



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720402-7 A2



(22) Data de Depósito: 07/12/2007
(43) Data da Publicação: 21/01/2014
(RPI 2246)

(51) Int.Cl.:
A01N 57/12
A01N 43/653
A01N 43/40
A01P 3/00

(54) Título: PROMOTORES DE PENETRAÇÃO PARA FUNGICIDAS **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2006 EP 06 026143.5

(73) Titular(es): Bayer Cropscience AG

(72) Inventor(es): Peter Baur, Rainer Süssmann, Ronald Vermeer

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007010645 de 07/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/074408de 26/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROMOTORES DE PENETRAÇÃO PARA FUNGICIDAS"**.

Descrição

5 A presente invenção refere-se ao campo da proteção química de plantas, particularmente ao uso de um composto especial como promotor de penetração para substâncias ativas agroquímicas do grupo dos fungicidas bem como a composições de proteção às plantas contendo esse composto. No composto trata-se de tributóxi-etilfosfato (CAS regno: 78-51-3; a seguir denominado TBEP).

10 A promoção da penetração de fungicidas em plantas é efetuada por "promotores de penetração". Sob o termo promotor de penetração são entendidos compostos que promovem a absorção de fungicidas pela cutícula de uma planta, isto é, aceleram a velocidade de absorção e/ou aumentam a quantidade absorvida da substância ativa na planta, com isto os fungicidas
15 podem ser ativos antes e após a infestação das plantas pelos organismos nocivos.

Substâncias que aumentam a penetração de fungicidas pela cutícula das plantas são substâncias auxiliares valiosas na proteção química de plantas. Diferentes classes de substâncias já são conhecidas como pro-
20 motores de penetração (veja, por exemplo, WO 2005/104844 A). DE 3513889 A1 trata promotores de penetração de modo geral como "ativadores" para biocidas e na EP 579052 A2 são descritos como promotores de penetração compostos dos grupos dos alquilfosfatos, como tributílfosfato e tripropílfosfato. Apesar disso, sob diferentes pontos de vista, ainda há ne-
25 cessidade de outros compostos com propriedades mais vantajosas.

É, pois, tarefa da invenção, prover outras substâncias vantajosas com propriedades promotoras de penetração para substâncias ativas agroquímicas.

Verificou-se agora, surpreendentemente, que o solvente TBEP
30 ao contrário de muitos outros solventes, em determinadas quantidades de emprego e determinadas proporções de mistura, é apropriado para aumentar a penetração de fungicidas pela cutícula de plantas e com isto aumentar

o efeito biológico de composições de proteção às plantas.

TBEP já é conhecido como solvente em quantidades de emprego correspondentemente elevadas na proteção de plantas, como em herbicidas (veja por exemplo WO 01/47356 A1, EP 1251736 B1, WO 00/56146 A1, EP 1164842 B1) e inseticidas (veja por exemplo JP 08291004 A, US 5674517 A). A partir de GB 2022070 A, TBEP é conhecido para desfolhar, sendo adicionado às substâncias ativas herbicidas nas proporções (TBEP:substância ativa) de 2:1 até 4:1. No campo dos fungicidas, o uso de TBEP como promotor de penetração parece ainda ser desconhecido. Embora também seja divulgada em WO 01/47356 A1 e WO 00/56146 A1 a combinação isolada do fungicida procloraz com TBEP, a solução da tarefa da invenção, no entanto, é prover concentrados em emulsão físico-quimicamente estáveis. Ambas as publicações não dão qualquer referência sobre empregar TBEP como promotor de penetração.

Objeto da invenção é, pois, uma composição de proteção às plantas, contendo os componentes

(A) uma ou mais substâncias ativas do grupo dos fungicidas, com exceção do fungicida procloraz,

(B) tributoxietilfosfato (TBEP),

(C) eventualmente um ou mais emulsificadores, de preferência do grupo dos emulsificadores iônicos e não-iônicos e suas misturas com valores HLB de 10 até 17, e

(D) eventualmente uma ou mais outras substâncias auxiliares e aditivos.

Outro objeto da invenção é o uso dos componentes da composição de proteção às plantas aqui descrita, que é aplicada sobre plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

Objeto da invenção é também um processo para promover a penetração, sendo que os componentes

(A) uma ou mais substâncias ativas do grupo dos fungicidas,

(B) tributoxietilfosfato (TBEP) e

(C) eventualmente um ou mais emulsificadores, de preferência

do grupo dos emulsificadores iônicos e não-iônicos e suas misturas com valores HLB de 10 até 17, são aplicados simultaneamente ou sequencialmente sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

5 Igualmente objeto da invenção é o uso do processo aqui descrito, sendo que os componentes são simultaneamente ou sequencialmente aplicados sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

10 Uma vez que o mecanismo de ação de TBEP como promotor de penetração basicamente é independente do tipo de substância ativa agroquímica empregada, são consideradas todas as substâncias ativas do grupo dos fungicidas - cuja atividade biológica contra fungos e micro-organismos no sentido mais amplo, a seguir denominados organismos nocivos - pode ser aumentada por meio de maior penetração em uma planta de cultura.

15 De preferência, são mencionadas substâncias ativas do grupo dos fungicidas, abrangendo também bactericidas, bem como nutrientes vegetais que dispõem de propriedades sistêmicas, bem como agentes de contato apropriados como componentes de combinação. A seguir, o termo fungicidas abrange tanto fungicidas como também bactericidas e viricidas, desde que não seja evidenciado de modo diferente no contexto.

20 Além disso, dentre os grupos mencionados acima são preferidas substâncias ativas sistêmicas, isto é, aquelas que são absorvidas pelas plantas através das folhas ou das raízes e são distribuídas pela seiva, pelo sistema de transporte ou planta. Particularmente preferidas são aquelas substâncias ativas que apresentam um valor Log P de ≤ 4 (determinado de acordo com EEC Directive 79/831 anexo V. A8 por HPLC, método gradiente, acetonitrila/ ácido fosfórico aquoso 0,1%), particularmente aquelas com valor Log P de ≤ 4 e $\geq 0,1$.

25 Exemplos para substâncias ativas isoladas do grupo dos fungicidas abrangendo também bactericidas e/ou viricidas são:

30 Inibidores da síntese do ácido nucleico, particularmente:
benalaxil, benalaxil-M, bupirimato, quiralexil, clozilacon, dimetiri-

- mol, etirimol, furalaxil, himexazol, metalaxil, metalaxil-M, ofurace, oxadixila, ácido oxolínico
- inibidores da mitose e da divisão celular, particularmente
benomila, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicurona,
- 5 tiabendazol, tiofanato-metila, zoxamida
- inibidores da cadeia respiratória - complexo I, particularmente
diflumetorim
- inibidores da cadeia respiratória - complexo II, particularmente
boscalida, carboxin, fenfuram, flutolanil, furametpir, mepronil,
- 10 oxicarboxin, pentiopirad, tifulzamida
- inibidores da cadeia respiratória - complexo III, particularmente
azoxistrobin, ciazofamid, dimoxistrobin, enestrobin, famoxadona,
fenamidona, fluoxastrobin, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobin,
piraclostrobin, picoxistrobin, trifloxistrobin
- 15 desacopladores, particularmente
dinocap, fluazinam
- inibidores da produção de ATP, particularmente
acetato de fentina, cloreto de fentina, hidróxido de fentina, siltio-
fam
- 20 inibidores da biossíntese do aminoácido e da proteína, particu-
larmente
- andoprim, blasticidin-S, ciprodinil, casugamicina, hidrato de hi-
drocloreto de casugamicina, mepanipirim, pirimetanila
- inibidores da transdução do sinal, particularmente
- 25 fempiclonil, fludioxonil, quinoxifen
- inibidores da síntese do lipídio e das membranas, particularmen-
te
- clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolin ampropilfos, po-
tássio-ampropilfos, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotiolan, pirazofos
- 30 tolclófos-metila, bifenila
- iodocarb, propamocarb, hidrocloreto de propamocarb,
inibidores da biossíntese do ergosterol, particularmente

- fenexamida,
- 5 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalila, sulfato de imazalila, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforin, perfurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,
- 10 aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf,
- fenpropidina, spiroxamina,
- naftifina, piributicarb, terbinafina
- 15 inibidores da síntese da parede celular, particularmente bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A
- inibidores da biossíntese da melanina
- capropamid, diclocimet, fenoxanil, ftalida, piroquilon, triciclazol
- 20 indutores de resistência, particularmente acibenzolar-S-metila, probenazol, tiadinila
- compostos com atividade múltipla, particularmente
- 25 captafol, captan, clorotalonil, sais de cobre tais como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre e misturas bordeaux, diclofluanida, ditianona, dodina, base livre de dodina, ferbam, folpet, fluorfolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancoper, mancozeb, maneb, metiram, metiram zinco, propineb, enxofre e preparados de enxofre contendo polissulfeto de cálcio, tiram, tolilfluanida, zineb, ziram
- 30 Fungicidas com mecanismos desconhecidos, particularmente amibromdol, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quino-metionato, cloropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, deba-

carb, diclomezina, diclorofeno, dicloran, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, etaboxam, ferimzon, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluorimida, hexaclorobenzeno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, metil isotiocianato, mildiomicina, natamicina, 5 dimetil ditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropila, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol e sais, 2-fenilfenol e sais, piperalin, propanosina-sódio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozen, tecloftalam, tecnazen, triazóxido, triclamida, zarilamida e 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-benzenossulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-di-hidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, 2,4-di-hidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-[3-(trifluormetil)fenil]etilideno]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), metil 1-(2,3-di-hidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-15 1H-imidazol-5-carboxilato, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrila, metil 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetileno)benzoacetato, 4-cloro-alfa-propiniloxi-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propiniloxi)fenil]etil]benzoacetamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, 5-20 cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorfenil)[1,2,4] triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorfenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorfenil) [1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-25 cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-iodo-3-propilbenzopiranon-4-ona, N-{(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluormetoxi)-2,3-difluorfenil]metil}-2-benzoacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxibenzamida, 2-[[[1-[3(1-fluor-2-feniletal)oxi]fenil]etilideno]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-benzoacetamida, N-{2-[3-30 cloro-5-(trifluormetil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluormetil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorbifenil-2-il)-3-(difluormetil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(6-metoxi-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida, ácido

1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carbotióico, 2-(2-{{6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluorpirimidin-4-il}oxi}fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida.

5 As substâncias ativas agroquímicas também podem ser bactericidas, por exemplo, bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetil ditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilinona, ácido furano-carboxílico, oxitetraciclina, probenazol, streptomina, tecloftalam, sulfato de cobre e outras preparações de cobre.

10 Os fungicidas (bactericidas) mencionados acima são conhecidos, por exemplo, a partir de "The Pesticide Manual", 12ª edição (2000) até 14ª edição (2006), The British Crop Protection Council ou a referência da literatura mencionada após as substâncias ativas isoladas.

15 Fungicidas preferidos são do grupo dos inibidores da biossíntese do ergosterol, particularmente protioconazol e tebuconazol, e do grupo dos fungicidas com mecanismo desconhecido, particularmente fluopicolida.

20 As composições de proteção às plantas de acordo com a invenção contêm, via de regra, 0,01 até 99% em peso, particularmente 0,1 até 95% em peso, das substâncias ativas do grupo dos fungicidas. As quantidades de emprego do componente (A) com relação à superfície situam-se de modo geral entre 10 e 2000 g sa/ha (sa= substância ativa, isto é, quantidade de emprego em relação à substância ativa), de preferência entre 50 e 300 g sa/ha.

25 Tributoxietilfosfato (TBEP) como componente (B) possui o CAS Regno: 78-51-3 e é descrito detalhadamente em suas outras propriedades sob este registro na literatura técnica.

 As composições de proteção às plantas de acordo com a invenção contêm via de regra 1 até 50% em peso, particularmente 5 até 20% em peso de TBEP (B).

30 As quantidades de aplicação em relação à superfície para TBEP (B) situam-se de modo geral entre 2,5 e 150 g/ha, particularmente preferido 50 até 150 g/ha, sendo que o volume do caldo de pulverização situa-se via

de regra entre 100-1000 l/ha. O teor de TBEP (B) para a preparação de uma solução de aplicação, por exemplo, um caldo de borrifação, no emprego do processo de acordo com a invenção depende da quantidade de aplicação desejada em relação à superfície por hectare (ha) e precisa ser correspondentemente ajustado quando aplicado.

Eventualmente como componente (C) na preparação da composição de proteção às plantas de acordo com a invenção e/ou na aplicação do processo de acordo com a invenção, de preferência em forma de caldos de pulverização, pode ser necessária a adição de um ou mais emulsificadores. Emulsificadores apropriados são do grupo dos emulsificadores iônicos e não-iônicos e suas misturas com valores HLB de 10 até 17 (por exemplo, emulsificador 1371B). Eles podem ser adicionados ou diretamente e/ou pela formulação dos componentes (A) e/ou (B).

Como outras substâncias auxiliares e aditivos (componente D), que podem estar contidas nas formulações de preferência fluidas de acordo com a invenção, são apropriadas todas as substâncias auxiliares de formulação usuais, como solventes orgânicos, antiespumantes, emulsificadores diferentes do componente (C), dispersantes, conservantes, ácidos e bases, corantes, substâncias de enchimento e também água.

Como solventes orgânicos são apropriados todos os solventes orgânicos usuais, que dissolvem bem as substâncias ativas agroquímicas empregadas. De preferência são mencionados hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, eventualmente halogenados, como tolueno, xileno, Solvesso®, óleos vegetais e minerais como benzina de teste, petróleo, alquilbenzenos e óleo para fusos, além de propilenocarbonato, tetraclorometano, clorofórmio, cloreto de metileno e diclorometano, além de éster como acetato de etila, lactatos além de lactonas, como butirolactona, além de lactamas como N-metilpirrolidona, N-octilpirrolidona, N-dodecilpirrolidona, N-octilcaprolactama e N-metilcaprolactama, γ -butirilactona, dimetilformamida bem como tributilfosfato.

Como antiespumantes são apropriados antiespumantes usuais presentes em formulações de substâncias ativas agroquímicas. Como e-

xemplo são mencionados óleos de silicone, dispersões de óleos de silicone, estearato de magnésio, ácidos fosfínicos e fosfônicos, particularmente Fluowet PL 80®.

5 Como emulsificadores diferentes do componente (C) são apropriadas substâncias tensoativas usuais, presentes em formulações de substâncias ativas agroquímicas. Como exemplos são mencionados nonilfenóis etoxilados, polietilenoglicoléter de alcoóis lineares, alcoóis saturados e insaturados, lineares e ramificados alcoxilados fechados com grupo finais e não fechados com grupos finais, produtos reacionais de alquilfenóis com óxido
10 de etileno e/ou óxido de propileno, copolímeros em bloco de óxido de etileno- óxido de propileno, polietilenoglicóis e polipropilenoglicóis, além de ésteres de ácido graxo, ácidos graxos saturados e insaturados, lineares e ramificados alcoxilados fechados com grupos finais e não fechados com grupos finais, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, arilsulfatos, arilalquilfenóis etoxilados, como por exemplo triestiril-fenol-etoxilato com em média
15 16 unidades de óxido de etileno por molécula, além de arilalquilfenóis etoxilados e propoxilados bem como arilalquilfenol-etoxilatos ou -etóxi- e -propoxilatos.

20 Como dispersantes são apropriadas todas as substâncias usualmente empregadas para esta finalidade em composições de proteção às plantas. De preferência são mencionados, além dos compostos mencionados acima sob emulsificadores diferentes do componente (C), polímeros hidrossolúveis naturais e sintéticos, como gelatinas, amidos e derivados de celulose, particularmente éster de celulose e éter de celulose, além de álcool
25 de polivinila, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ligninosulfonatos, ácido polimeracrílico e copolímeros de ácido (met)acrílico e ésteres de ácido (met)acrílico, e além disso também copolímeros neutralizados com hidróxido de metal alcalino a partir de ácido metacrílico e éster de ácido metacrílico.

30 Como conservantes são apropriadas todas as substâncias usualmente presentes para esta finalidade em composições de tratamento de plantas. Como exemplos são mencionados Preventol® e Proxel®.

Como corantes são apropriados todos os corantes orgânicos e

inorgânicos usuais para a preparação de composições de proteção às plantas. Como exemplo são mencionados dióxido de titânio, pigmento negro 7, óxido de zinco e pigmentos azuis.

5 Como substâncias de enchimento são apropriadas todas as substâncias usualmente empregadas para esta finalidade em composições de proteção às plantas. De preferência são mencionadas partículas inorgânicas, como carbonatos, silicatos e óxidos com um tamanho médio de partículas de 0,005 até 10 μm , particularmente preferido de 0,02 até 2 μm . Como exemplo são mencionados dióxido de silício, o chamado ácido silícico alta-
10 mente disperso, géis de sílica, bem como silicatos naturais e sintéticos e aluminossilicatos.

Como compostos que agem como estabilizadores de emulsão e/ou inibidores de cristalização, são consideradas todas as substâncias usualmente empregadas para esta finalidade em composições de proteção às
15 plantas.

O teor dos componentes isolados nas composições de proteção às plantas de acordo com a invenção e a quantidade de aplicação em relação à superfície no emprego do processo de acordo com a invenção pode variar em amplos limites.

20 Aos tipos de formulação apropriados para as composições de proteção às plantas de acordo com a invenção com os componentes (A) e (B) bem como eventualmente os componentes (C) e (D) pertencem em princípio todas as formulações que são aplicadas sobre plantas e seus materiais de propagação. Os processos empregados para sua preparação são de modo
25 geral familiares ao técnico e descritos, por exemplo, em Winnacker-Küchker, "Chemische Technologie" vol.7, C. Hanser Verlag München, 4a edição, 1986; J.W. van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3a ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, ou Mollet, Grubenmann, "Formulation Technology", Wiley-
30 VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

Além disso, para os componentes isolados do processo de acordo com a invenção são apropriados, em princípio, também todos os tipos de

formulações.

Exemplos para tipos de formulações são os mencionados em "Manual on development and use of FAO and WHO specifications fórmula pesticides" (FAO and WHO, 2002, apêndice E) (em cada caso uso dos códigos de formulação GCPF com abreviações e denominações em inglês): AL qualquer outro líquido (any other liquid); AP qualquer outro pó (any other powder); CF suspensão em cápsula para tratamento de sementes (Capsule Suspension for Seed Treatment); CG granulado encapsulado (encapsulated granule); CL líquido ou gel de contato (Contact liquid or gel); CP pó de contato (Contact powder); CS suspensão em cápsulas (Capsule suspension); DC concentrado dispersável (Dispersible concentrate); DP pó para pulverização (Dustable powder); DS pó para tratamento de semente seca (Powder for dry seed treatment); EC concentrado emulsionável (Emulsifiable concentrate); ED líquido eletrocarregável (Electrochargeable liquid); EG granulado emulsionável (Emulsifiable Granule); EO emulsão, água-em-óleo (Emulsion, water in oil); EP pó emulsionável (emulsifiable powder); ES emulsão para tratamento de semente (Emulsion for seed treatment); EW emulsão, óleo-em-água (Emulsion, oil in water); FG granulado fino (Fine granule); FS concentrado capaz de fluir para tratamento de semente (Flowable concentrate for seed treatment); GF gel para tratamento de sementes (Gel for Seed Treatment); GG macrogranulado (Macrogranule); GL gel emulsionável (Emulsifiable gel); GP Flo-dust; GR granulado (Granule); GS graxa (Grease); GW gel hidrossolúvel (Water soluble gel); HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS solução para tratamento de semente (Solution for seed treatment); ME microemulsão (Micro-emulsion); MG microgranulado (Microgranule); OD dispersão em óleo (Oil dispersion); OF concentrado fluido miscível em óleo/ suspensão miscível em óleo (Oil miscible flowable concentrate/oil miscible suspension); OL líquido miscível em óleo (Oil miscible liquid); OP pó dispersável em óleo (Oil dispersible powder); PA pasta (Paste); PC concentrado em gel ou pasta (Gel or paste concentrate); PO Pour-on; PR Plant rodlet; PT Pellet; SA Spot-on; SC concentrado em

suspensão (suspension concentrate); SD concentrado em suspensão para aplicação direta (suspension concentrate for direct application); SE Suspoemulsion; SG granulado solúvel em água (Water soluble granule); SL concentrado solúvel (Soluble concentrate); SO Spreading oil; SP pó hidrossolúvel (Water soluble powder); SS pó hidrossolúvel para tratamento de semente (Water soluble powder for seed treatment); ST pastilha solúvel em água (Water soluble tablet); SU suspensão VUB (volumen ultra-baixo) (Ultra-low volume (ULV) suspension); TB pastilha (Tablet); TC material técnico (Technical material); TK concentrado técnico (Technical concentrate); UL líquido de volume ultrabaixo (VUB) (Ultra-low volume (ULV) liquid); WG granulado dispersável em água (Water dispersible granules); WP pó umectável (Wettable powder); WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT pastilha dispersável em água (Water dispersible tablet); XX outros.

Preferidos são tipos de formulação fluidos. A estes pertencem os tipos de formulação OD Oil dispersion; DC (GCPF código de formulação para concentrados dispersáveis); EC (GCPF código de formulação para concentrados em emulsão); EW (GCPF código de formulação para emulsão óleo-em-água); ES (GCPF código de formulação para uma emulsão para o tratamento de sementes); FS (GCPF código de formulação para concentrados de várias fases para o tratamento de sementes); EO (GCPF código de formulação para emulsão água-em-óleo); ME (GCPF código de formulação para microemulsão); SE (GCPF código de formulação para suspoemulsão); SL (GCPF código de formulação para concentrados hidrossolúveis); CS (GCPF código de formulação para suspensões em cápsula) e AL (GCPF código de formulação para formulações fluidas prontas para uso, outros líquidos para aplicação não diluída).

Particularmente preferidos são dispersões em óleo (sinônimo oil dispersion; tipo de formulação OD) e concentrados em emulsão (tipo de formulação EC).

Em pós para pulverização a concentração de substância ativa perfaz, por exemplo, cerca de 10 até 90% em peso; o restante até 100% em peso consiste de TBEP (B) e componentes de formulação usuais (emulsifi-

cador, substâncias auxiliares e aditivos), que vale para todas as formulações. Em concentrados em emulsão a concentração de substância ativa pode perfazer cerca de 1 até 90, de preferência 5 até 80% em peso. Formulações em forma de pó contêm 1 até 30% em peso de substância ativa, de preferência na maioria 5 até 20% em peso de substância ativa, soluções pulverizáveis contêm aproximadamente 0,05 até 80, de preferência 2 até 50% em peso de substância ativa. Em granulados dispersáveis em água, o teor de substância ativa depende em parte se o composto ativo está presente em forma fluida ou sólida e qual agente auxiliar de granulação, substância de enchimento etc. são empregados. Nos granulados dispersáveis em água, o teor de substância ativa situa-se por exemplo entre 1 e 95% em peso, de preferência entre 10 e 80% em peso. Em dispersões de óleo a concentração de substância ativa pode ser de cerca de 1 até 50, de preferência 3 até 30% em peso.

Além disso, é objeto da invenção um processo para o combate de organismos nocivos, de preferência micro-organismos nocivos, preferido fungos ou bactérias, particularmente preferido fungos, sendo que a composição de proteção às plantas de acordo com a invenção ou os componentes empregados no processo de acordo com a invenção são aplicados, de preferência em uma quantidade ativa, sobre as plantas ameaçadas e infestadas com os organismos nocivos.

A invenção refere-se, além disso, também a composições de proteção às plantas de acordo com a invenção e a processos contendo pelo menos os componentes (A) e (B), que apresentam efeitos superaditivos (sinergismo) em uma forma de execução preferida. Em virtude do melhor controle dos organismos nocivos pela composição de proteção às plantas de acordo com a invenção e processos, é possível diminuir a quantidade de emprego e/ou aumentar a margem de segurança. Ambos são tanto economicamente quanto ecologicamente significativos. A escolha das quantidades a serem empregadas dos componentes (A) e (B) e a proporção dos componentes (A):(B) dependem aqui de uma série de fatores.

A preparação da composição de proteção às plantas de acordo

com a invenção ocorre, por exemplo, de modo que os componentes são misturados entre si nas respectivas proporções desejadas. Tratando-se no fungicida, a seguir denominado substância ativa agroquímica, de uma substância sólida, então emprega-se esta de modo geral ou em forma finamente moída ou em forma de uma solução ou suspensão em um solvente orgânico ou água. Caso a substância ativa agroquímica seja fluida, então o uso de um solvente orgânico é frequentemente supérfluo. Além disso, é possível empregar uma substância ativa agroquímica sólida em forma de massa fundida.

As temperaturas na execução do processo podem variar em determinados limites. Trabalha-se de modo geral a temperaturas entre 0°C e 80°C, de preferência entre 10°C e 60°C.

Para preparação de composições de proteção às plantas de acordo com a invenção, de modo geral, procede-se de modo que TBEP (B) é misturado com uma ou mais substâncias ativas agroquímicas (A) bem como eventualmente com um emulsificador (C) e as substâncias auxiliares e aditivos (D). A sequência na qual os componentes são misturados entre si depende do tipo da respectiva formulação.

Para execução do processo de preparação são apropriados aparelhos usuais, que são empregados para a preparação de formulações agroquímicas.

Para o emprego da composição de proteção às plantas de acordo com a invenção e para execução do processo de acordo com a invenção podem ser empregadas, como formas de aplicação, todos os processos conhecidos do técnico como usuais; como exemplo são mencionados: pulverização, imersão, nebulização bem como uma série de processos especiais para o tratamento direto de partes aéreas ou subterrâneas de plantas em geral ou partes (sementes, raiz, estolho, caule, tronco, folha), como por exemplo injeção no tronco em árvores ou bandagem em caules em plantas perenes, e uma série de processos de aplicação indiretos especiais.

As quantidades de emprego, em cada caso em relação à superfície e/ou ao objeto, da composição de proteção às plantas de acordo com a invenção em tipos diferentes de formulação e do processo de acordo com a

invenção para o combate dos chamados organismos nocivos, variam de modo muito grande. De modo geral são empregadas aqui as médias de aplicação conhecidas do técnico como usuais para o respectivo campo de aplicação nas quantidades usuais; como, por exemplo, de várias centenas de litros de água por hectare em processo de pulverização padrão por poucos litros de óleo por hectare na aplicação por avião "de volume ultra baixo" até poucos mililitros de uma solução fisiológica no processo de injeção. As concentrações da composição de proteção às plantas de acordo com a invenção nas médias de aplicação correspondentes variam, pois, em um amplo limite e dependem do respectivo campo de aplicação. De modo geral são empregadas concentrações que são conhecidas do técnico como usuais para o respectivo campo de aplicação. Preferidas são concentrações de 0,01 % em peso até 99% em peso, particularmente preferido de 0,1% em peso até 90% em peso.

As composições de proteção às plantas de acordo com a invenção dos diferentes tipos de formulação, como também os componentes necessários para execução do processo de acordo com a invenção, podem por exemplo ser empregados nas formas de preparação usuais para preparados fluidos ou como tais ou após prévia diluição com água, isto é, por exemplo como emulsões, suspensões ou soluções. O uso ocorre aqui segundo métodos usuais, isto é, por exemplo, por meio de pulverização, rega ou injeção.

As quantidades de aplicação nas composições de proteção às plantas de acordo com a invenção de tipos diferentes de formulação, como também os componentes necessários para a execução do processo de acordo com a invenção, podem variar dentro de amplos limites. Eles dependem dos respectivos fungicidas e de seu teor nas formulações.

No processo de acordo com a invenção para promover a penetração de substâncias ativas nas plantas, o TBEP (B) a ser empregado é, via de regra, aplicado juntamente com a ou as substâncias ativas (A) ou imediatamente de modo subsequente, de preferência em forma de um caldo de pulverização contendo TBEP (B) em quantidades de acordo com a invenção e a ou as substâncias ativas (A) em quantidades ativas e eventualmente um

ou mais emulsificadores (C). Adicionalmente podem ser adicionadas outras substâncias auxiliares e aditivos usuais. O caldo de pulverização é de preferência preparado com base em água e/ou de um óleo, por exemplo, de um hidrocarboneto de elevado ponto de ebulição como querosene ou parafina.

5 Aqui os componentes para o processo de acordo com a invenção podem ser preparados ou como mistura de tanque ou como "formulação pronta" ("formulação pronta para o uso"; coformulação).

No caso de micro-organismos nocivos, a aplicação é feita de preferência sobre plantas a serem protegidas contra esses organismos nocivos. Processos para a aplicação terapêutica em humanos e animais são ex-
10 cluídos.

As plantas a serem tratadas de acordo com a invenção são todos os tipos de plantas de cultura. O que se refere à proteção de plantas de cultura pela aplicação de fungicidas, é de preferência o uso em culturas economicamente significativas, por exemplo, também culturas transgênicas de
15 plantas úteis e ornamentais, por exemplo de cereais como trigo, cevada, centeio, aveia, painço, arroz, mandioca e milho, ou também culturas de amendoim, beterraba, algodão, soja, colza, batata, tomate, ervilhas e outros tipos de legumes.

20 As composições de proteção às plantas de acordo com a invenção, bem como os processos de acordo com a invenção, apresentam uma série de vantagens. Assim, a penetração de modo geral das substâncias ativas nos tecidos vegetais é nitidamente melhorada por TBEP. O rápido início da penetração provoca também uma maior resistência à chuva. Simul-
25 taneamente, a penetração em temperaturas mais reduzidas (por exemplo inferiores a 15°C) é melhorada. Com relação à compatibilidade com plantas de cultura, em testes TBEP mostrou-se mais compatível que outros aditivos de alquiléster. De modo geral, o uso de TBEP permite, assim, economia das substâncias ativas empregadas. Além disso, TBEP é menos prejudicial ao
30 meio ambiente, já que dispõe de reduzida volatilidade.

A invenção é melhor elucidada pelos exemplos, sem se limitar aos mesmos.

Exemplos

Teste de penetração

5 Neste teste foi medida a penetração de substâncias ativas pelas cutículas enzimaticamente isoladas de folhas de macieira. As cutículas representam todas as partes verdes de plantas, como lâmina foliar, pecíolo, haste, tronco, hipocótilo e vários frutos.

Foram empregadas folhas cortadas de macieiras do tipo Golden Delicious em estado totalmente desenvolvido. O isolamento das cutículas foi efetuado de modo que

10 - primeiro, discos de folhas marcados na parte inferior com corante e recortados com punção foram enchidos por meio de infiltração no vácuo com uma solução de pectina tamponada em um valor pH entre 3 e 4 (a 0,2 até 2% em peso),

- a seguir foi introduzida azida de sódio e

15 - os discos assim tratados foram deixados até total dissolução da estrutura foliar original e até separação da cutícula não celular.

A seguir, foram empregadas somente as cutículas da parte superior das folhas isentas de pêlos e rupturas. Elas foram lavadas várias vezes alternadas com água e uma solução tampão de valor pH 7. As cutículas limpas obtidas foram, finalmente, colocadas em placas teflon e alisadas e secadas com um fraco jato de ar.

20

Na etapa a seguir, as membranas de cutícula assim obtidas foram colocadas em células de difusão de aço inox (= câmaras de transporte) para testes de transporte da membrana. Para isto, as cutículas foram posicionadas, com uma pinça, centralizadas sobre as bordas untadas com graxa de silicone das células de difusão e fechadas com um anel igualmente untado. A disposição foi escolhida de tal modo que a parte morfológicamente externa das cutículas foi direcionada para fora, isto é, para o ar, enquanto a parte originalmente interna foi voltada para o interior da célula de difusão. As células de difusão foram enchidas com água ou com uma mistura de água e solvente.

25

30

Para determinar a penetração, em cada caso, foram aplicados

sobre o lado externo de uma cutícula 10 µl de um caldo de pulverização da composição mencionada nos exemplos.

Nos caldos de pulverização foram empregados em cada caso os solventes listados abaixo nas tabelas (água encanada ou uma mistura de acetona 20% em peso/ água encanada 80% em peso).

Após a aplicação dos caldos de pulverização, deixou-se em cada caso o solvente evaporar, as câmaras foram em cada caso viradas e colocadas em paredes termoestabilizadas, sendo que do lado externo da cutícula foi soprado ar com uma definida temperatura e umidade. A penetração incipiente ocorreu, pois, a uma umidade relativa do ar de 60% e uma temperatura ajustada de 20 ou 25°C. A penetração da substância ativa foi medida com substância ativa radioativamente marcada.

Tabela 1: Promoção da penetração de diferentes fungicidas* por TBEP em comparação com o controle

Substância ativa sem/ com TBEP	% Penetração (a-pós horas)**	% Penetração (a-pós horas)**
Fungicida 0,3 g/l de protioconazol (A)	0,04 (3)	0,6 (24)
0,3 g/l de protioconazol (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	3,8 (3)	24,4 (24)
Fungicida 0,3 g/l de fluopicolida (A)	0,1 (3)	0,6 (24)
0,3 g/l de fluopicolida (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	8,5 (3)	18,8 (24)

* substância ativa dissolvida em uma mistura de acetona/ água encanada (20/80% em peso);

** valores médios de 4-8 repetições para a penetração pelas cutículas da folha da maçã (T = 20-25°C, umidade relativa do ar 56-60%); protioconazol (fabricante Bayer CropScience), fluopicolida (2,6-dicloro-N-[[3-cloro-5-(trifluormetil)-2-piridinil]metil]benzamida, fabricante Bayer CropScience).

Tal como pode ser visto por meio dos exemplos mencionados na tabela 1, TBEP leva a um aumento considerável de absorção das substâncias ativas.

Tabela 2: Teste de comparação de diferentes compostos como promotores de penetração da substância ativa fungicida tebuconazol*

Substância ativa sem/ com promotor de penetração***	% Penetração (após 3 horas)**	% Penetração (após 24 horas)**
Fungicida 0,3 g/l de tebuconazol (A)	0,9	1,1
0,3 g/l de tebuconazol (A) + 2,0 g/l TBP (B)	23	52
0,3 g/l de tebuconazol (A) + 2,0 g/l TPP (B)	9	31
0,3 g/l de tebuconazol (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	37	61

* substância ativa dissolvida em uma mistura de acetona/ água encanada (20/80% em peso); ** valores médios de 4-8 repetições para a penetração pelas cutículas da folha da maçã (T= 20-25°C, umidade relativa do ar 56-60%); tebuconazol (fabricante Bayer CropScience); *** TBP = tributilfosfato e TPP = tripropilfosfato (estado da técnica: EP 579052 A2); TBEP = tributoxietilfosfato (de acordo com a invenção).

5
10 Tal como pode ser visto por meio dos exemplos mencionados na tabela 2, o TBEP de acordo com a invenção leva a um aumento de absorção vantajosamente maior de substâncias ativas que promotores de penetração do estado da técnica. Esse resultado é surpreendente e não era esperado em relação ao estado da técnica.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de proteção às plantas, contendo os componentes

5 (A) uma ou mais substâncias ativas do grupo dos fungicidas, com exceção do fungicida procloraz,

(B) tributoxietilfosfato (TBEP) e

(C) eventualmente um ou mais emulsificadores, de preferência do grupo dos emulsificadores iônicos e não-iônicos e suas misturas com valores HLB de 10 até 17, e

10 (D) eventualmente uma ou mais outras substâncias auxiliares e aditivos.

2. Uso dos componentes de uma composição de proteção às plantas como definido na reivindicação 1, que é aplicada sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

15 3. Preparação da composição de proteção às plantas como definido na reivindicação 1, sendo que os componentes são misturados entre si nas proporções em cada caso desejadas.

20 4. Processo para o combate de organismos nocivos, sendo que os componentes de uma composição de proteção às plantas como definido na reivindicação 1 são aplicados sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

5. Processo para promover a penetração, sendo que os componentes

25 (A) uma ou mais substâncias ativas do grupo dos fungicidas,

(B) tributoxietilfosfato (TBEP) e

(C) eventualmente um ou mais emulsificadores, de preferência do grupo dos emulsificadores iônicos e não-iônicos e suas misturas com valores HLB de 10 até 17,

30 são aplicados simultaneamente ou sequencialmente sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

6. Uso do processo como definido na reivindicação 5, sendo que os componentes são aplicados simultaneamente ou sequencialmente sobre

as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

7. Processo para o combate de organismos nocivos, sendo que o processo de acordo com a reivindicação 5, é aplicado sobre as plantas ameaçadas e infestadas pelos organismos nocivos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROMOTORES DE PENETRAÇÃO PARA FUNGICIDAS"**.

5 A presente invenção refere-se ao campo da proteção química de plantas, particularmente ao uso de um composto especial como promotor de penetração para substâncias ativas agroquímicas do grupo dos fungicidas, bem como a composições de proteção às plantas contendo esses compostos. No composto trata-se de tributoxietilfosfato (TBEP).