



INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1521526 E**

(51) Classificação Internacional:  
**A01N 43/32** (2006.01) **A01N 43/54** (2006.01)

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

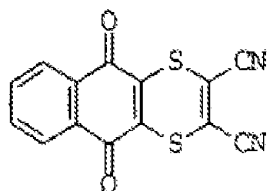
(22) Data de pedido: <b>2003.06.30</b>	(73) Titular(es): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b> <b>D-67056 LUDWIGSHAFEN</b> <b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2002.07.08 DE 1023080</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.04.13</b>	(72) Inventor(es): <b>EBERHARD AMMERMANN</b> <b>DE</b> <b>ULRICH SCHÖFL</b> <b>DE</b> <b>MICHAEL HENNINGSEN</b> <b>DE</b> <b>RANDALL EVEN GOLD</b> <b>DE</b> <b>REINHARD STIERL</b> <b>DE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2007.01.24</b> <b>003/2007</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **MISTURAS FUNGICIDAS À BASE DE DITIANONA**

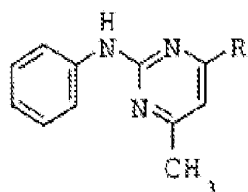
(57) Resumo:

**RESUMO**  
**"MISTURAS FUNGICIDAS À BASE DE DITIANONA"**

Misturas fungicidas, contendo A) o composto de fórmula (I) e B) um derivado de pirimidina de fórmula (II), na qual R representa metilo, ciclopropilo ou 1-propinilo, numa quantidade sinergicamente eficaz, processo para o combate de fungos prejudiciais com misturas dos compostos (I) e (II), e a utilização dos compostos (I) e (II) para a preparação das referidas misturas.



I

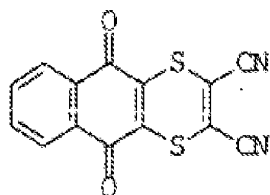


II

**DESCRIÇÃO**  
**"MISTURAS FUNGICIDAS À BASE DE DITIANONA"**

A presente invenção refere-se a misturas fungicidas, contendo

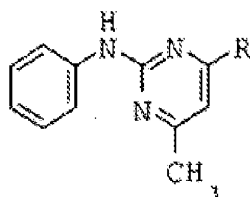
A) o composto de fórmula I



I

e

B) um derivado de pirimidina de fórmula II



II

na qual R representa metilo, ciclopropilo ou 1-propinilo, numa quantidade eficaz sinergicamente.

Além disso, a invenção refere-se a processos para o combate de fungos prejudiciais com misturas dos compostos I e II, e à utilização dos compostos I e II para a preparação das referidas misturas.

O composto de fórmula I (nome comum: ditianona), assim como o processo para a sua preparação, são descritos no Documento GB-A 857 383.

Os compostos de fórmula II, a sua preparação e a sua acção contra fungos prejudiciais são igualmente conhecidos da literatura:

composto n.º	R	nome comum	literatura
II-1	metilo	Pyrimethanil	DD-A 151 404
II-2	ciclopropilo	Cyprodinil	EP-A 310 550
II-3	1-propinilo	Mepanipyrim	EP-A 224 339

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

Nesta conformidade, foram descobertas as misturas definidas anteriormente. Descobriu-se ainda que se conseguem combater melhor os fungos prejudiciais no caso de uma aplicação simultânea, em conjunto ou em separado, dos compostos I e II, ou no caso da utilização sequencial dos compostos I e II, do que com os compostos individualmente.

Habitualmente são aplicadas misturas do composto I com um derivado de pirimidina II. Em determinadas circunstâncias, no entanto, podem ser vantajosas misturas do composto I com dois ou mais derivados de pirimidinas II.

São especialmente preferidos os compostos II-1 e II-2.

Os compostos II-1 a II-3, em virtude do seu carácter básico, estão em condições de formar sais ou produtos de adição com ácidos orgânicos ou inorgânicos ou com iões metálicos.

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

Como ácidos orgânicos interessam, por exemplo, o ácido fórmico, e ácidos alcanóicos, como o ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e ácido propiônico, assim como o ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzóico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfônicos (ácidos sulfônicos com radicais alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfônicos ou arildissulfônicos (radicais aromáticos, como fenilo e naftilo, que transportam um ou dois grupos de ácido sulfônico), ácidos alquilfosfônicos (ácidos fosfônicos com radicais alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfônicos ou arildifosfônicos (radicais aromáticos, como fenilo e naftilo, que transportam um ou dois grupos de ácido fosfórico), podendo os radicais alquilo ou arilo transportar outros substituintes, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico, ácido salicílico, ácido p-aminossalicílico, ácido 2-fenoxibenzóico, ácido 2-acetoxibenzóico, etc.

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

Na preparação das misturas utilizam-se, de preferência, as substâncias activas I e II puras, nas quais se podem incorporar, consoante as necessidades, outras substâncias activas contra fungos prejudiciais ou contra outros parasitas, como insectos, aracnídeos ou nemátodos,

ou também substâncias activas herbicidas ou reguladoras do crescimento de plantas, ou fertilizantes.

As misturas dos compostos I e II, ou os compostos I e II empregues simultaneamente, em conjunto ou separados, distinguem-se por uma acção excelente contra um vasto espectro de fungos fitopatogénicos, especialmente das classes dos *ascomicetos*, *deuteromicetos*, *oomicetos* e *basidiomicetos*. São, por vezes, eficazes sistemicamente e podem, pois, ser também utilizados como fungicidas foliares e do solo.

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

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

Os compostos I e II podem ser aplicados simultaneamente, em conjunto ou em separado, ou sequencialmente, não tendo em geral a ordem sequencial, no

caso da aplicação separada, qualquer consequência sobre o resultado do combate.

Os compostos I e II são aplicados habitualmente numa relação ponderal de 10:1 até 1:100, de preferência de 1:1 até 1:10, especialmente de 1:1 até 1:5.

As quantidades de aplicação para o composto I situam-se, por conseguinte, regra geral, em 5 até 2000 g/ha, de preferência em 10 até 1000 g/ha, especialmente em 50 até 750 g/ha.

As quantidades de aplicação das misturas de acordo com a invenção, consoante a natureza do efeito pretendido, situam-se para os compostos II em 5 g/ha até 500 g/ha, de preferência em 50 até 500 g/ha, especialmente em 50 até 200 g/ha.

No caso do tratamento de sementes são utilizadas, em geral, quantidades de aplicação da mistura de 0,001 até 1 g/kg de sementes, de preferência 0,01 até 0,5 g/kg, especialmente de 0,01 até 0,1 g/kg.

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

As misturas fungicidas sinérgicas de acordo com a invenção, ou os compostos I e II, podem ser preparados, por exemplo, na forma de soluções, pós e suspensões pulverizáveis directamente, ou na forma de suspensões concentradas aquosas, oleosas ou outras, de dispersões, emulsões, dispersões em óleo, pastas, pós finos ou

grosseiros, ou granulados, e podem ser aplicados por pulverização, nebulização, polvilhamento ou vazamento. A forma de utilização depende dos fins da aplicação; deverá garantir, em cada caso, uma distribuição o mais fina e uniforme possível da mistura de acordo com a invenção.

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

Como substâncias tensioactivas interessam os sais alcalinos, alcalinoterrosos e de amónio de ácidos sulfónicos aromáticos, por exemplo, ácido lenhinosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido naftalinossulfónico e ácido dibutil-naftalinossulfónico, assim como de ácidos gordos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilétersulfatos, laurilétersulfatos e sulfatos de álcoois gordos, assim como os sais de hexadecanóis, heptadecanóis e octadecanóis sulfatados, ou éteres glicólicos de álcoois gordos, produtos de condensação de naftalina sulfonada e os seus derivados com formaldeído, produtos de condensação da naftalina ou de ácidos naftalinossulfónicos com fenol e formaldeído, éter de polioxietileno-octilfenol, de isooctilfenol, octilfenol ou nonil-fenol etoxilados, éteres alquilfenol-poliglicólicos, éter tributilfenilpoliglicólico, alquilarilpoliéter-álcoois, álcool isotridecílico, condensados de álcool gordo-óxido de etileno, óleo de rícino etoxilado, éteres polioxietileno-alquílicos ou polioxipropileno-alquílicos, éteracetato de laurilálcool-poliglicol, ésteres de sorbite, lixívias sulfíticas da lenhina ou metilcelulose.

As diversas formulações na forma de pó podem ser preparadas por mistura ou por moenda em conjunto dos



compostos I e II ou da mistura dos compostos I e II com uma substância veicular sólida.

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

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

As formulações contêm em geral 0,1 a 95% em peso, de preferência entre 0,5 e 90% em peso, de um dos compostos I ou II, ou da mistura dos compostos I e II. Neste caso as substâncias activas são empregues com uma pureza de 90% a 100%, de preferência de 95% a 100% (de acordo com espectros RMN ou HPLC).

Os compostos I e II, ou as misturas ou as correspondentes formulações são aplicados tratando-se os fungos prejudiciais, as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, com uma quantidade, eficaz como fungicida, da mistura ou dos compostos I e II em aplicações separadas. A aplicação pode ser realizada antes ou depois do ataque pelos fungos.

Os exemplos destas composições que contêm as substâncias activas são:

- I. uma solução de 90 partes em peso da substância activa e 10 partes em peso de N-metilpirrolidona, que é apropriada para a aplicação na forma de gotículas;
- II. uma mistura de 20 partes em peso da substância activa, 80 partes em peso de xileno, 10 partes em peso do produto de adição de 8 a 10 moles de óxido de etileno com 1 mole de N-monoetanolamida de ácido oleico, 5 partes em peso do sal de cálcio de ácido dodecilbenzenossulfónico, 5 partes em peso do produto de adição de 40 mole de óxido de etileno com 1 mole de óleo de rícino; por dispersão fina da solução em água obtém-se uma dispersão;
- III. uma dispersão aquosa de 20 partes em peso da substância activa, 40 partes em peso de ciclohexanona, 30 partes em peso de isobutanol, 20 partes em peso do produto de adição de 40 mole de óxido de etileno com 1 mole de óleo de rícino;
- IV. uma dispersão aquosa de 20 partes em peso da substância activa, 25 partes em peso de ciclohexanol, 65 partes em peso de uma fracção de petróleo de ponto de ebulição 210 a 280°C e 10 partes em peso do produto de adição de 40 mole de óxido de etileno com 1 mole de óleo de rícino;
- V. uma mistura moída num moinho de martelos, de 80 partes em peso da substância activa, 3 partes em peso do sal de sódio do ácido diisobutil-naftalino-1-sulfónico, 10 partes em peso do sal de sódio de um ácido lenhinos-sulfónico de uma lixívia sulfítica e 7 partes em peso de sílica-gel na forma de pó; por distribuição fina da mistura em água obtém-se uma calda de rega;
- VI. uma mistura íntima de 3 partes em peso da substância activa e 97 partes em peso de caolino finamente dividido; esta composição em pó contém 3% em peso da substância activa;

- VII. uma mistura íntima de 30 partes em peso da substância activa, 92 partes em peso de sílica-gel em pó e 8 partes em peso de óleo de parafina, que foi pulverizado sobre a superfície desta sílica-gel; esta composição dá à substância activa uma boa capacidade de adesão;
- VIII. uma dispersão aquosa estável de 40 partes em peso da substância activa, 10 partes em peso do sal de sódio de um condensado de ácido fenolsulfónico-ureia-formaldeído, 2 partes em peso de sílica-gel e 48 partes em peso de água, que pode ser ainda diluída;
- IX. uma dispersão oleosa estável de 20 partes em peso da substância activa, 2 partes em peso do sal de cálcio do ácido dodecilbenzenossulfónico, 8 partes em peso de éter álcool gordo-poliglicólico, 20 partes em peso do sal de sódio de um condensado de ácido fenolsulfónico-ureia-formaldeído e 88 partes em peso de um óleo mineral parafínico.

A acção fungicida dos compostos ou das misturas é comprovada pelos seguintes ensaios:

as substâncias activas foram preparadas, em separado ou em conjunto, como uma solução-mãe com 0,25% em peso da substância activa em acetona ou DMSO. A esta solução foi adicionado 1% em peso de emulsionante Uniperol® EL (humectante com acção emulsionante e dispersante à base de alquilfenóis etoxilados) e diluiu-se com água de harmonia com a concentração pretendida.

Exemplo de aplicação: eficácia contra a doença das manchas secas do tomate causada por *Alternaria solani*

As folhas de plantas em vasos da variedade "Großen Fleischtomate St. Pierre" foram pulverizadas, até estarem bem molhadas, com uma suspensão aquosa, na concentração de substância activa indicada abaixo. No dia seguinte as folhas foram infectadas com uma suspensão aquosa de esporos

de *Alternaria solani* em solução de biomaltes a 2%, com uma densidade de  $0,17 \times 10^6$  esporos/ml. Em seguida as plantas foram colocadas numa câmara saturada com vapor de água, a temperaturas entre 20 e 22°C. Passados 5 dias a podridão das folhas tinha-se desenvolvido tão intensamente sobre as plantas de controle não tratadas, mas infectadas, que o ataque pôde ser determinado visualmente em %.

A avaliação é realizada por determinação da superfície atacada das folhas, em percentagem. Estes valores, em percentagem, são convertidos em grau de acção.

O grau de acção (W) é calculado de acordo com a fórmula de Abbot, como se segue:

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

$\alpha$  corresponde ao ataque pelo fungo, em %, das plantas tratadas e

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

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

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

Fórmula de Colby:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E grau de acção esperado, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da mistura das substâncias activas A e B nas concentrações a e b;
- x o grau de acção, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da substância activa A na concentração a;
- y o grau de acção, expresso em % dos controles não tratados, no caso da utilização da substância activa B na concentração b.

Quadro A - substâncias activas individuais

Exemplo	substância activa	concentração da substância activa na calda de rega [ppm]	grau de acção em % dos controles não tratados
1	controle (não tratado)	72% de ataque	0
2	I (ditianona)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44
3	II-1 (Pyrimethanil)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (Cyprodinil)	63	86
		16	72
		8	44

Quadro B - combinações de acordo com a invenção

Exemplo	mistura de subs. activas concentração relação de mistura	grau de acção observado	grau de acção calculado *)
5	I + II-1 63 + 8 ppm 8:1	100	86
6	I + II-1 31 + 31 ppm 1:1	99	79
7	I + II-1 16 + 16 ppm 1:1	93	65
8	I + II-1 8 + 63 ppm 1:8	100	44
9	I + II-2 63 + 8 ppm 8:1	100	92
10	I + II-2 16 + 16 ppm 1:1	100	90
11	I + II-2 8 + 8 ppm 1:1	99	69
12	I + II-2 8 + 63 ppm 1:8	100	92
*) grau de acção calculado de acordo com a fórmula de Colby			

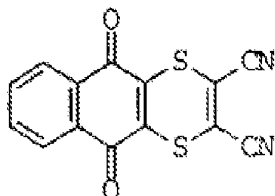
A partir dos resultados do ensaio deduz-se que o grau de acção observado é maior, para todas as proporções de mistura, do que o grau de acção calculado antecipadamente de acordo com a fórmula de Colby.

Lisboa, 28 de Fevereiro de 2007

## REIVINDICAÇÕES

1. Mistura fungicida, contendo

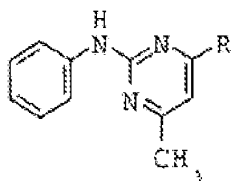
A) o composto de fórmula I



I

e

B) um derivado de pirimidina de fórmula II

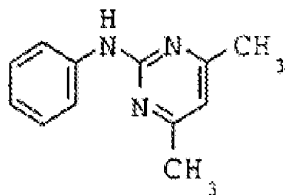


II

na qual R representa metilo, ciclopropilo ou 1-propinilo,

numa quantidade sinergicamente eficaz.

2. Misturas fungicidas de acordo com a reivindicação 1, contendo como derivado de pirimidina II o composto II-1



II-1

3. Misturas fungicidas de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizadas por a relação ponderal do composto I para o composto II ser de 10:1 até 1:100.

4. Fungicida, contendo uma substância de suporte sólida ou líquida e uma mistura de acordo com a reivindicação 1.

5. Processo não terapêutico para o combate de fungos prejudiciais, caracterizado por se tratarem os fungos prejudiciais, os seus habitats, ou as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, com o composto de fórmula I e com um composto de fórmula II de acordo com a reivindicação 1.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se tratarem os fungos prejudiciais, os seus habitats ou as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, com 5 a 2000 g/ha do composto I de acordo com a reivindicação 1.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se tratarem os fungos prejudiciais, os seus habitats ou as plantas, sementes, solos, superfícies, materiais ou compartimentos que se pretendem manter livres dos mesmos, com 5 a 500 g/ha de pelo menos um composto II de acordo com a reivindicação 1.
8. Utilização dos compostos de fórmulas I e II de acordo com a reivindicação 1, para a preparação de uma mistura de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa, 28 de Fevereiro de 2007