o qual pode ser adicionalmente diluído em água, para ser aplicado às sementes. Usando estas diluições, o material de propagação pode ser tratado e protegido contra a infestação por microorganismos, através de pulverização, vazamento ou imersão.

Suspensão de cápsulas de libertação lenta

28 partes de uma combinação do composto de fórmula (I), um composto de componente (B) e um composto de componente (C), ou de cada um destes componentes separadamente, são misturadas com 2 partes de um solvente aromático e 7 partes de diisocianato de tolueno/mistura de polimetileno-polifenilisocianato (8:1). Esta mistura é emulsionada numa

mistura de 1,2 partes de polivinilálcool, 0,05 partes de um desespumante e 51,6 partes de água até que o tamanho de partícula desejado seja atingido. Para esta emulsão, uma mistura de 2,8 partes de 1,6-diaminohexano em 5,3 partes de água é adicionada. A mistura é agitada até que a reacção de polimerização se complete. A suspensão de cápsulas obtida é estabilizada por intermédio da adição de 0,25 partes de um espessante e 3 partes de um agente dispersor. A formulação da suspensão de cápsulas contém 28% dos ingredientes activos. O diâmetro médio de cápsula é de 8-15 microns. A formulação resultante é aplicada a sementes na forma de suspensão aquosa num aparelho adequado para este propósito.

Exemplos Biológicos

Em comparação com uma mistura de ingredientes activos de dois componentes, tal como por exemplo (B+C), a acção esperada E (acção aditiva), para uma dada combinação de ingrediente activo de três componentes (A+B+C), pode ser calculada como se segue (COLBY, S. R., "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination", Weeds, Vol. 15, pág. 20-22; 1967):

ppm = miligramas de ingrediente activo (= a.i.) por litro de mistura de spray

X_{BC} = % de acção por uma mistura (B+C), por exemplo, usando p ppm de ingrediente activo.

Z = % de acção pelo ingrediente activo A), usando r ppm de ingrediente activo.

$$E = X_{BC} + [Z(100-X)/100]$$

Assim, se a acção observada para uma dada combinação dos três ingredientes activos (A+B+C) for superior à acção esperada a partir da fórmula Colby, então estamos na presença de sinergismo.

Se a acção realmente observada (O) é superior à acção esperada E, então a acção da combinação é super-aditiva, isto é, existe um efeito sinergístico. Em termos matemáticos, sinergismo corresponde a um valor positivo para a diferença entre (O-E). No caso de uma adição complementar pura das actividades (actividade esperada), a referida diferença (O-E) é igual a zero. Um valor negativo para a referida diferença (O-E) indica uma perda de actividade em comparação com a actividade esperada.

Nos exemplos seguintes, um composto específico de fórmula (I) foi usado. O referido composto de fórmula I) era uma mistura de composto racémicos de fórmula (I) syn e anti, numa proporção syn/anti de 9:1.

Exemplo B-1: Acção contra Botrytis cinérea

Conídios do fungo armazenado por criopreservação são directamente misturados em meio de cultura (PDB meio de batata e dextrose). Após colocar uma solução (DMSO) dos compostos a testar numa placa de ensaio (formato de 96 poços), o meio contendo os esporos do fungo é adicionado. As placas de teste são incubadas a 24°C e a inibição do crescimento é determinada fotometricamente após 48-72 horas. As interacções fungicidas nas combinações são calculadas de acordo com o método COLBY.

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Clorotalonil + Azoxistrobina em ppm	Controlo esperado em (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,22	–	–	74
–	0,22 + 0,22	–	0
0,22	0,22 + 0,22	74	85

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Azoxistrobina + Fenpropidina em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,02	–	–	17
0,07	–	–	61
0,22	–	–	74
0,67	–	–	79
–	0,02 + 0,02	–	0
–	0,07 + 0,07	–	0
–	0,22 + 0,22	–	0
–	0,67 + 0,67	–	32
0,02	0,02 + 0,02	17	23
0,07	0,07 + 0,07	62	68
0,22	0,22 + 0,22	74	84
0,67	0,67 + 0,67	86	94

Exemplo B-2: Acção contra *Pyricularia oryzae*

Conídios do fungo armazenado por criopreservação são directamente misturados em meio de cultura (PDB meio de batata e dextrose). Após colocar uma solução (DMSO) dos compostos a testar numa placa de ensaio (formato de 96 poços), o meio contendo os esporos do fungo é adicionado.

As placas de teste são incubadas a 24°C e a inibição do crescimento é determinada fotometricamente após 72 horas. As interacções fungicidas nas combinações são calculadas de acordo com o método COLBY.

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Clorotalonil + Azoxistrobina em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,02	–	–	35
–	0,02 + 0,02	–	78
0,02	0,02 + 0,02	86	94

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Difenoconazol + Azoxistrobina em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,02	–	–	35
–	0,02 + 0,02	–	79
0,02	0,02 + 0,02	86	92

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Difenoconazol + Fenpropidina em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,02	–	–	35
–	0,02 + 0,02	–	0
0,02	0,02 + 0,02	35	41

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Azoxistrobina + Fenpropidina em ppm	Controlo esperado em % ($\%C_{exp}$)	Controlo observado em % ($\%C_{obs}$)
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,01	–	–	11
–	0,01 + 0,01	–	16
0,01	0,01 + 0,01	26	33

Exemplo B-3: Acção contra Alternaria solani (alternariose)

Conídios – recolhidos de uma colónia acabada de crescer – do fungo, são directamente misturados no meio de cultura (PDB meio de batata e dextrose). Após colocar uma solução (DMSO) dos compostos a testar numa placa de ensaio (formato de 96 poços), o meio contendo os esporos do fungo é adicionado. As placas de teste são incubadas a 24°C e a inibição do crescimento é determinada fotometricamente após 48 horas. As interacções fungicidas nas combinações são calculadas de acordo com o método COLBY.

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Clorotalonil + Azoxistrobina em ppm	Controlo esperado em % ($\%C_{exp}$)	Controlo observado em % ($\%C_{obs}$)
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,02	–	–	46
–	0,02 + 0,02	–	28
0,02	0,02 + 0,02	61	67

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm de Cpd C-1	+ Protioconazol em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,004	–	–	1
0,008	–	–	5
–	0,004 + 0,004	–	0
–	0,008 + 0,008	–	1
0,004	0,004 + 0,004	1	15
0,008	0,008 + 0,008	5	10

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Cpd + C-1 Azoxistrobina em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,016	–	–	9
0,031	–	–	29
–	0,016 + 0,016	–	14
–	0,031 + 0,031	–	33
0,016	0,016 + 0,016	22	23
0,031	0,031 + 0,031	53	65

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Protioconazol + Ciprodinil em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,004	–	–	2
0,008	–	–	2
0,016	–	–	12
–	0,004 + 0,004	–	0
–	0,008 + 0,008	–	0

–	0,016 + 0,016	–	0
0,004	0,004 + 0,004	2	7
0,008	0,008 + 0,008	2	13
0,016	0,016 + 0,016	12	19

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Ciprodinil + Cpd C-4.1 em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,008	–	–	2
0,016	–	–	3
0,031	–	–	9
–	0,008 + 0,008	–	0
–	0,016 + 0,016	–	0
–	0,031 + 0,031	–	5
0,008	0,008 + 0,008	2	10
0,016	0,016 + 0,016	3	17
0,031	0,031 + 0,031	13	33

Exemplo B-4: Acção contra Pyrenophora teres (Helmintosporiose)

Conídios do fungo armazenado por criopreservação são directamente misturados em meio de cultura (PDB meio de batata e dextrose). Após colocar uma solução (DMSO) dos compostos a testar numa placa de ensaio (formato de 96 poços), o meio contendo os esporos do fungo é adicionado. As placas de teste são incubadas a 24°C e a inibição do crescimento é determinada fotometricamente após 48 horas. As interacções fungicidas nas combinações são calculadas de acordo com o método COLBY.

Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Clorotalonil + Protioconazol em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
[mg/L]	[mg/L]	esperado	observado
0,5	–	–	70
1	–	–	79
–	0,5 + 0,5	–	32
–	1 + 1	–	40
0,5	0,5 + 0,5	80	87
1	1 + 1	87	92

Exemplo B-5: Acção contra *Pythium ultimum* (murchidão e morte de plântulas)

Fragmentos miceliais do fungo, preparados a partir de uma cultura líquida fresca, são directamente misturados em meio de cultura PDB meio de batata e dextrose). Após colocar uma solução (DMSO) dos compostos a testar numa placa de ensaio (formato de 96 poços), o meio contendo os esporos do fungo é adicionado. As placas de teste são incubadas a 24°C e a inibição do crescimento é determinada fotometricamente após 48 horas. As interacções fungicidas nas combinações são calculadas de acordo com o método COLBY.

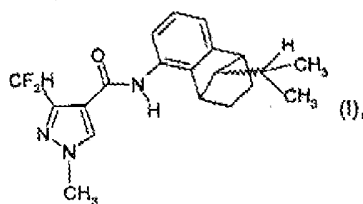
Dosagem em mg de ingrediente activo / litro de meio final			
Cpd I em ppm	Ciproconazol + Difenconazol em ppm	Controlo esperado em % (%C _{exp})	Controlo observado em % (%C _{obs})
0,67	–	–	0
–	0,67 + 0,67	–	0
0,67	0,67 + 0,67	0	12

Lisboa 11 de Junho de 2010

REIVINDICAÇÕES

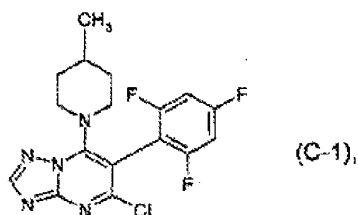
1. Uma composição adequada para o controlo de doenças provocadas por fitopatógenos compreendendo, numa quantidade produzindo um efeito sinérgico,

(A) um composto de fórmula I

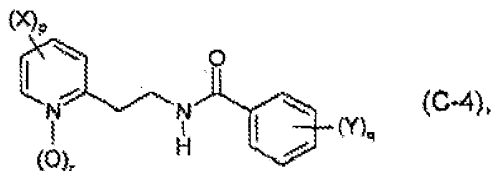


ou um tautómero de um tal composto;

(B) um composto seleccionado do grupo consistindo em clorotalonil, glifosato, um composto de fórmula C-1



epoxiconazol, prothioconazol, ciproconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um derivado de piridiletilbenzamida de fórmula C-4



em que

p é um número inteiro igual a 1, 2, 3 ou 4;

q é um número inteiro igual a 1, 2, 3, 4 ou 5;

r é um número inteiro igual a 0 ou 1;
 cada substituinte X é escolhido independentemente dos outros, como sendo um halogéneo, alquilo, haloalcoxi ou haloalquilo;
 cada substituinte Y é escolhido independentemente dos outros, como sendo um halogéneo, alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, alcoxi, amino, fenoxi, alquiltio, dialquilamino, acilo, ciano, éster, hidroxí, aminoalquilo, benzilo, haloalcoxi, halosulfonil, halotioalquilo, alcoxialquenilo, alquilsulfonamida, nitro, alquilsulfonil, fenilsulfonil ou benzilsulfonil; e

(C) um composto seleccionado do grupo consistindo num fungicida triazolpirimidina, um fungicida azol, um fungicida anilino-pirimidina, um fungicida estrobilurina, um fungicida morfolina, um fungicida benzamida, glifosato, trinixapace-etilo e acibenzolar-S-metilo; em que (B) e (C) são compostos diferentes.

2. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é um composto seleccionado do grupo consistindo em clorotalonil, glifosato, um composto de fórmula C-1, epoxiconazol, prothioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol, difenoconazol, ciprodinil, azoxistrobina e um derivado de piridiletilbenzamida de fórmula C-4, e em que o componente (C) é um composto seleccionado do grupo consistindo num fungicida triazolpirimidina, um fungicida azol, um fungicida anilino-pirimidina, um fungicida estrobilurina, um fungicida morfolina, um fungicida benzamida e glifosato.

3. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é clorotalonil.
4. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é um composto seleccionado do grupo consistindo em epoxiconazol, protioconazol, ciproconazol, propiconazol, tebuconazol, metconazol, ipconazol e difenoconazol.
5. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é epoxiconazol.
6. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é ciproconazol.
7. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é propiconazol.
8. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é ipconazol.
9. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente (B) é difenoconazol.
10. Uma composição de acordo com a reivindicação 3, em que o componente (C) é um fungicida azol.
11. Uma composição de acordo com a reivindicação 3, em que o componente (C) é azoxistrobina.
12. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que a relação de peso de (A) para (B), a relação de peso de

(A) para (C) e a relação de peso de (B) para (C) é de 1000:1 até 1:1000.

- 13.** Um método de controlo de doenças em plantas úteis ou no material de propagação das mesmas, causadas por agentes fitopatogénicos, o qual compreende a aplicação, às plantas úteis, o local onde estas se encontram ou o material de propagação das mesmas, de uma composição de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa 11 de Junho de 2010