

(11) *Número de Publicação:* PT 773720 E

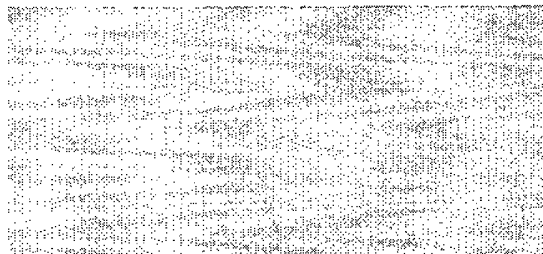
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A01N043/50 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.07.20	(73) <i>Titular(es):</i> AVENTIS CROPSCIENCE S.A. 55, AVENUE RENÉ CASSIN 69009 LYON FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1994.07.22 FR 9409331	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.05.21	(72) <i>Inventor(es):</i> MARIE PASCALE LATORSE FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.10.18	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* COMPOSIÇÃO FUNGICIDA QUE COMPREENDE UMA 2-IMIDAZOLINA-5-ONA

(57) *Resumo:*



788

DESCRIÇÃO

“COMPOSIÇÃO FUNGICIDA QUE COMPREENDE UMA 2-IMIDAZOLINA-5-ONA”

A presente invenção tem por objecto uma composição fungicida que compreende um composto de tipo 2-imidazolina-5-ona e um processo que utiliza a mencionada composição e destinado a proteger, a título curativo ou preventivo, as culturas contra os ataques fúngicos.

São conhecidos, em particular através do pedido de patente de invenção europeia EP 551048, compostos racémicos derivados da 2-imidazolina-5-ona com acção fungicida, que permitem prevenir o crescimento e o desenvolvimento de fungos fitopatogénicos susceptíveis de atacar as culturas.

O pedido de patente de invenção WO-A-96/03044 descreve imidazolinonas com acção fungicida e as composições agroquímicas que os contêm.

É contudo sempre desejável melhorar o espectro de actividade e a eficácia desses compostos com acção fungicida.

É também desejável dispor de produtos fungicidas tendo uma actividade curativa, uma vez que nesse caso é possível diminuir o número de tratamentos preventivos sistemáticos, ao mesmo tempo que se garante um bom controlo dos parasitas.

É também muito desejável dispor de produtos fungicidas que beneficiam de uma persistência de acção melhorada, apropriados para distanciar no tempo o número de tratamentos fitossanitários para o bom controlo dos parasitas.

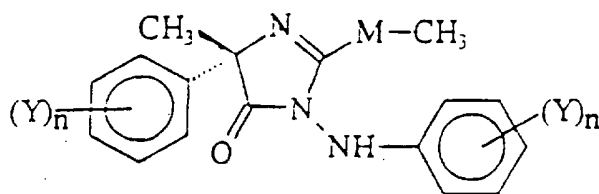
Em todos os casos é particularmente vantajoso poder diminuir a quantidade de produtos químicos difundidos no meio ambiente, ao mesmo tempo que se garante

uma protecção eficaz das culturas contra os ataques fúngicos, ou seja dispor de composições cujos componentes produzem um efeito sinérgico.

Descobriu-se agora que um (ou vários) dos objectivos precedentes podiam ser atingidos graças à composição fungicida de acordo com a presente invenção.

A presente invenção tem portanto por objecto em primeiro lugar uma composição fungicida sinérgica que compreende um composto A de fórmula geral

(I):



(I)

na qual:

- o símbolo M representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;
- o símbolo n representa um número inteiro igual a 0 ou 1;
- o símbolo Y representa um átomo de flúor ou de cloro, ou um radical metilo;

e pelo menos um composto fungicida B escolhido de entre o grupo que compreende:

- os derivados do ácido ditiocarbâmico e dos seus sais tais como o manebe, o mancozebe, o zinebe, o metirame-zinco;
- os derivados do ácido fosforoso tais como os fosfitos metálicos, como por exemplo o fosetil-Al, e o próprio ácido fosforoso e os seus sais alcalinos ou alcalino-terrosos;
- os derivados clorados do benzeno, como o clorotalonilo;

- os derivados que compreendem um heterociclo que contém 1 a 2 átomos de azoto tais como o fluazinam, o fludioxonil, o procloraz;

- os derivados de triazóis tais como o bromuconazol, o ciproconazol, o difenoconazol, o diniconazol, o epoxiconazol, o fenbuconazol, o flusilazol, o flutriafol, o hexaconazol, o metconazol, o tebuconazol, o tetraconazol, o triticonazol;

- os derivados de dicarboximidas como o captano, o folpel, o captafol, a iprodiona, a procimidona, a vinclozolina;

- o cobre ou os derivados orgânicos ou inorgânicos do cobre, como o oxiclreto de cobre ou o hidróxido de cobre;

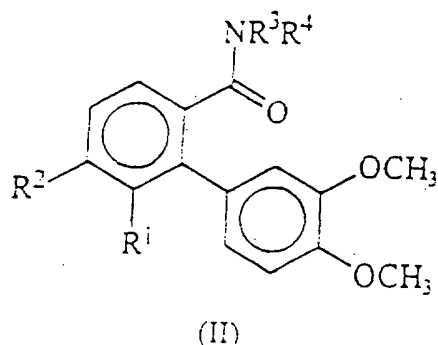
- as amidas tais como o cimoxanilo, o metalaxilo, o benalaxilo e o oxadixilo;

- os derivados de morfolina como o dimetomorfo, o dodemorfo, o tridemorfo, o fenpropimorfo, a fenpropidina, o triadimenol;

- os derivados de tipo metoxiacrilato como o metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-ilóxi]-fenil}-3-metoxiacrilato, o metil-(E)-metoximino-[α -(o-toliloxi)-o-tolil]-acetato, ou ainda o N-metil-(E)-metoximino-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-acetamida;

- os derivados de guanidina como a dodina;

- um derivado do tipo fenilbenzamida de fórmula geral (II):



na qual:

ZSS

- os símbolos R^1 e R^2 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo, ou um radical alquilo eventualmente halogenado; e

- os símbolos R^3 e R^4 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, um radical alquilo com 1 a 4 átomos de carbono.

A composição fungicida de acordo com a invenção compreende de modo vantajoso os componentes A e B numa proporção em peso A/B, compreendida entre 0,0005 e 50, de preferência entre 0,001 e 10.

É evidente que a mencionada composição fungicida pode conter um único composto B ou mais de um tal composto, por exemplo 1, 2 ou 3 compostos B, conforme a utilização para a qual se destina.

Prefere-se a composição fungicida de acordo com a invenção para a qual o composto A é o composto de fórmula geral (I) na qual o símbolo M representa um átomo de enxofre e o símbolo n é igual a 0, ainda chamada a (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imidazolina-5-ona.

Prefere-se, como significado do composto B, um dos derivados seguintes:

- um derivado do ácido ditiocarbâmico e dos seus sais escolhidos entre o manebe, o mancozebe, o metirame-zinco;

- um derivado do ácido fosforoso escolhido entre o fosetil-Al, e o próprio ácido fosforoso e os seus sais de cálcio ou de potássio;

- um clorotatonil,

- um derivado que compreende um heterociclo contendo 1 a 2 átomos de azoto escolhidos entre o fluazinam, o fludioxonil, o procloraz;

- um derivado de triazol escolhido entre o bromuconazol, o difenoconazol, o

epoxiconazol, o tebuconazol, o triticonazol,

- um derivado de dicarboximida escolhido entre o folpel ou a iprodiona,
- um derivado de cobre escolhido entre o oxicloreto de cobre ou o hidróxido de cobre,
- uma amida escolhida entre o cimoxanilo, o metalaxilo ou o oxadixilo,
- o dimetomorfo,
- o derivado de tipo fenilbenzamida que responde à fórmula geral (I), na qual o símbolo R^1 representa um átomo de hidrogénio, o símbolo R^2 representa um radical trifluorometilo, o símbolo R^3 representa um radical metilo e o símbolo R^4 representa um radical etilo, ou seja, o derivado de tipo fenilbenzamida chamado N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida.

Entre os significados mais especialmente preferidos do composto B definidos acima, prefere-se ainda o fosetil Al, o macozebe, o cimoxanilo, o dimetomorfo, o oxadixilo ou a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida. De modo perfeitamente inesperado, a composição de acordo com a invenção melhora então de modo notável a acção das matérias activas tomadas separadamente para um determinado número de fungos particularmente nocivos para as culturas, como em particular a vinha ou as solâneas. Esta melhoria traduz-se em particular por diminuição das doses de cada um dos constituintes, o que é particularmente vantajoso para o utilizador e para o meio ambiente. O produto fungicida apresenta desse modo propriedades sinérgicas atestadas pela aplicação do método de Tammes, "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides" Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), p.73-80 ou conforme definido por Limpel, L.E., P.H. Schuldt e D. Lammont, 1962, Proc. NEWCC 16:48-53, utilizando a fórmula

seguinte, também chamada fórmula de Colby:

$$E = X + Y - X.Y/100$$

na qual:

- o símbolo E representa a percentagem esperada de inibição do crescimento do fungo por uma mistura dos dois fungicidas A e B para doses definidas, respectivamente iguais a a e b;

- o símbolo X representa a percentagem de inibição observada pelo fungicida A para a dose a,

- o símbolo Y representa a percentagem de inibição observada pelo fungicida B para a dose b.

Quando a percentagem de inibição observada da mistura é superior a E, existe sinergia.

De modo preferido, quando o componente B é um derivado do ácido fosforoso, e é em particular o fosetil-Al, a relação A/B encontra-se compreendida entre 0,001 e 2, de preferência entre 0,002 e 1.

De modo preferido, quando o componente B é derivado de fórmula geral (II), e é em particular a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida, a relação A/B encontra-se compreendida entre 0,1 e 10, de preferência entre 0,2 e 10, e de modo ainda mais preferido entre 0,25 e 4.

De modo preferido, quando o componente B é o cimoxanil, a relação A/B, encontra-se compreendida entre 0,05 e 4, de preferência entre 0,2 e 4, e de modo mais preferido ainda entre 0,25 e 4.

De modo preferido, quando o componente B é oxadixil, a relação A/B encontra-se compreendida entre 0,5 e 30, de preferência entre 0,5 e 10.

De modo preferido, quando o componente B é um derivado do ácido ditiocarbâmico como o mancozebe, a relação A/B encontra-se compreendida entre 0,02 e 2, de preferência entre 0,1 e 1.

De modo preferido, quando o componente B é um derivado de morfolina e em particular o dimetomorfo, a relação A/B encontra-se compreendida entre 0,1 e 2, de preferência entre 0,2 e 1.

O composto A encontra-se descrito no pedido de patente de invenção europeia Nº 94420167.2 não publicado na data do depósito do presente pedido de patente de invenção.

O composto A de fórmula geral (I) na qual o símbolo M representa um átomo de enxofre e o símbolo n é igual a 0, ou seja a (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imidazolina-5-ona, pode ser preparado do seguinte modo.

Preparação da (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imizazolina-5-ona:

Esta preparação efectua-se em duas etapas.

Primeira etapa:

Numa primeira etapa, prepara-se em primeiro lugar o (2-S) 2-isotiocianato-2-fenil propionato de metilo, de acordo com um dos processos citados em Sulfur Reports Volume 8 (5) páginas 327-375 (1989), a partir do amino-éster correspondente, sendo este último obtido facilmente a partir do α -aminoácido.

Desse modo, num reactor de 20 l, introduzem-se 780 g (3,61 moles) de (+) cloridrato de (2-S) 2-amino-2-fenil-propionato de metilo e a seguir 3,4 l de água. A temperatura é elevada para 20°C. Adicionam-se 3,4 l de tolueno e a seguir adicionam-se, gradualmente 911 g (10,8 moles) de hidrogenocarbonato de sódio durante 1

hora. A temperatura desce para 8-9°C. Despejam-se 276 ml (3,61 moles) de tiofosfénio durante 2 horas. A reacção é acompanhada por uma libertação de gás e uma elevação da temperatura que atinge 24°C no final do vazamento. O meio é ainda mantido 2 horas sob agitação. Após decantação, extrai-se a fase aquosa com 2 l de tolueno. Lavam-se as fases toluénicas reunidas com 4 l de água e a seguir secam-se sobre sulfato de magnésio. Concentra-se a solução sob pressão reduzida.

Obtem-se, desse modo 682 g de (+) (2-S) isotiocianato-2-fenil-propionato de metilo sob a forma de um óleo levemente colorido (Rendimento = 85%).

Mede-se o poder rotatório, de acordo com o método usual e para uma solução de 0,78 g de produto em 100 ml de clorofórmio, igual a +16° (+ ou -6,4°), a uma temperatura de 29°C.

Segunda etapa:

Numa segunda etapa, dissolvem-se 682 g (3,08 moles) de (2-S) 2-fenil-2-isotiocianato-propionato de metilo, preparado pela maneira que acaba de ser descrita, em 4 l de tetra-hidrofurano anidro, e a seguir introduzem-se num reactor de 20 l percorrido por uma corrente de argon. Arrefece-se o conjunto até 15°C. Despejam-se 343 g (3,08 moles) de fenil-hidrazina dissolvida em 2 l de tetra-hidrofurano no decurso de 30 min., mantendo-se a temperatura entre 15°C e 18°C. Mantém-se o meio sob agitação durante 40 min. e a seguir arrefece-se até 0°C. Despeja-se uma solução 346 g (3,08 moles) de butilato terc. de potássio em 4 l de tetra-hidrofurano no decurso de 1 hora, ao mesmo tempo que se mantém a temperatura a 0°C. Prossegue-se a agitação do meio durante 2 horas a 0°C e observa-se a formação de um precipitado rosa claro. Despejam-se 218 ml (3,39

moles) de iodeto de metilo no decurso de 15 min., mantendo-se a temperatura entre 0°C e 3°C e a seguir deixa-se subir a temperatura até à temperatura ambiente, mantendo a agitação durante 2 horas. Despeja-se a mistura reaccional sobre 5 l de água. Após decantação, extrai-se a fase aquosa 3 vezes com 3 l de acetato de etilo. Lavam-se as fases orgânicas reunidas com 5 l de água, secam-se sobre sulfato de magnésio e a seguir concentram-se sob pressão reduzida. Obtêm-se 1099 g de um sólido castanho. Recristaliza-se este último em 2 l de tolueno.

Obtêm-se, após secagem, 555 g de (+) (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imidazolina-5-ona sob a forma de um sólido de cor branca pálida com ponto de fusão a 138°C (Rendimento = 58%).

Mede-se um poder rotatório, de acordo com o método usual, e para uma solução de 0,86 g de produto em 100 ml de etanol igual a +61,1° (+ ou -2,9°) a 27°C.

Mede-se por cromatografia líquida de alto rendimento sobre a fase quiral uma taxa de excesso enantiomérico (e.e) superior a 98%.

Obtêm-se o composto A de fórmula geral (I) na qual o símbolo M representa um átomo de oxigénio e o símbolo n é igual a 0 fazendo reagir a (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imidazolina-5-ona com metanol e na presença de sódio, de acordo com um processo descrito no pedido de patente de invenção EP 599 749.

Obtêm-se o composto A de fórmula geral (I), na qual o símbolo n é igual a 1, a partir dos modos de realização indicados anteriormente mediante modificações dos reagentes reactivos iniciais facilmente acessíveis ao entendido na matéria.

As estruturas que correspondem aos nomes comuns das matérias activas

fungicidas que figuram na definição de B são indicadas em pelo menos uma das 2 obras seguintes:

- "The pesticide manual" editado por Charles R. Worthing e Raymond J. Hance e publicado pelo British Crop Protection Council, 9ª edição;

- o Índice fitossanitário 1994, editado pela Associação de Coordenação Técnica Agrícola, 30ª edição.

No que diz respeito aos derivados de tipo metoxiacrilato, o metil-(E)-2-[2-[6-(2-cianofenóxi)-pirimidin-4-iloxi]-fenil]-3-metóxiacrilato encontra-se descrito no pedido de patente de invenção internacional WO 9208703; o metil-(E)-metoximino [α -(o-tolilóxi)-o-tolil]-acetato encontra-se descrito no pedido de patente de invenção europeia EP 253213; a N-metil-(E)-metoximino-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-acetamida encontra-se descrita no pedido de patente de invenção europeia EP 398692.

O derivado de tipo fenilbenzamida encontra-se descrito no pedido de patente de invenção europeia EP 0 578 586 publicado em 12 de janeiro de 1994.

A composição fungicida de acordo com a invenção compreende, como matéria activa, o composto A e pelo menos um composto B em mistura com os suportes sólidos ou líquidos, aceitáveis em agricultura e os agentes tensioactivos também aceitáveis em agricultura. Em particular, são utilizáveis os suportes inertes e usuais e os agentes tensioactivos usuais. Essas composições abrangem não somente as composições prontas para serem aplicadas sobre a cultura a ser tratada mediante um dispositivo adaptado, tal como um dispositivo de pulverização, mas também as composições concentradas comerciais que devem ser diluídas antes da aplicação sobre a cultura. Designa-se por matéria activa a combinação do composto A com

11758

pelo menos um composto B.

Essas composições podem conter também qualquer tipo de outros ingredientes, tais como, por exemplo colóides protectores, adesivos, espessantes, agentes tixótropicos, agentes de penetração, estabilizantes, sequestrantes, etc. De um modo mais geral, os compostos A e B podem ser combinados com todos os aditivos sólidos ou líquidos que correspondem às técnicas habituais de colocação em formulação.

De um modo geral, as composições de acordo com a invenção contêm habitualmente entre 0,05 e 95% (em peso) de matéria activa, um ou vários suportes sólidos ou líquidos e, eventualmente, um ou vários agentes tensioactivos.

Pelo termo "suporte", na presente exposição, designa-se uma matéria orgânica ou mineral, natural ou sintética, com a qual se combina a matéria activa para facilitar sua aplicação sobre as partes aéreas da planta. Esse suporte é, portanto, geralmente inerte e deve ser aceitável em agricultura, em particular sobre a planta tratada. O suporte pode ser sólido (argilas, silicatos naturais ou sintéticos, sílica, resinas, ceras, adubos sólidos, etc.) ou líquido (água, álcoois, em particular o butanol, etc.).

O agente tensioactivo pode ser um agente emulsionante, dispersante ou molhante de tipo iónico ou não iónico, ou uma mistura de tais agentes tensioactivos. Pode-se citar, por exemplo, os sais de ácidos poliacrílicos, os sais de ácidos lignossulfónicos, os sais de ácidos fenolsulfónicos ou naftalenossulfónicos, os policondensados de óxido de etileno com álcoois gordos ou com ácidos gordos ou com aminas gordas, fenóis substituídos (em particular, alquilfenóis ou arilfenóis), sais de ésteres de ácidos sulfossuccínicos, derivados da taurina (em particular,

alquilauratos), ésteres fosfóricos de álcoois ou de fenóis polioxietilados, ésteres de ácidos gordos e de polióis, os derivados com função sulfato, sulfonato e fosfato dos compostos precedentes. A presença de pelo menos um agente tensioactivo é geralmente indispensável quando a matéria activa e/ou o suporte inerte não são solúveis em água e quando o agente vector da aplicação for a água.

Desse modo, as composições de uso agrícola de acordo com a invenção podem conter a matéria activa entre limites muito afastados que vão de 0,05% a 95% (do peso). O seu teor de agente tensioactivo encontra-se vantajosamente compreendido entre 5% e 40% em peso.

Estas composições de acordo com a invenção apresentam-se por sua vez sob formas bastante diversas, sólidas ou líquidas.

Como formas de composições sólidas, podem-se citar os pós para polvilhação (com um teor de matéria activa que pode ir até 100%) e os granulados, em particular os obtidos por extrusão, por compactação, por impregnação de um suporte granulado, por granulação a partir de um pó (encontrando-se o teor de matéria activa desses granulados compreendido entre 0,5 e 80% para esses últimos casos), os comprimidos ou pastilhas efervescentes.

A composição fungicida de acordo com a invenção pode ainda ser utilizada sob a forma de pós para polvilhação; pode-se também utilizar uma composição que compreende 50 g de matéria activa e 950 g de talco; é possível também utilizar uma composição que compreende 20 g de matéria activa, 10 g de sílica finamente dividida e 970 g de talco; mistura-se e mói-se esses constituintes e aplica-se a mistura por polvilhação.

Como formas de composições líquidas ou destinadas a constituir

composições líquidas por ocasião da aplicação, podem-se citar as soluções, em particular os concentrados solúveis em água, os concentrados emulsionáveis, as emulsões, as suspensões concentradas, os aerossóis, os pós molháveis (ou pó para pulverizar), as pastas, os geles.

Os concentrados emulsificáveis ou solúveis compreendem mais frequentemente entre 10 e 80% de matéria activa, contendo as emulsões ou soluções prontas para a aplicação, por sua vez, entre 0,001 e 20% de matéria activa.

Além do solvente, os concentrados emulsionáveis podem conter, quando necessário, entre 2 e 20% de aditivos apropriados como estabilizantes, agentes tensioactivos, agentes de penetração, inibidores da corrosão, corantes ou os adesivos citados anteriormente.

A partir desses concentrados, é possível obter por diluição com água emulsões com qualquer das concentrações desejadas, que convêm particularmente à aplicação sobre as culturas.

A título de exemplo, indica-se a seguir a composição de alguns concentrados emulsionáveis:

Exemplo CE 1:

- matéria activa	400 g/l
- dodecilbenzeno-sulfonato alcalino	24 g/l
- nonilfenol oxietilado com 10 moléculas de óxido de etileno	16 g/l
- ciclo-hexanona	200 g/l
- solvente aromático	q.b.p. 1 litro

De acordo com uma outra fórmula de concentrado emulsionável, utilizam-se:

Exemplo CE 2:

- matéria activa	250 g
- óleo vegetal epoxidado	25 g
- mistura de sulfonato de alquilarilo e de éter de poliglicol e de álcoois gordos	100 g
- dimetilformamida	50 g
- xileno	575 g

Preparam-se as suspensões concentradas, também aplicáveis em pulverização, de modo a obter-se um produto fluido estável que não se deposite e contém habitualmente entre 10 e 75% de matéria activa, entre 0,5 e 15% de agentes tensoactivos, entre 0,1 e 10% de agentes tixotrópicos, entre 0 e 10% de aditivos apropriados, como antiespumas, inibidores da corrosão, estabilizantes, agentes de penetração e adesivos e, como suporte, água ou um líquido orgânico no qual a matéria activa é pouco ou nada solúvel; podem dissolver-se algumas matérias sólidas orgânicas ou sais minerais no suporte para ajudar a impedir a sedimentação ou como antigeles para a água.

A título de exemplo, indica-se uma composição de suspensão concentrada:

Exemplo SC I:

- matéria activa	500 g
- fosfato de tristirilfenol polietoxilado	50 g
- alquilfenol polietoxilado	50 g
- policarboxilato de sódio	20 g
- etileno-glicol	50 g
- óleo organopolissiloxânico (antiespuma)	1 g

- | | |
|------------------|---------|
| - polissacarídeo | 1,5 g |
| - água | 316,5 g |

Os pós molháveis (ou pó para pulverizar) são habitualmente preparados de modo que contenham 20 a 95% de matéria activa, e contêm habitualmente, além do suporte sólido, entre 0 e 30% de um agente molhante, entre 3 e 20% de um agente dispersante e, quando necessário, entre 0,1 e 10% de um ou vários estabilizantes e/ou outros aditivos, como agentes de penetração, adesivos ou agentes antiaglomerantes, corantes, etc.

Para se obter os pós para pulverizar ou pós molháveis, misturam-se intimamente as matérias activas nos misturadores apropriados com as substâncias adicionais e moem-se em moinhos ou outros dispositivos de moagem apropriados. Obtêm-se, desse modo, pós para pulverizar cuja molhabilidade e colocação em suspensão são vantajosas: é possível colocá-los em suspensão com água em qualquer concentração desejada e essas suspensões são utilizáveis de modo muito vantajosamente em particular para a aplicação sobre as folhas de vegetais.

Em vez de pós molháveis, podem realizar-se pastas. As condições e modalidades de realização e de utilização destas pastas são semelhantes às dos pós molháveis ou pós para pulverizar.

A título de exemplo, indicam-se a seguir diversas composições de pós molháveis (ou pós para pulverizar):

Exemplo PM 1:

- | | |
|---|------|
| - matéria activa | 50% |
| - álcool gordo etoxilado (agente molhante) | 2,5% |
| - feniletilfenol etoxilado (agente dispersante) | 5% |

- giz (suporte inerte) 42,5%

Exemplo PM 2:

- matéria activa 10%

- álcool sintético oxo de tipo ramificado, em
C13 etoxilado com 8 a 10 moléculas de óxido
de etileno (agente molhante) 0,75%

- lignossulfonato de cálcio neutro
(agente dispersante) 12%

- carbonato de cálcio (carga inerte) q.b.p. 100%

Exemplo PM 3:

Este pó molhável contém os mesmos ingredientes que no exemplo precedente, nas proporções a seguir:

- matéria activa 75%

- agente molhante 1,50%

- agente dispersante 8%

- carbonato de cálcio (carga inerte) q.b.p. 100%

Exemplo PM 4:

- matéria activa 90%

- álcool gordô etoxilado (agente molhante) 4%

- feniletilfenol etoxilado (agente dispersante) 6%

Exemplo PM 5:

- matéria activa 50%

- mistura de tensoactivos aniónicos e
não iónicos (agente molhante) 2,5%

- lignossulfonato de sódio (agente dispersante) 5%
- argila caulínica (suporte inerte) 42,5%

As dispersões e emulsões aquosas, por exemplo as composições obtidas mediante diluição com água de um pó molhável ou de um concentrado emulsionável de acordo com a invenção, encontram-se compreendidas no âmbito geral da presente invenção. As emulsões podem ser do tipo água-em-óleo ou óleo-em-água, e podem ter uma consistência espessa como a de uma "maionese".

As composições fungicidas de acordo com a invenção podem ser formuladas sob a forma de granulados dispersáveis em água também incluídos no âmbito da invenção.

Estes granulados dispersáveis, de densidade aparente geralmente compreendida entre aproximadamente 0,3 e 0,6 têm uma dimensão de partículas geralmente compreendida entre aproximadamente 150 e 2000 e de preferência entre 300 e 1500 microns.

O teor de matéria activa destes granulados encontra-se geralmente compreendido entre aproximadamente 1% e 90%, e de preferência entre 25% e 90%.

O restó do granulado é essencialmente composto por uma carga sólida e eventualmente por adjuvantes tensioactivos que conferem ao granulado propriedades de dispersibilidade na água. Estes granulados podem ser essencialmente de dois tipos distintos, dependendo de a carga retida ser solúvel ou não em água. Quando a carga é hidrossolúvel, a mesma pode ser mineral, ou de preferência, orgânica. Foram obtidos excelentes resultados com a ureia. No caso de uma carga insolúvel, a mesma é de preferência mineral, como por exemplo o caulino ou a bentonite. A mesma é então vantajosamente acompanhada por agentes tensioactivos (em proporção de 2 a

20% em peso do granulado) dos quais mais de metade é, por exemplo, constituída por pelo menos um agente dispersante, essencialmente aniónico, como um polinaftaleno-sulfonato alcalino ou alcalino-terroso ou um lignossulfonato alcalino ou alcalino-terroso, sendo o resto constituído por agentes molhantes não iónicos ou aniónicos tal como um alquil-naftaleno-sulfonato alcalino ou alcalino-terroso.

Por outro lado, muito embora isso não seja indispensável, podem-se adicionar outros adjuvantes tais como agentes antiespuma.

Pode preparar-se o granulado de acordo com a invenção mediante mistura dos ingredientes necessários e a seguir granulação segundo várias técnicas já conhecidas (drageificador, leito fluidizado, atomizador, extrusão, etc...). Termina-se geralmente por uma trituração seguida por uma peneiração até à dimensão de partícula escolhida nos limites mencionados acima. Podem-se ainda utilizar granulados obtidos como anteriormente e a seguir impregnados com uma composição que contém a matéria activa.

De preferência obtém-se por extrusão, operando como indicado nos exemplos a seguir.

Exemplo GD1: Granulados Dispersáveis

Em um misturador, mistura-se 90% em peso de matéria activa e 10% de ureia em forma de pérolas. A mistura é a seguir moída em um moího de pinos. Obtém-se um pó que se humidifica com aproximadamente 8% em peso de água. Extrusiona-se o pó húmido numa extrusora de rolo perfurado. Obtém-se um granulado que se seca e a seguir se tritura e peneira, de modo a somente guardar respectivamente os granulados com uma dimensão compreendida entre 150 e 2000 microns.

Exemplo GD2: Granulados Dispersáveis

258

Em um misturador, misturam-se os constituintes seguintes:

- | | |
|---|-----|
| - matéria activa | 75% |
| - agente molhante (álquilnaftaleno-sulfonato de sódio) | 2% |
| - agente dispersante (polinaftaleno-sulfonato de sódio) | 8% |
| - carga inerte insolúvel na água (caulino) | 15% |

Granula-se esta mistura em leite fluidizado, na presença de água, e a seguir seca-se, tritura-se e peneira-se de modo a obter-se granulados com uma dimensão compreendida entre 0,15 e 0,80 mm.

Esses granulados podem ser utilizados isolados, em solução ou dispersão em água de modo a obter-se a dose pretendida. Podem também ser utilizados para preparar associações com outras matérias activas, em particular fungicidas, encontrando-se estas últimas sob a forma de pós molháveis, ou de granulados ou de suspensões aquosas.

No que diz respeito às composições adaptadas para o armazenamento e o transporte, elas contêm mais vantajosamente entre 0,5 e 95% (em peso) de matéria activa.

A invenção tem finalmente por objecto um processo de combate, a título curativo ou preventivo, contra os fungos fitopatogénicos das culturas, caracterizado pelo facto de se aplicar sobre as partes aéreas dos vegetais uma quantidade eficaz e não fitotóxica de uma composição fungicida de acordo com a invenção.

Os fungos fitopatogénicos das culturas que podem ser combatidos por esse processo são em particular os:

- do grupo dos oomicetos:
 - do género *Phytophthora*, tal como *Phytophthora infestans* (míldio)

das solâneas, em particular da batata ou do tomate), *Phytophthora citrophthora*, *Phytophthora capsici*, *Phytophthora cactorum*, *Phytophthora palmivora*, *Phytophthora cinnamoni*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*.

- da família das Peronosporáceas, em particular *Plasmopara viticola* (mildio da videira), *Plasmopara halstedei* (mildio do girassol), *Pseudoperonospora sp* (em particular o mildio das cucurbitáceas e do lúpulo), *Bremia lactucae* (mildio da alface), *Peronospora tabacinae* (mildio do tabaco),

- do grupo dos adelomicetos:

- do género *Alternaria*, por exemplo *Alternaria solani* (alternariose das solâneas, em particular do tomate e da batata),

- do género *Guignardia*, em particular *Guignardia bidwelli* (ferrugem preta da videira),

- do género *Oidium*, por exemplo o oídio da videira (*Uncinula necator*); oídio das culturas leguminosas, por exemplo *Erysiphe polygoni* (oidio das crucíferas); *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*; (oidio das cucurbitáceas, das compostas e do tomate); *Erysiphe communis* (oidio da beterraba e do repolho); *Erysiphe pisi* (oidio da ervilha e da alfafa); *Erysiphe polyphaga* (oidio do feijão e do pepino); *Erysiphe umbelliferarum* (oidio das umbelíferas, em particular da cenoura); *Sphaerotheca humuli* (oidio do lúpulo); *Erysiphe graminis* (oidio dos cereais).

- do género *Septoria*, por exemplo *Septoria nodorum* ou *Septoria tritici* (septoriose dos cereais);

- do grupo de Basidiomicetos:

- do género *Puccinia*, por exemplo *Puccinia recondita* ou *striiformis*

(ferrugem do trigo).

Aplica-se a composição fungicida objecto da invenção mediante diferentes processos de tratamento tais como:

- a pulverização sobre as partes aéreas das culturas a tratar com um líquido que contém a mencionada composição;

a polvilhação, a incorporação no solo de granulados ou de pós, a rega, a injeção nas árvores ou a aplicação com trincha.

A pulverização de um líquido sobre as partes aéreas das culturas a tratar é o processo de tratamento preferido.

Por "quantidade eficaz e não fitotóxica", entende-se uma quantidade de composição de acordo com a invenção suficiente para permitir o controlo ou a destruição dos fungos presentes ou susceptíveis de aparecer nas culturas, e que não acarreta para as mencionadas culturas qualquer sintoma de fitotoxicidade. Uma tal quantidade é susceptível de variar entre limites afastados conforme o fungo a ser combatido, o tipo de cultura, as condições climáticas e a natureza do composto B compreendido na composição fungicida de acordo com a invenção. Essa quantidade pode ser determinada por ensaios sistemáticos no campo, ao alcance do entendido na matéria.

Nas condições usuais da prática agrícola, doses de composição fungicida de acordo com a invenção, por volume de líquido de pulverização, compreendidas entre 1 g/hl e 500 g/hl, e que correspondem sensivelmente a doses por hectare compreendidas entre 10 h/ha e 5000 g/ha, dão em geral bons resultados.

Os exemplos seguintes são dados a título meramente ilustrativo da invenção, que os mesmos não limitam de modo algum.

Nesses exemplos, o composto A utilizado é a (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imidazolina-5-ona.

Nas figuras anexas ao presente texto, a dose de cada matéria activa tomada isoladamente, requerida para o controlo do fungo fitopatogénico ao nível indicado, é comparada com a de duas matérias activas tomadas em mistura. A dose eficaz de cada matéria activa tomada isoladamente encontra-se indicada no eixo das abcissas e das ordenadas, e traça-se uma linha recta cortando estes 2 eixos e ligando estas 2 doses. Quando uma matéria activa tomada isoladamente não é eficaz (por exemplo o fosetil-Al na figura 1), a linha recta é paralela ao eixo das coordenadas que indica as doses desta matéria activa. No que diz respeito às 2 matérias activas tomadas em mistura, a dose de mistura para uma determinada proporção é indicada por um ponto. Traça-se uma recta entre este ponto e a origem do sistema de eixos, de modo que a proporção das matérias activas possa ser indicada comodamente para cada proporção testada.

Exemplo 1: Ensaio in vivo da associação de A com o fosetil-Al sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) mediante tratamento preventivo a 48 horas.

Prepara-se uma suspensão de 60 mg compreendendo os compostos A e B numa mistura líquida constituída por 0,3 ml de um agente tensioactivo (oleato de derivado polioxietilenado do sorbitano) diluído a 10% em água e 60 ml de água.

O composto B é o fosetil-Al; a relação A/B é 0,05 - 0,1 - 1.

Cultivam-se plantas de tomateiro (variedade Marmande) em pequenos copos. Quando estas plantas têm a idade de um mês (estágio de 5 a 9 folhas, altura de 12 a 15 cm) tratam-se mediante pulverização da suspensão acima.

Ao cabo de 48 horas, contamina-se cada planta mediante pulverização por

meio de uma suspensão aquosa de esporos (30000 sp/cm^3) de *Phytophthora infestans*.

Após esta contaminação, colocam-se as plantas de tomateiro em incubação durante 7 horas a 20°C aproximadamente em atmosfera saturada de humidade.

A leitura é feita 7 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas.

Os resultados obtidos encontram-se indicados sob a forma de pontos, que correspondem a 90% de destruição do parasita, e colocados em um diagrama de Tamme que comporta em abcissas as doses de A expressas em mg/l e em ordenadas as doses de B também em mg/l.

Obtém-se o diagrama da figura 1, na qual se verifica que o Fosetil-Al não tem quando é aplicado isoladamente, qualquer eficácia nas condições do ensaio. Verifica-se, contudo, que a adição de Fosetil-Al permite, de modo perfeitamente inesperado, baixar a dose de A necessária para a destruição de 90% do parasita abaixo de 309 mg/l que corresponde à dose de A isolado que é necessária aplicar para se obter a mesma percentagem de destruição.

A disposição dos pontos obtidos indica portanto um efeito unilateral, qualificado em lingua inglesa conforme o método de Tamme acima mencionado de "one sided effect". Essa disposição corresponde a uma isóbola de tipo II conforme o mencionado método (página 74 da referência bibliográfica correspondente já citada) e é característica de uma sinergia.

Exemplo 2: Ensaio in vivo da associação de A com o fosetil-Al sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento preventivo a 72 horas.

Prepara-se uma suspensão de 60 mg que compreende os compostos A e B

numa mistura líquida constituída por 0,3 ml de um agente tensioactivo (oleato de derivado polioxietilenado do sorbitano) diluído a 10% em água e por 60 ml de água.

O composto B é o fosetil-Al; a relação A/B é de 0,002 - 0,004 - 0,02.

Cultivam-se cortes de videira (Vitis vinifera), da variedade Chardonnay, em pequenos copos. Quando estas plantas têm a idade de 2 meses (estágio de 8 a 10 folhas, altura de 10 a 15 cm), tratam-se mediante pulverização com a suspensão acima.

Tratam-se plantas utilizadas como testemunhas com uma suspensão similar mas que não contém matéria activa ("padrão de formulação").

Após secagem durante 72 horas, contamina-se cada planta mediante pulverização de uma suspensão aquosa de esporos de *Plasmopara viticola* obtida a partir de folhas esporuladas contaminadas 7 dias antes. Esses esporos são colocados em suspensão na proporção de 100.000 unidades por cm^3 .

As plantas contaminadas são a seguir colocadas em incubação durante dois dias a 18°C aproximadamente, em atmosfera saturada de humidade e a seguir durante 5 dias a 20-22°C sob 90-100% de humidade relativa.

A leitura é feita 7 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas.

Os resultados obtidos encontram-se indicados sob a forma de pontos, correspondendo a 90% de destruição do parasita e colocados num diagrama de isóbola de Tammes que comporta em abscissas as doses de A expressas em mg/l e em ordenadas as doses de B também em mg/l.

Obtém-se o diagrama da figura 2, no qual se verifica que o Fosetil-Al não tem, quando é aplicado isoladamente, qualquer eficácia nas condições do ensaio.

Verifica-se, contudo, que a adição de Fosetil-Al permite, de modo perfeitamente inesperada, baixar a dose de A necessária para a destruição de 90% do parasita abaixo de 20 mg/l que corresponde à dose de A isolado que é necessário aplicar para se obter a mesma percentagem de destruição.

A disposição dos pontos obtida indica, portanto, um efeito unilateral, qualificado em língua inglesa conforme o método de Tammes citado anteriormente de "one sided effect". Essa disposição corresponde a uma isóbola de tipo II conforme o mencionado método (página 74 da referência bibliográfica correspondente já citada) e é característica de uma sinergia.

Exemplo 3: Ensaio in vivo da associação de A com o mancozebe sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento preventivo a 24 horas.

Repete-se o exemplo 2, utilizando como componente B o mancozebe, adoptando-se concentrações de A e B na suspensão de tratamento das plantas iguais respectivamente a 3,2 e 12,5 mg/l e finalmente procedendo à contaminação 24 horas após o tratamento.

A eficácia medida, bem como a eficácia dos produtos A e B isolados medidas nas mesmas condições, é indicada na tabela a seguir.

	Dose (em mg/l)	Eficácia (em %)
composto A	3,2	80,8
mancozebe	12,5	0
composto A + mancozebe	3,2 + 12,5	90,4

Exemplo 4: Ensaio in vivo da associação de A com o cimoxanil sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) mediante tratamento preventivo a 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como componente B o cimoxanil, adoptando as relações A/B na suspensão de tratamento das plantas iguais a

0,25 - 0,5 - 2 - 4.

Obtém-se o diagrama da figura 3 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 5: Ensaio in vivo da associação de A com a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida sobre *Phytophthora infestans* (míldio do tomate) por tratamento preventivo a 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como componente B a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida, e adoptando as relações A/B na suspensão de tratamento das plantas iguais a 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4.

Os resultados obtidos encontram-se indicados sob a forma de pontos, correspondentes a 90% de destruição do parasita e colocados num diagrama de Tammes que comporta em abcissas as doses de A expressas em mg/l e em ordenadas as doses de B também em mg/l.

Obtém-se o diagrama da figura 4 no qual se verifica que a adição de uma dose de A inferior a 163 mg/l (que corresponde à dose de A isolada que é necessária aplicar para se obter a destruição de 90% do parasita) permite, de modo perfeitamente inesperado, baixar a dose de B necessária para a destruição de 90% do parasita abaixo de 166 mg/l (correspondendo este valor à dose de B isolado que é necessário aplicar para se obter essa mesma percentagem de destruição).

A disposição dos pontos obtida indica, portanto, um efeito bilateral, qualificado em líquida inglesa conforme o método de Tammes citado anteriormente de "two sided effect". Essa disposição corresponde a uma isóbola de tipo III conforme o mencionado método (página 75 da referência bibliográfica correspondente já citada) e é característica de uma sinergia.

Exemplo 6: Ensaio in vivo da associação de A com o dimetomorfe sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) por tratamento preventivo a 48 horas.

Repete-se o exemplo 1, utilizando como componente B o dimetomorfe e adoptando relações A/B na suspensão de tratamento das plantas iguais a 0,25-0,5-1.

Obtém-se o diagrama da figura 5, no qual a disposição dos pontos é análoga à obtida no exemplo 5 e é característica de uma sinergia.

Exemplo 7: Ensaio in vivo da associação de A com o oxadixil sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira, estirpe sensível às fenilamidas) por tratamento curativo às 48 horas.

Prepara-se uma suspensão de 60 mg que compreende os compostos A e B numa mistura líquida constituída por 0,3 ml de um agente tensioactivo (oleato de derivado polioxietilenado do sorbitano) diluído a 10% em água e por 60 ml de água.

O composto B é o oxadixil; a relação A/B é 0,5-1-2-4.

Cultivam-se cortes de videira (*Vitis vinifera*), da variedade Chardonnay, em pequenos copos. Quando essas plantas têm uma idade de 2 meses (estágio de 8 a 10 folhas, altura de 10 a 15 cm), contaminam-se mediante pulverização de uma suspensão aquosa de esporos de *Plasmopara viticola* obtida a partir de folhas esporuladas contaminadas 7 dias antes. Esses esporos são colocados em suspensão na proporção de 100.000 unidades por cm³.

As plantas contaminadas são a seguir tratadas 48 horas após a contaminação por pulverização com a suspensão de produto fungicida preparada acima.

Tratam-se as plantas utilizadas como testemunhas com uma suspensão similar, mas que não contém matéria activa ("padrão de formulação").

As plantas contaminadas depois de tratadas são em seguida colocadas em

incubação durante dois dias a 18°C aproximadamente, em atmosfera saturada de humidade, e a seguir durante 5 dias a 20-22°C sob 90-100% de humidade relativa.

A leitura é feita 7 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas.

Os resultados obtidos encontram-se indicados sob a forma de pontos, que correspondem a 70% de destruição do parasita, e colocados em um diagrama de isóbola de Tammes que comporta em abcissas as doses de A expressas em mg/l e em ordenadas as doses de B também em mg/l.

Obtém-se o diagrama da figura 6, na qual a disposição dos pontos é análoga à obtida no exemplo 5 e é característica de uma sinergia.

Exemplo 8: Ensaio in vivo da associação de A com o clorotalonil sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) por tratamento preventivo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como composto B o clorotalonil; a relação A/B é 0,125 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2. Os resultados verificados correspondem a 70% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 7 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 9: Ensaio in vivo da associação de A com o dimetomorfe sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento curativo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 7 utilizando como composto B o dimetomorfe; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 4. Anotam-se os resultados que correspondem a 90% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 8 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 10: Ensaio in vivo da associação de A com o metalaxil sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate; estirpe sensível às fenilamidas) por tratamento preventivo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como composto B o metalaxil; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1 - 2. Utiliza-se uma estirpe sensível às fenilamidas.

Obtém-se o diagrama da figura 9 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 11: Ensaio in vivo da associação de A com o metalaxil sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 2 utilizando como composto B o metalaxil; a relação A/B é de: 2 - 4 - 8. Procede-se à contaminação das plantas de videira 24 horas após ter tratado as mesmas com a suspensão que compreende a mistura de A e de B.

Obtém-se o diagrama da figura 10 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 12: Ensaio in vivo da associação de A com o ácido fosforoso sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) por tratamento preventivo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como composto B o ácido fosforoso; a relação A/B é de 0,025 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 1. Anotam-se os resultados que correspondem a 70% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 11 que mostra uma disposição dos pontos também análoga à do exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 13: Ensaio in vivo da associação de A com o sal de sódio do ácido fosforoso sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 2 utilizando como composto B o sal de sódio do ácido fosforoso; a relação A/B é de 0,025 - 0,05 - 0,1. Procede-se à contaminação das plantas de videira 24 horas após ter tratado as mesmas com a suspensão que compreende a mistura de A e de B.

Obtém-se o diagrama da figura 12 que mostra uma disposição dos pontos também análoga à do exemplo 2, característica de uma sinergia.

Exemplo 14: Ensaio in vivo da associação de A com o cimoxanil sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) por tratamento preventivo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 1, utilizando como composto B o cimoxanil; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1 - 2. Anota-se os resultados que correspondem a 70% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 13 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 15: Ensaio in vivo da associação de A com o cimoxanil sobre *Phytophthora infestans* (mildio do tomate) por tratamento curativo às 24 horas.

Prepara-se uma suspensão de 60 mg que compreende os compostos A e B numa mistura líquida constituída por 0,3 ml de um agente tensioactivo (oleato de derivado polioxietilenado do sorbitano) diluído a 10% em água e por 60 ml de água.

O composto B é o cimoxanil; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1 - 2.

Cultivam-se plantas de tomateiro (variedade Marmande) em pequenos copos. Quando essas plantas têm um mês de idade (estádio de 5 a 6 folhas, altura de 12 a 15 cm), contaminam-se por pulverização com uma suspensão aquosa de esporos (30.000 sp/cm^3) de *Phytophthora infestans*.

Ao cabo de 24 horas, contaminam-se essas plantas por pulverização da

suspensão acima.

A seguir, colocam-se as plantas de tomateiro em incubação durante 7 dias a 20°C aproximadamente em atmosfera saturada de humidade.

Faz-se a leitura 7 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas.

Os resultados obtidos encontram-se indicados sob a forma de pontos, que correspondem a 90% de destruição do parasita e colocados em um diagrama de Tammes que comporta em abcissas as doses de cimoxanil expressas em mg/l e em ordenadas as doses de A também em mg/l.

Obtém-se o diagrama da figura 14 no qual a disposição dos pontos indica um efeito unilateral característico de uma sinergia.

Exemplo 16: Ensaio in vivo da associação de A com a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento curativo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 7 utilizando como componente B a N-metil-N-etil-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida, adoptando relações A/B na suspensão de tratamento das plantas iguais a 0,25 - 0,5 - 1 - 4.

Obtém-se o diagrama da figura 15 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 17: Ensaio in vivo da associação de A com o metil-(E)-metoximino-[α -(otoliloxi)-otolil]-acetato sobre *Plasmopara viticola* (mildio da videira) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 2 utilizando como componente B o metil-(E)-metoximino-[α -(otoliloxi)-o-tolil]-acetato, adoptando relações A/B na suspensão de

tratamento das plantas iguais a 0,25 - 0,5 - 1. Procede-se à contaminação das plantas de videira 24 horas após se ter tratado as mesmas com a suspensão que compreende a mistura de A e de B.

Obtém-se o diagrama da figura 16 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 18: Ensaio in vivo da associação de A com o metil-(E)-metoximino-[α -(otoliloxi)-o-tolil]-acetato sobre *Plasmopara viticola* (míldio da videira) por tratamento curativo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 7 utilizando como composto B o metil-(E)-metoximino-[α -(otoliloxi)-o-tolil]-acetato; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1. Anotam-se os resultados que correspondem a 90% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 17 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 19: Ensaio in vivo da associação de A com o metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-iloxi]-fenil}-3-metoxiacrilato sobre *Phytophthora infestans* (míldio do tomate) por tratamento preventivo às 48 horas.

Repete-se o exemplo 1 utilizando como composto B o metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-iloxi]-fenil}-3-metoxiacrilato; a relação A/B é de 0,25 - 0,5 - 1. Anotam-se os resultados que correspondem a 90% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 18 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 20: Ensaio in vivo da associação de A com o fluazinam sobre *Phytophthora infestans* (míldio da batata estirpe sensível às fenilamidas) por

tratamento curativo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 15 utilizando batatas (variedade Bintje) e tomando como composto B o fluazinam; a relação A/B é de 0,11 - 0,33 - 1.

Obtém-se o diagrama da figura 19.

Exemplo 21: Ensaio in vivo da associação de A com o epoxiconazol sobre *Septoria nodorum* (septoriose do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Prepara-se uma suspensão concentrada aquosa de A a 500 g/l.

O componente B é o epoxiconazol de que se utiliza uma suspensão concentrada aquosa a 125 g/l.

Realizam-se a seguir suspensões que compreendem A e/ou B diluídos em água, de modo a dar à relação A/B os valores seguintes: 0,25 - 0,5. Em todos os casos obtém-se uma suspensão diluída homogênea.

Cultivam-se grãos de trigo da variedade Talent em pequenos copos colocados em uma célula climática na qual a temperatura é de aproximadamente 10°C e a humidade relativa é de aproximadamente 70%. Quando essas plantas têm uma idade de 15 dias (tamanho de 8 a 10 cm) tratam-se por aplicação de uma suspensão diluída, tal como a preparada acima.

Realiza-se essa aplicação por meio do sistema de tubeira que pulveriza o líquido em forma de um cone, cujo ângulo no cume está compreendido entre 70 e 110°. Um tal sistema é qualificado de tubeira de jacto pincel. Esse sistema de tubeira é fixado a um carrinho que efectua um movimento de translação em relação aos pequenos copos dispostos numa placa fixa.

Um tal sistema permite exprimir a dose de A e/ou B aplicada em gramas por hectare.

As condições experimentais são tais que o volume de suspensão aquosa diluída aplicado aos pequenos copos é de 250 l/ha.

Ao cabo de 24 horas, contamina-se cada planta mediante pulverização com uma suspensão aquosa de esporos (500.000 sp/cm^3) de *Septoria nodorum*.

Após essa contaminação, colocam-se as plantas de trigo em incubação durante 7 dias a 20°C aproximadamente.

A leitura é feita 7 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas contaminadas pelo parasita, mas não tratadas.

Os resultados obtidos são indicados sob a forma de pontos, que correspondem a 90% de destruição do parasita e colocados num diagrama de Tamme que comporta em abcissas a dose de epoxiconazol, expressa em g/ha, e em ordenadas a dose de A também em g/ha.

Obtém-se o diagrama da figura 20 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 22: Ensaio in vivo da associação de A com a epoxiconazol sobre *Puccinia recondita* (ferrugem castanha do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 21, dando à relação A/B os valores seguintes: 0,1-0,2-1-2, e efectuando a contaminação com uma suspensão aquosa de esporos (100.000 sp/cm^3) de *Puccinia recondita*.

A leitura é feita 10 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas contaminadas pelo parasita, mas não tratadas.

Obtém-se o diagrama da figura 21.

Exemplo 23: Ensaio in vivo da associação de A com o epoxiconazol sobre *Septoria tritici* (septoriose do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 21, dando à relação A/B os valores seguintes: 0,25-0,5-1 e utilizando grãos de trigo da variedade Darius.

Efectua-se a contaminação com uma suspensão aquosa de esporos (500.000 sp/cm³) de *Septoria tritici* e realiza-se a incubação a uma temperatura de 18°C e de 15°C de noite durante um período de 21 dias.

A leitura é feita 21 dias após a contaminação, em comparação com as plantas testemunhas contaminadas pelo parasita, mas não tratadas.

Obtém-se o diagrama da figura 22 que mostra uma disposição dos pontos análoga ao exemplo 21, característica de uma sinergia.

Exemplo 24: Ensaio in vivo da associação de A com o propiconazol sobre *Puccinia recondita* (ferrugem castanha do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 22, tomando-se como composto B o propiconazol, do qual se utiliza um concentrado solúvel a 125 g/l, e dando à relação A/B os valores seguintes: 0,5-1-2.

Anotam-se os resultados que correspondem a 70% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 23 que mostra uma disposição dos pontos análoga à do exemplo 5, característica de uma sinergia.

Exemplo 25: Ensaio in vivo da associação de A com o propiconazol sobre *Septoria nodorum* (septoriose do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 21, tomando como composto B o propiconazol, do qual se utiliza um concentrado solúvel a 125 g/l, e dando à relação A/B os valores seguintes: 0,5-1-2.

Obtém-se o diagrama da figura 24 que mostra uma disposição de pontos característica de uma sinergia.

Repete-se também esse exemplo dando à relação A/B os valores seguintes:

0,1-0,2-1.

Obtém-se o diagrama da figura 25 que mostra uma disposição dos pontos característica de um sinergia.

Exemplo 26: Ensaio in vivo da associação de A com o propiconazol sobre *Septoria tritici* (septoriose do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 23, tomando como composto B o propiconazol, do qual se utiliza um concentrado solúvel a 125 g/l, e dando à relação A/B os valores seguintes: 0,1-0,2-1.

Verifica-se os resultados que correspondem a 90% de destruição do parasita.

Obtém-se o diagrama da figura 26 que mostra uma disposição de pontos análoga ao exemplo 1, característica de uma sinergia.

Exemplo 27: Ensaio in vivo da associação de A com o procloraze sobre *Septoria nodorum* (septorise do trigo) por tratatamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 21, tomando como composto B o procloraze e realizando concentrados emulsionáveis de A e de B a, respectivamente, 150 e 320 g/l numa mistura de álcool benzílico e de solvente de tipo aromático no qual foi introduzido um par de tensioactivos constituído por óleo de ricino etoxilato com 33 moles de óxido de etileno e de alquilarilsulfonato de cálcio.

Realizam-se as emulsões que compreendem A e/ou B diluídas em água, de modo a dar à relação A/B os valores seguintes: 0,25-1-2. Em todos os casos, obtém-se também uma emulsão diluída homogênea.

Obtém-se o diagrama da figura 27 que mostra uma disposição dos pontos característica de uma sinergia.

Exemplo 28: Ensaio in vivo da associação de A com o tebuconazol sobre *Septoria nodorum* (septoriose do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 21, tomando como composto B o tebuconazol, do qual se utiliza uma suspensão concentrada a 25 g/l, e dando à relação A/B os valores seguintes: 0,1-1-2. As suspensões diluídas que compreendem A e/ou B são homogêneas.

Obtém-se o diagrama da figura 28 que mostra uma disposição dos pontos característica de uma sinergia.

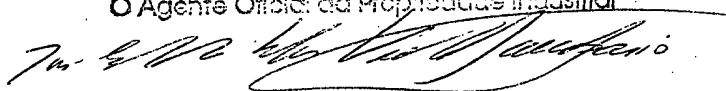
Exemplo 29: Ensaio in vivo da associação de A com o tebuconazol em *Puccinia recondita* (ferrugem castanha do trigo) por tratamento preventivo às 24 horas.

Repete-se o exemplo 22, tomando como composto B o tebuconazol, do qual se utiliza uma suspensão concentrada a 25 g/l, e dando à relação A/B os valores seguintes: 0,1-0,2-1-2. As suspensões diluídas que compreendem A e/ou B são homogêneas.

Obtém-se o diagrama da figura 29 que mostra uma disposição dos pontos característica de uma sinergia.

Lisboa, 23 de Outubro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

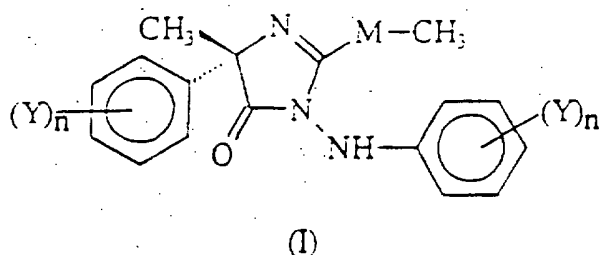


JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

1 258

REIVINDICAÇÕES

1. Composição fungicida sinérgica, caracterizada por compreender um composto A de fórmula geral (I):



na qual:

- o símbolo M representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;
- o símbolo n representa um número inteiro igual a 0 ou 1;
- o símbolo Y representa um átomo de flúor ou de cloro, ou um radical metilo;

e pelo menos um composto fungicida B escolhido de entre o grupo que compreende:

- os derivados do ácido ditiocarbâmico e dos seus sais tais como o manebe, o mancozebe, o zinebe, o metirame-zinco;
- os derivados do ácido fosforoso tais como os fosfitos metálicos, como por exemplo o fosetil-Al, e o próprio ácido fosforoso e os seus sais alcalinos ou alcalino-terrosos;
- os derivados clorados do benzeno, tais como o clorotalonilo;
- os derivados que compreendem um heterociclo que contém 1 a 2 átomos de azoto tais como o fluazinam, o fludioxonil, o procloraz;
- os derivados de triazóis tais como o bromuconazol, o ciproconazol, o difenoconazol, o diniconazol, o epoxiconazol, o fenbuconazol, o flusilazol, o

flutriafol, o hexaconazol, o metconazol, o tebuconazol, o tetraconazol, o triticonazol;

- os derivados de dicarboximidas como o captano, o folpel, o captafol, a iprodiona, a procimidona, a vinclozolina;

- o cobre ou os derivados orgânicos ou inorgânicos do cobre, como o oxiclreto de cobre ou o hidróxido de cobre;

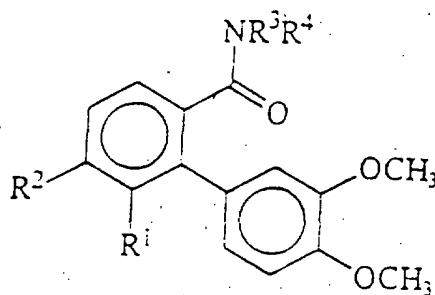
- as amidas tais como o cimoxanilo, o metalaxilo, o benalaxilo e o oxadixilo;

- os derivados de morfolina como o dimetomorfo, o dodemorfo, o tridemorfo, o fenpropimorfo, a fenpropidina, o triadimenol;

- os derivados de tipo metoxiacrilato como o metil-(E)-2-[2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-ilóxi]-fenil]-3-metoxiacrilato, o metil-(E)-metoximino-[α -(o-tolilóxi)-o-tolil]-acetato, ou ainda a N-metil-(E)-metoximino-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-acetamida;

- os derivados de guanidina como a dodina;

- um derivado do tipo fenilbenzamida de fórmula geral (II):



(II)

na qual:

- os símbolos R¹ e R², idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo, ou um radical alquilo eventualmente halogenado; e

- os símbolos R³ e R⁴, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um

radical alquilo com 1 a 4 átomos de carbono;

compreendendo a mencionada composição os componentes A e B numa proporção em peso A/B, compreendida entre 0,0005 e 50, de preferência entre 0,001 e 10.

2. Composição fungicida de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o composto A ser o composto de fórmula geral (I) na qual o símbolo M representa um átomo de enxofre e o símbolo n é igual a 0, também chamado (4-S) 4-metil-2-metiltio-4-fenil-1-fenilamino-2-imodazolina-5-ona.

3. Composição fungicida, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo facto de o composto B ter por significado um dos seguintes derivados:

- um derivado do ácido ditiocarbâmico e dos seus sais escolhidos entre o manebe, o mancozebe, o metiram-zinco;

- um derivado do ácido fosforoso escolhido entre o fosetil-Al, e o próprio ácido fosforoso e os seus sais de cálcio ou de potássio;

- o clorotalonil,

- um derivado que compreende um heterociclo contendo 1 a 2 átomos de azoto escolhidos de entre o fluazinam, o fludioxonil, o procloraz;

- um derivado de triazol escolhido entre o bromuconazol, o difenoconazol, o epoxiconazol, o tebuconazol, o triticonazol,

- um derivado de dicarboximida escolhido de entre o folpel ou a iprodiona.

- um derivado de cobre escolhido entre o oxiclureto de cobre ou o hidróxido de cobre,

- uma amida escolhida entre o cimoxanilo, o metalaxilo ou o oxadixilo,

- o dimetomorfo,

- o derivado de tipo fenilbenzamida que responde à fórmula geral (I), na qual o símbolo R^1 representa um átomo de hidrogénio, o símbolo R^2 representa um radical trifluorometilo, o símbolo R^3 representa um radical metilo e o símbolo R^4 representa um radical etilo, por outras palavras o derivado de tipo fenilbenzamida chamado N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometilbenzamida.

4. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo facto de que o composto B ser escolhido de entre o fosetil-Al, o mancozebe, o cimoxanil, o dimetomorfo, o oxadixil ou a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometil-benzamida.

5. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é o fosetil-Al, a relação A/B estar compreendida entre 0,001 e 2, de preferência entre 0,002 e 1.

6. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é a N-metil-N-etil-2-(3,4-dimetoxifenil)-4-trifluorometil-benzamida, a relação A/B estar compreendida entre 0,1 e 10, de preferência entre 0,2 e 10, e de modo ainda mais preferido entre 0,25 e 4.

7. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é o cimoxanil, a relação A/B estar compreendida entre 0,05 e 4, de preferência entre 0,2 e 4, e de modo ainda mais preferido entre 0,25 e 4.

8. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é o

oxadixil, a relação A/B estar compreendida entre 0,5 e 30, de preferência entre 0,5 e 10.

9. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é o mancozebe, a relação A/B estar compreendida entre 0,02 e 2, de preferência entre 0,1 e 1.

10. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de, quando o componente B é o dimetomorfo, a relação A/B estar compreendida entre 0,1 e 2, de preferência entre 0,2 e 1.

11. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo facto de compreender os compostos A e B em mistura com os suportes sólidos ou líquidos, aceitáveis em agricultura e os agentes tensioactivos também aceitáveis em agricultura.

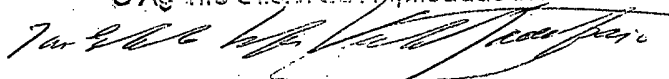
12. Composição fungicida de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo facto de compreender entre 0,05 e 95% (em peso) de matéria activa.

13. Processo de combate, a título curativo ou preventivo, contra os fungos fitopatogénicos das culturas, caracterizado pelo facto de se aplicar sobre as partes aéreas dos vegetais uma quantidade eficaz e não fitotóxica de uma composição fungicida tal como definida em uma qualquer das reivindicações de 1 a 12.

14. Processo de combate, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo factor de se aplicar entre 10 e 5000 g/ha de composição.

Lisboa, 23 de Outubro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

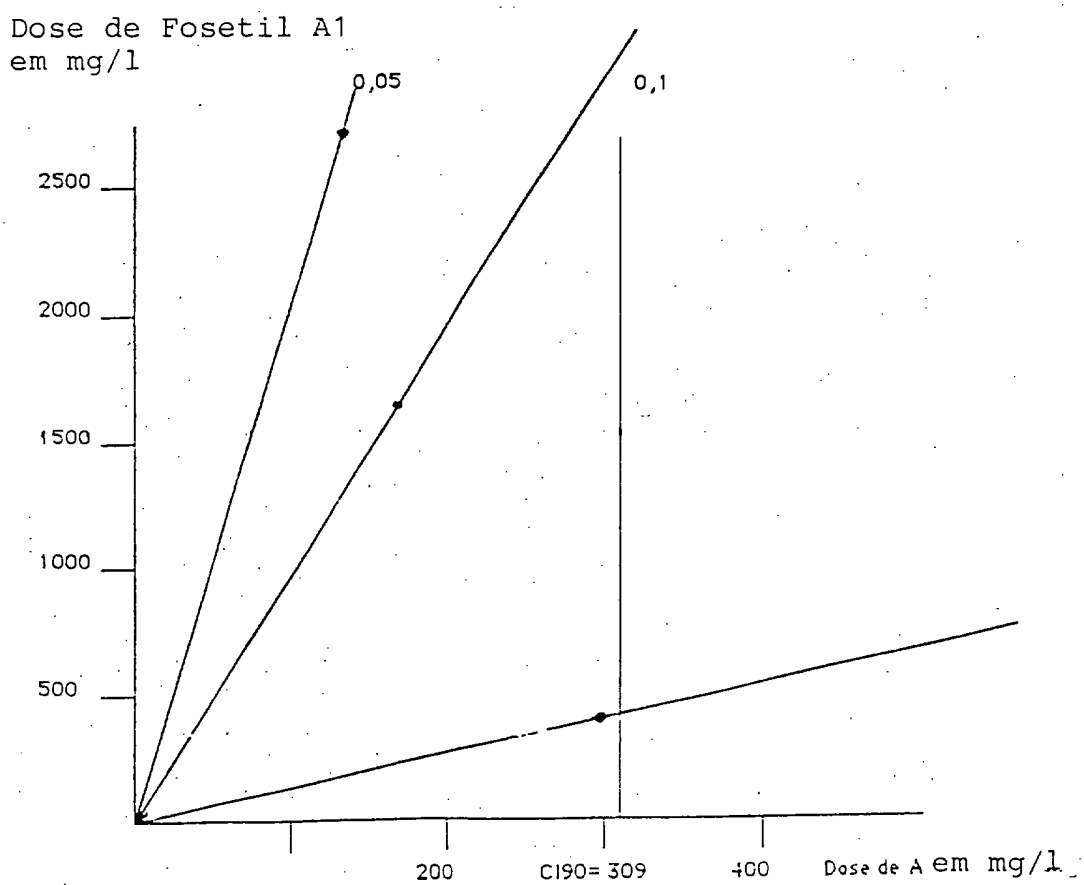


JOSÉ DE SAMPAIO
A.G.P.I.
Rua do Salfredo, 125, r/c-Drt.
1250 LISBOA

758

1/29

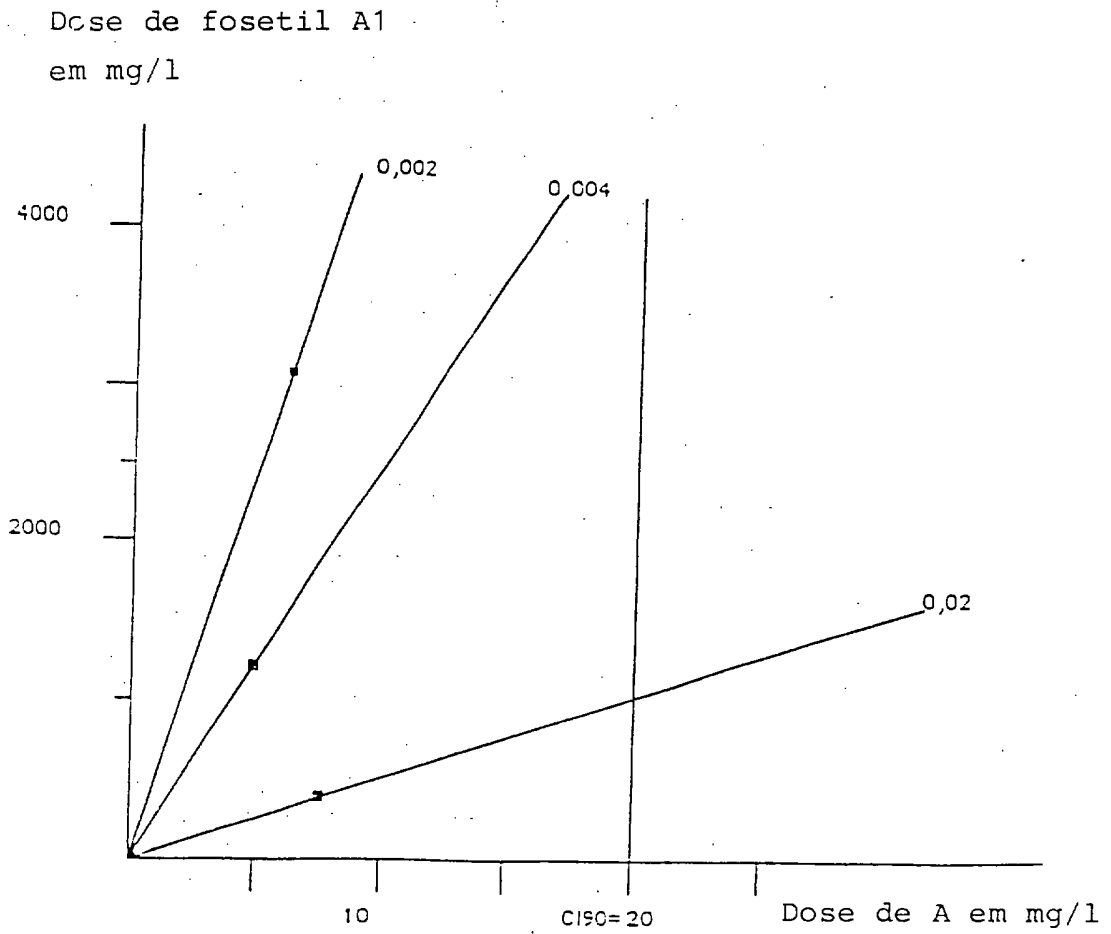
FIGURA 1



258

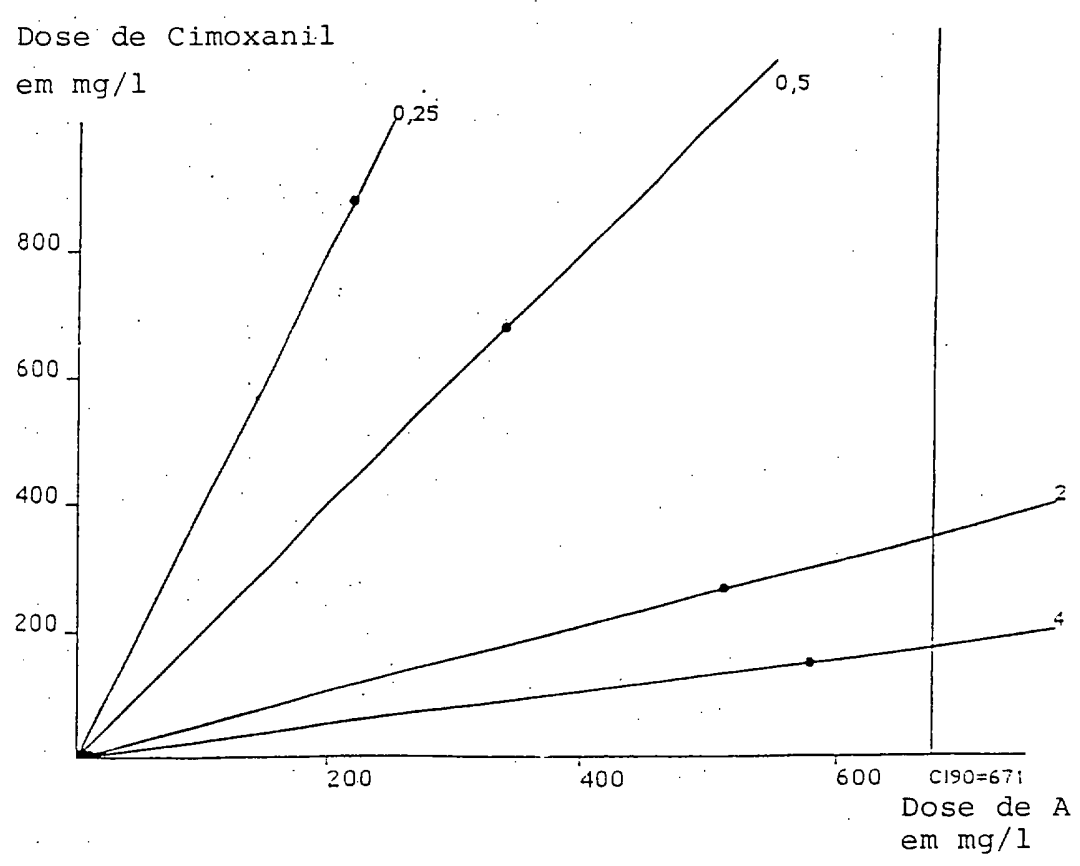
2/29

FIGURA 2



758

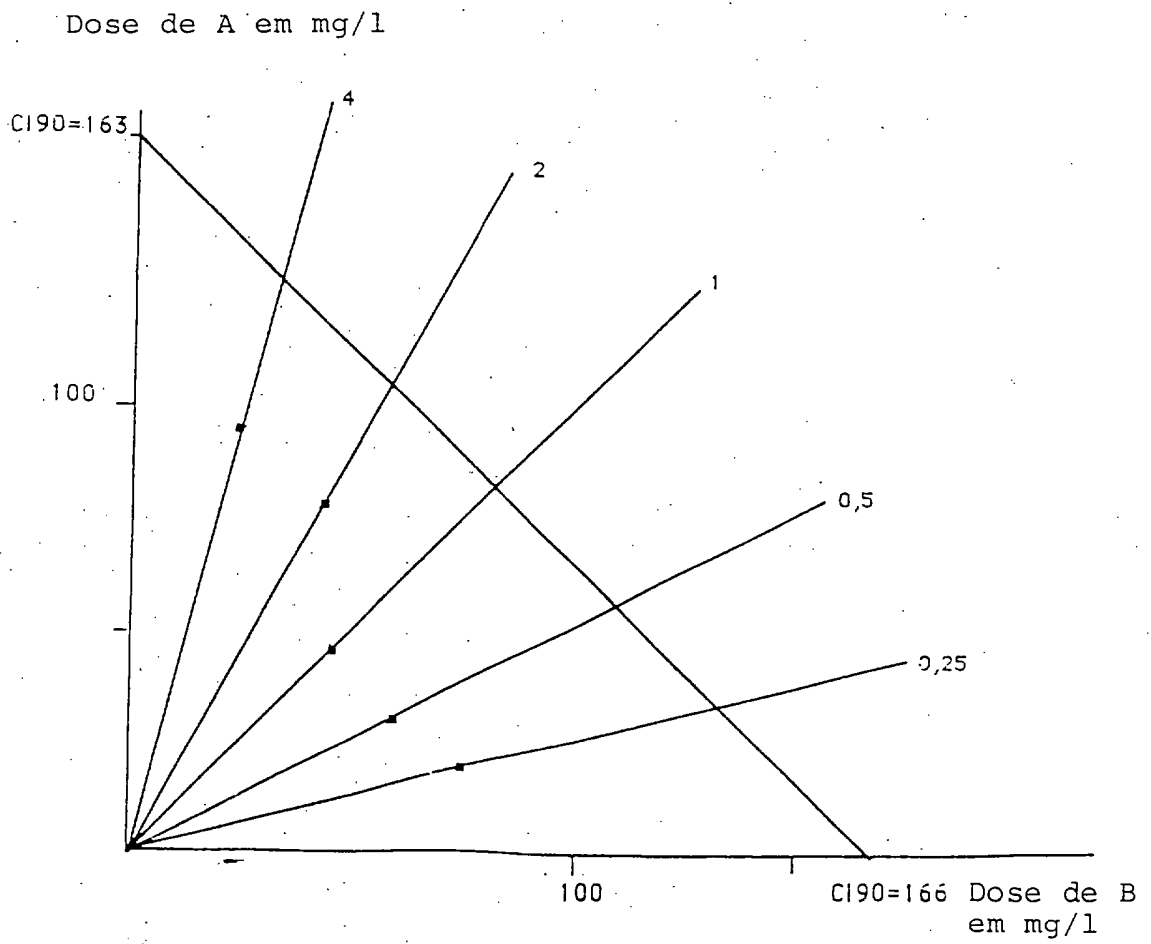
FIGURA 3



258

4/29

FIGURA 4



238

5/29

FIGURA 5

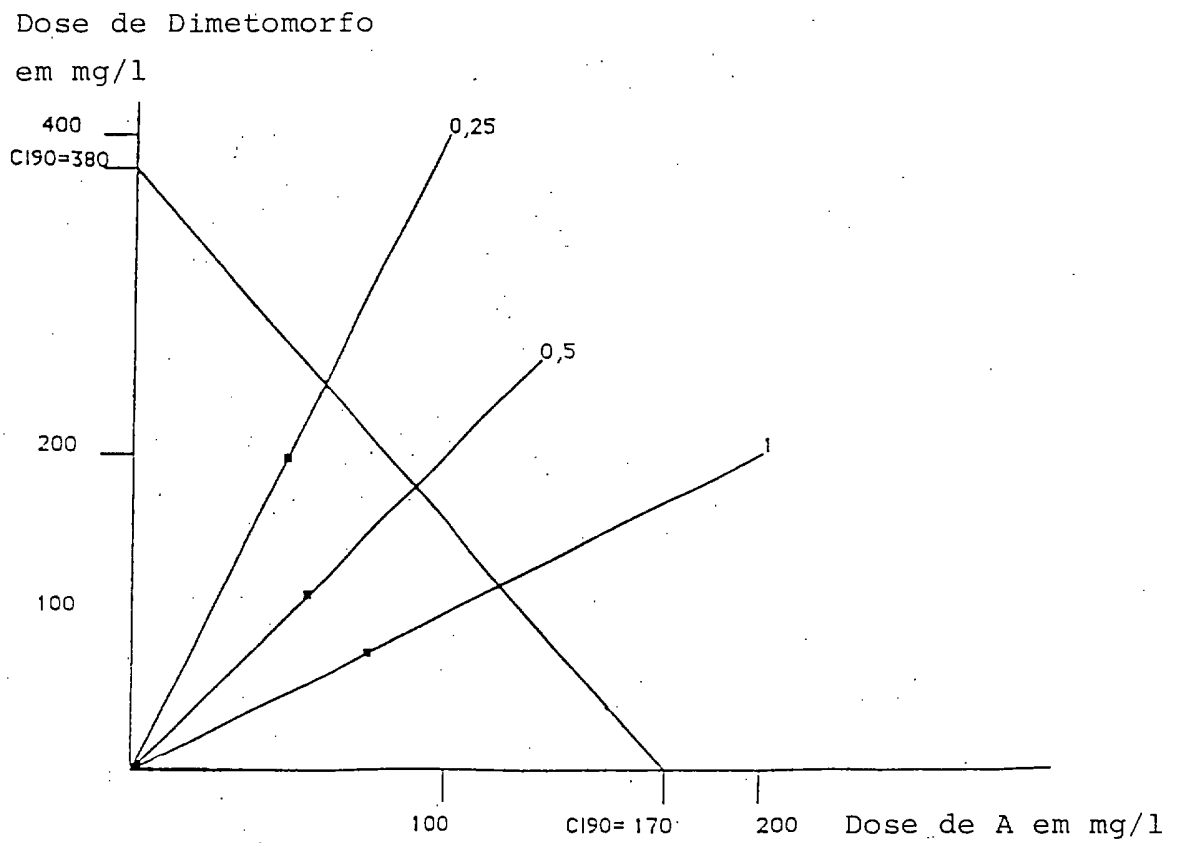
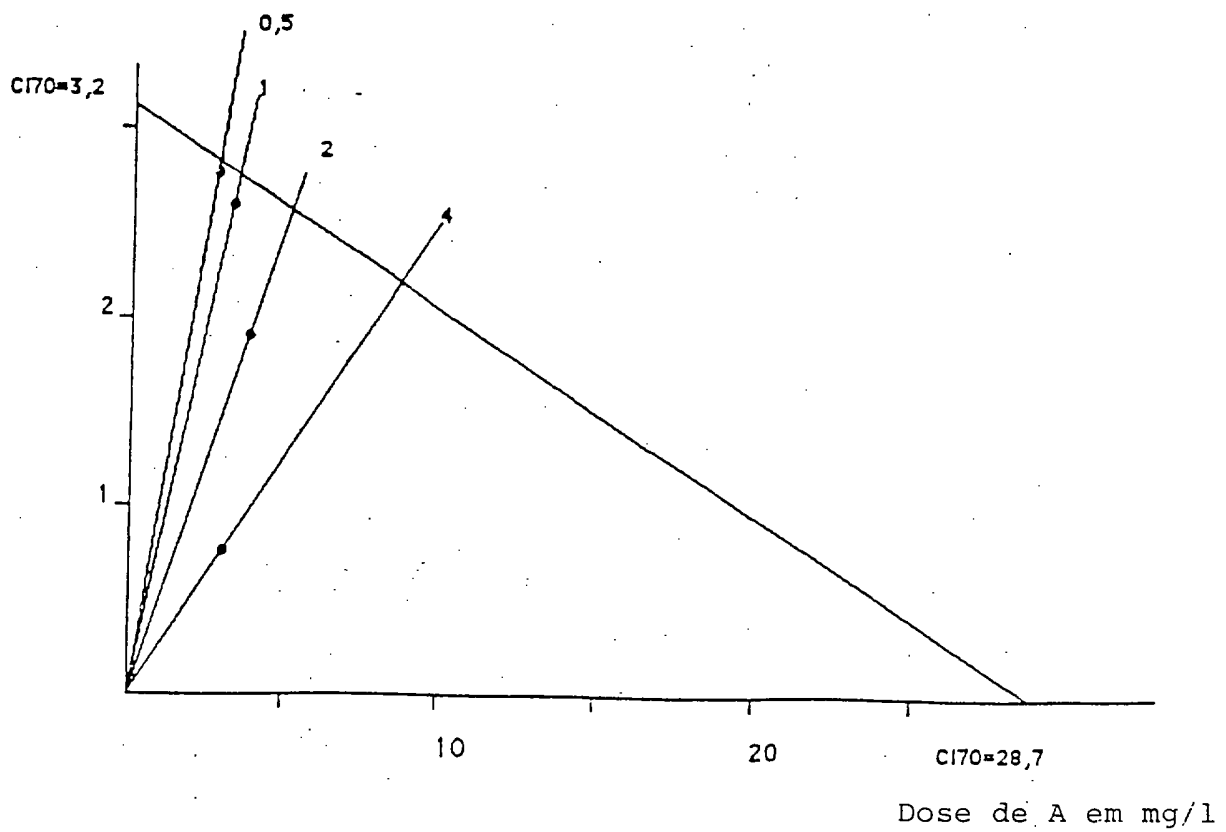


FIGURA 6

Dose d'oxadixil
em. mg/l

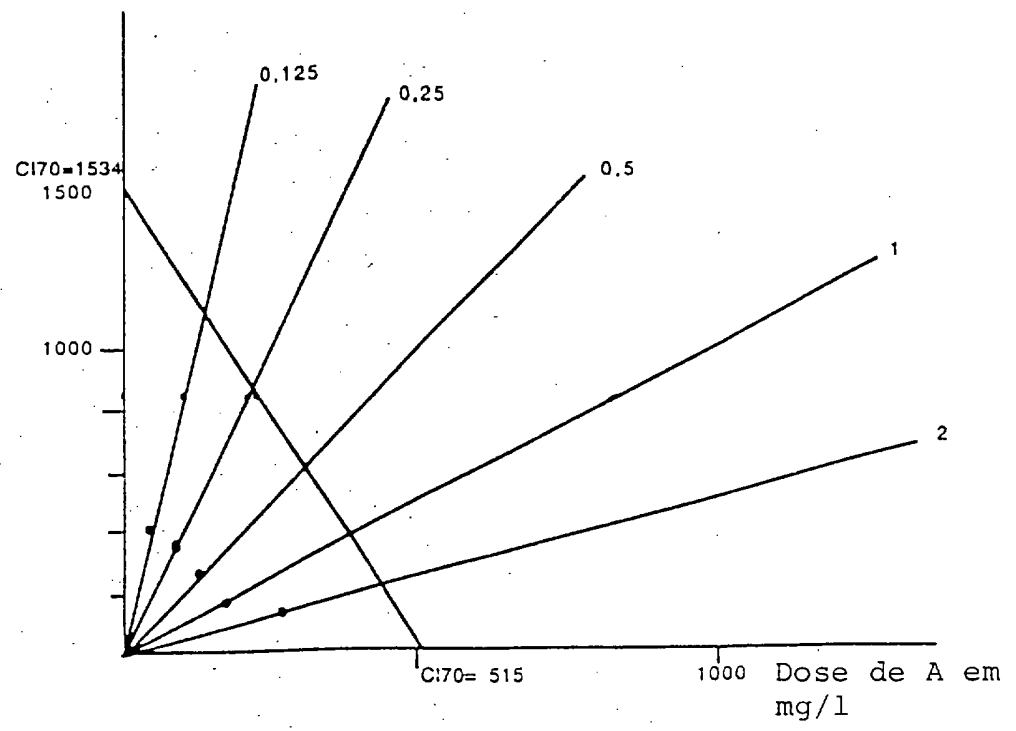


788

7/29

FIGURA 7

Dose de clorotalonil
em mg/l

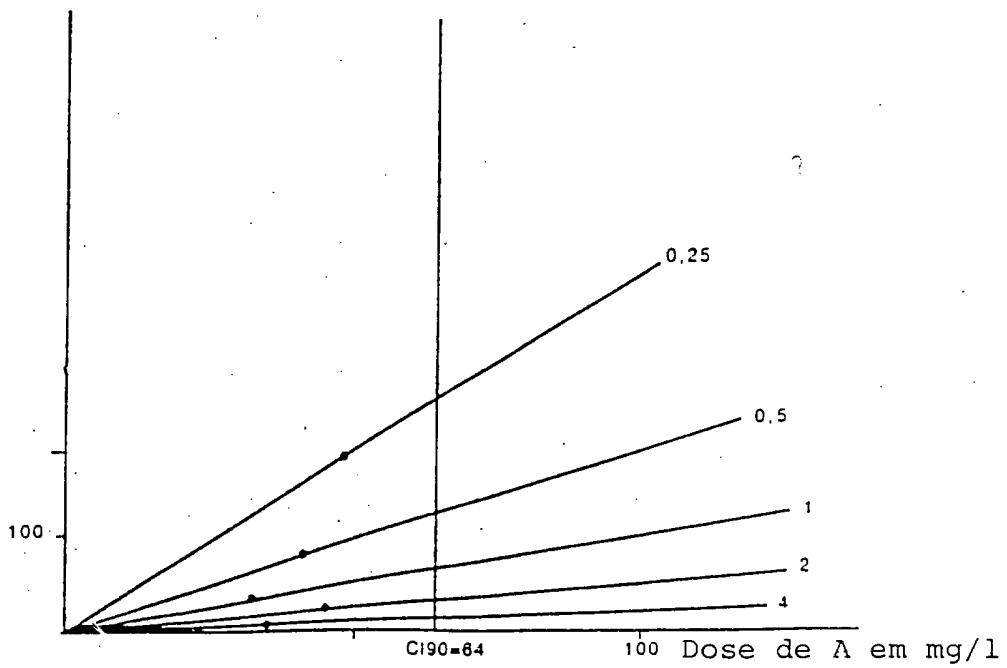


258

8/29

FIGURA 8

Dose de dimetomorfo em
mg/l

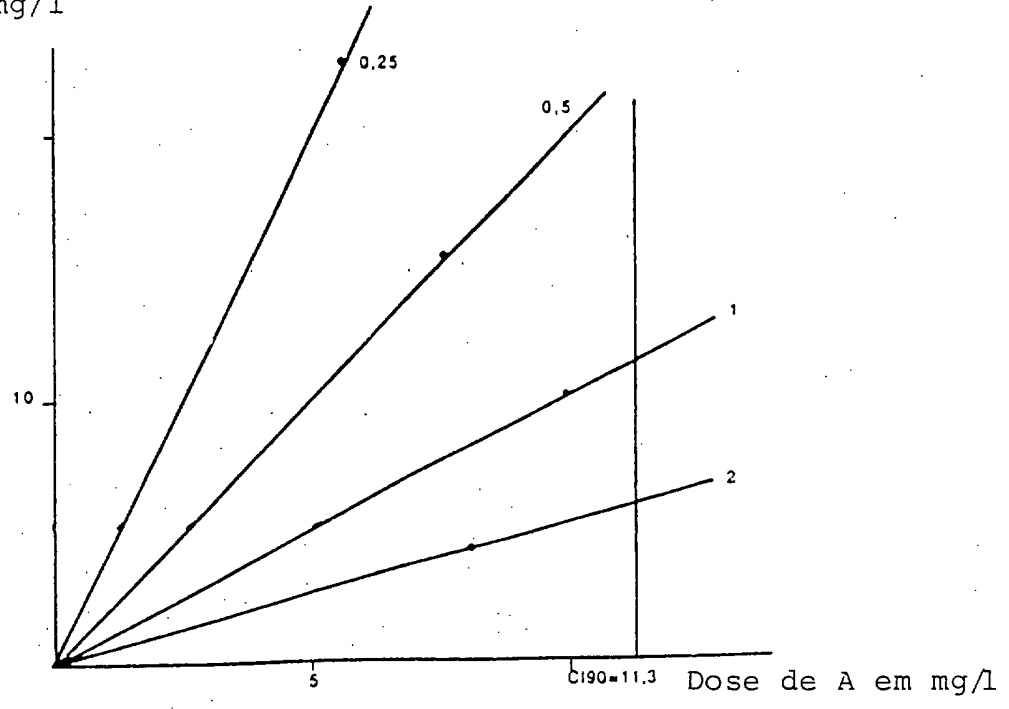


258

9/29

FIGURA 9

Dose de metalaxil
em mg/l

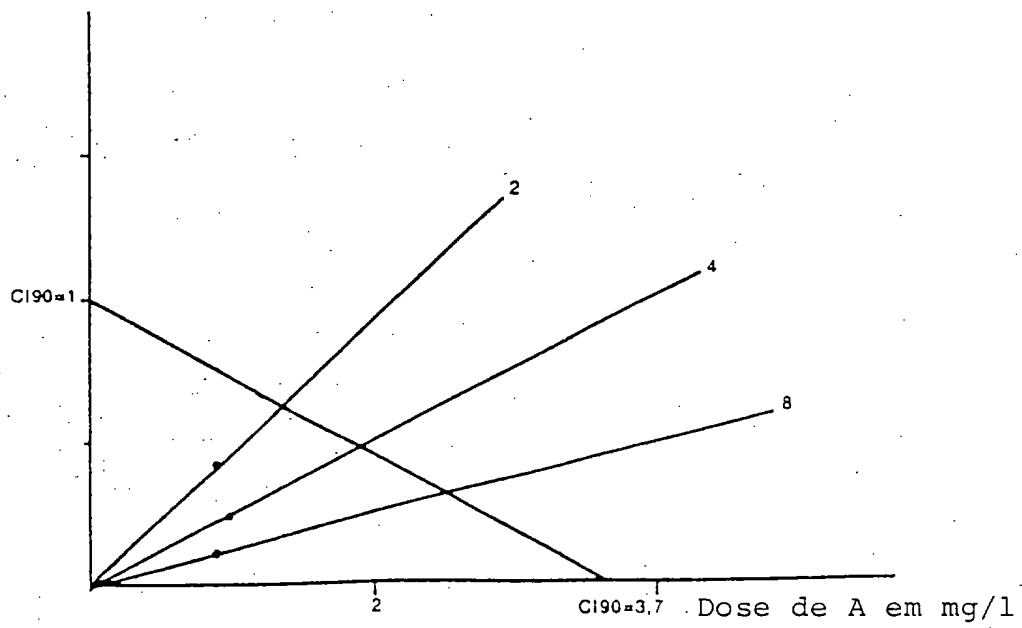


288

10/29

FIGURA 10

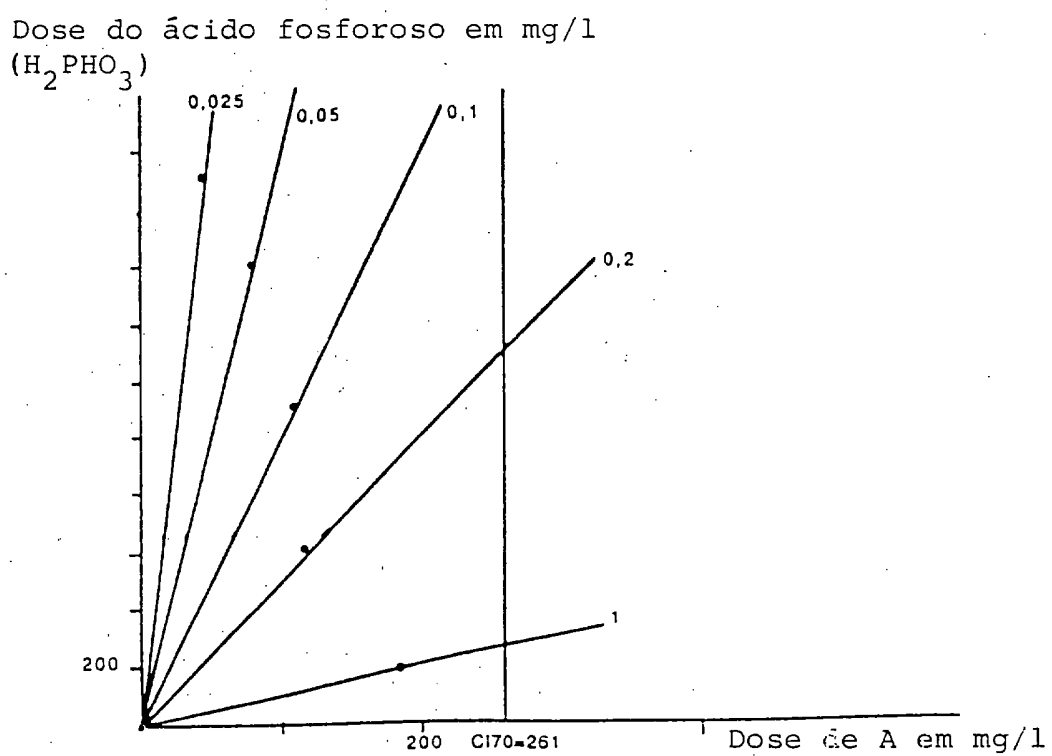
Dose de metalaxil em
mg/l



288

11/29

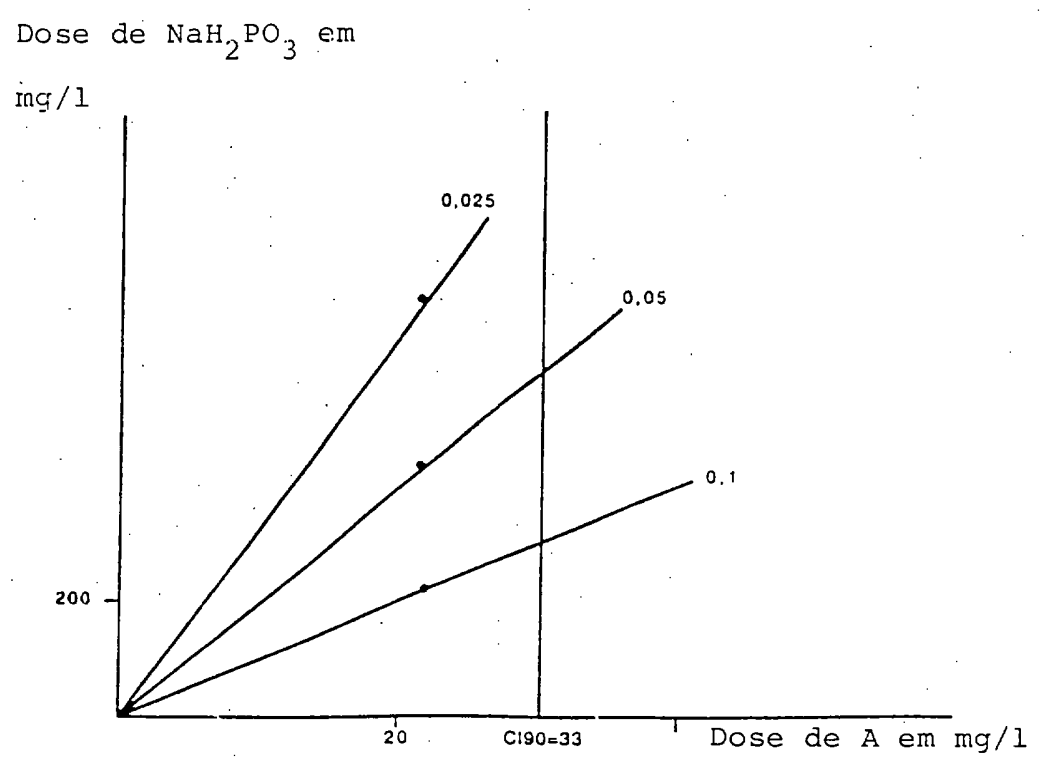
FIGURA 11



258

12/29

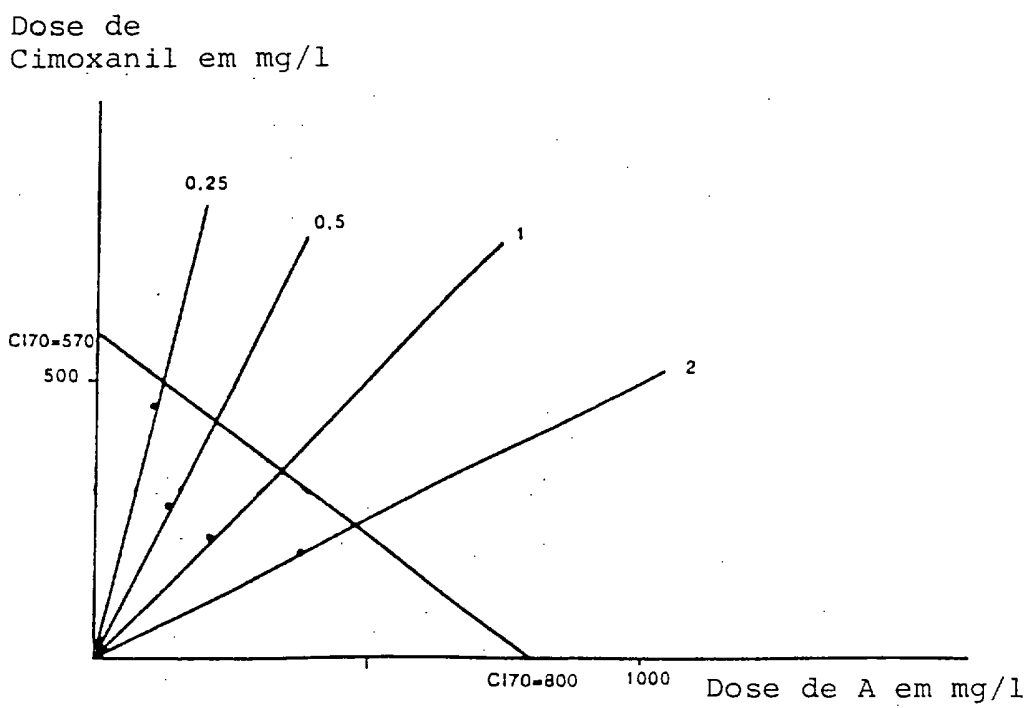
FIGURA 12



752

13/29

FIGURA 13

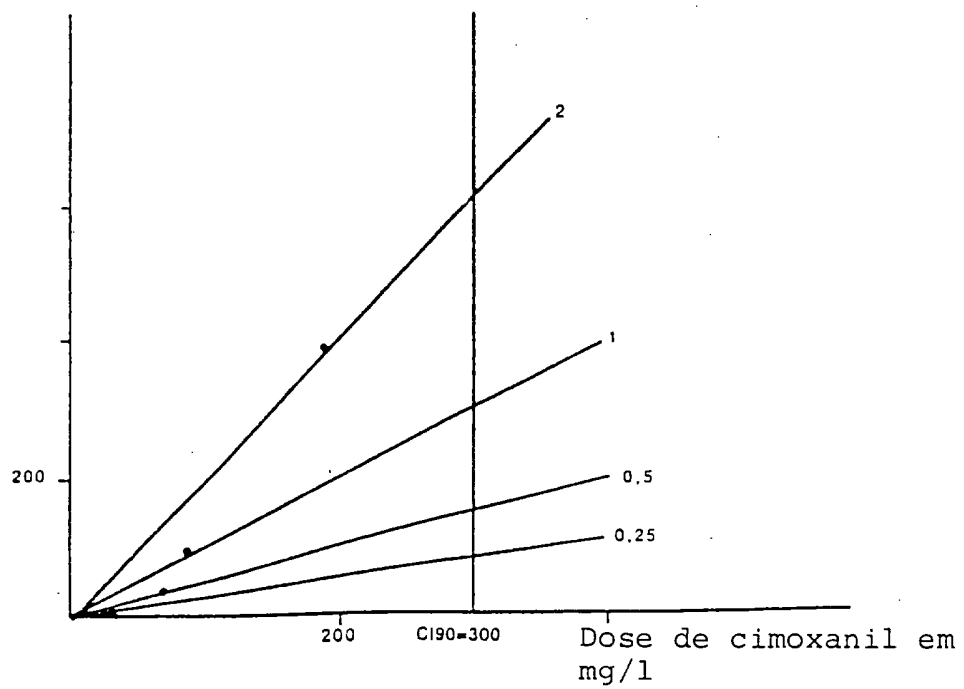


75°

14/29

FIGURA 14

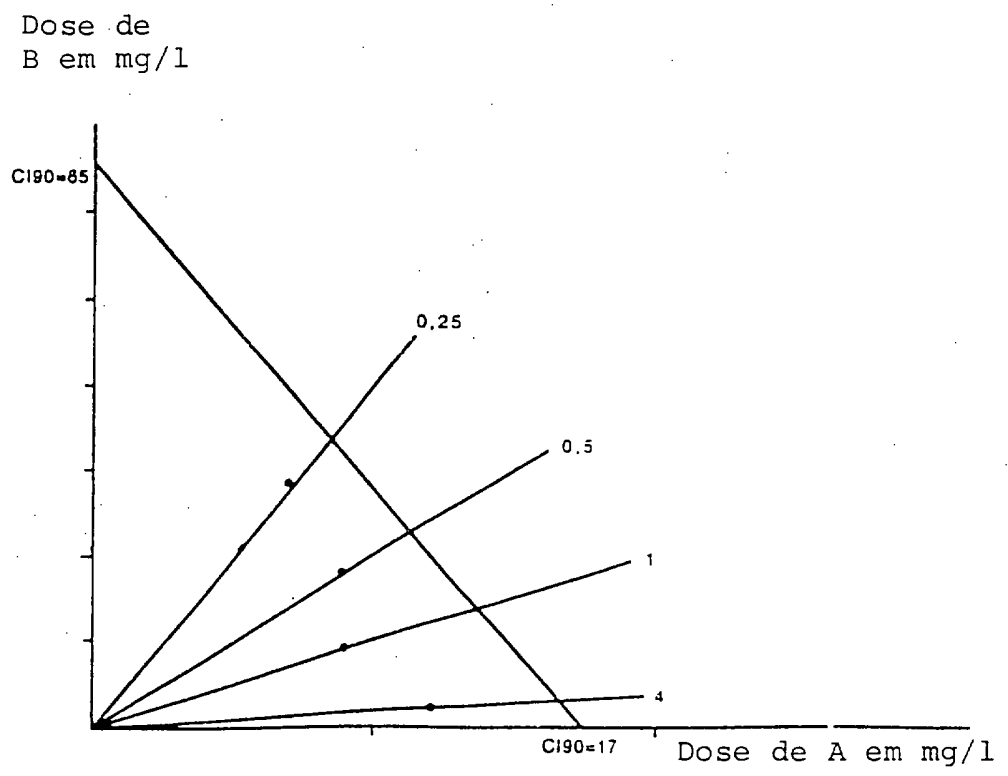
Dose de A em mg/l



258

15/29

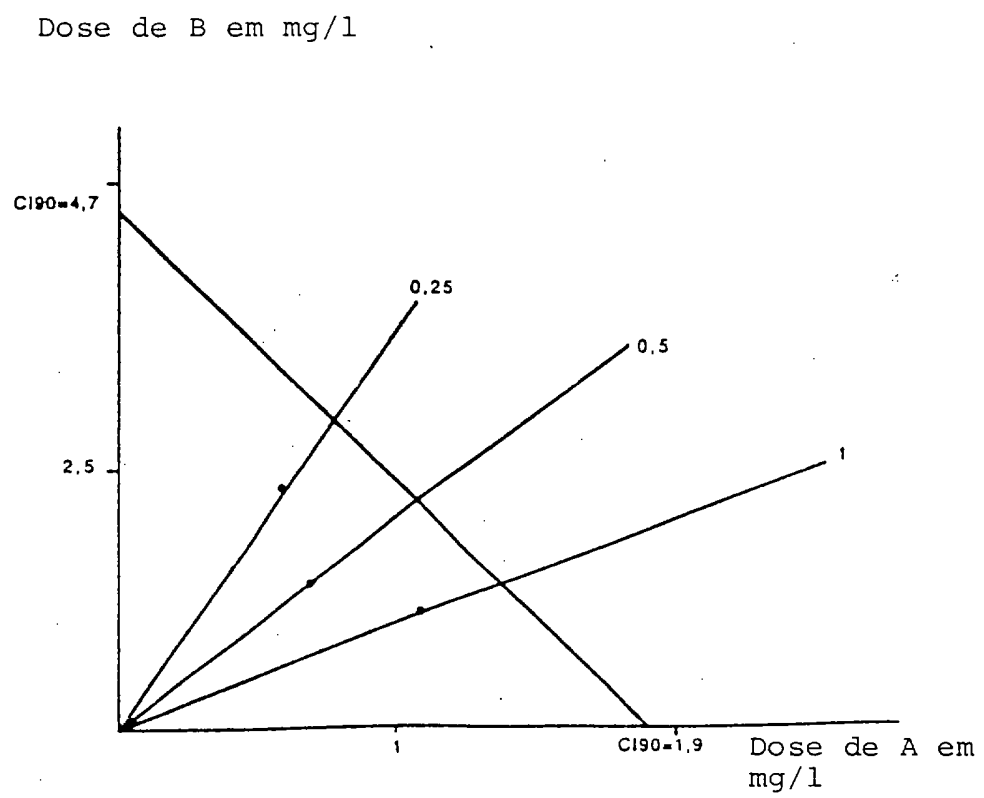
FIGURA 15



288

16/29

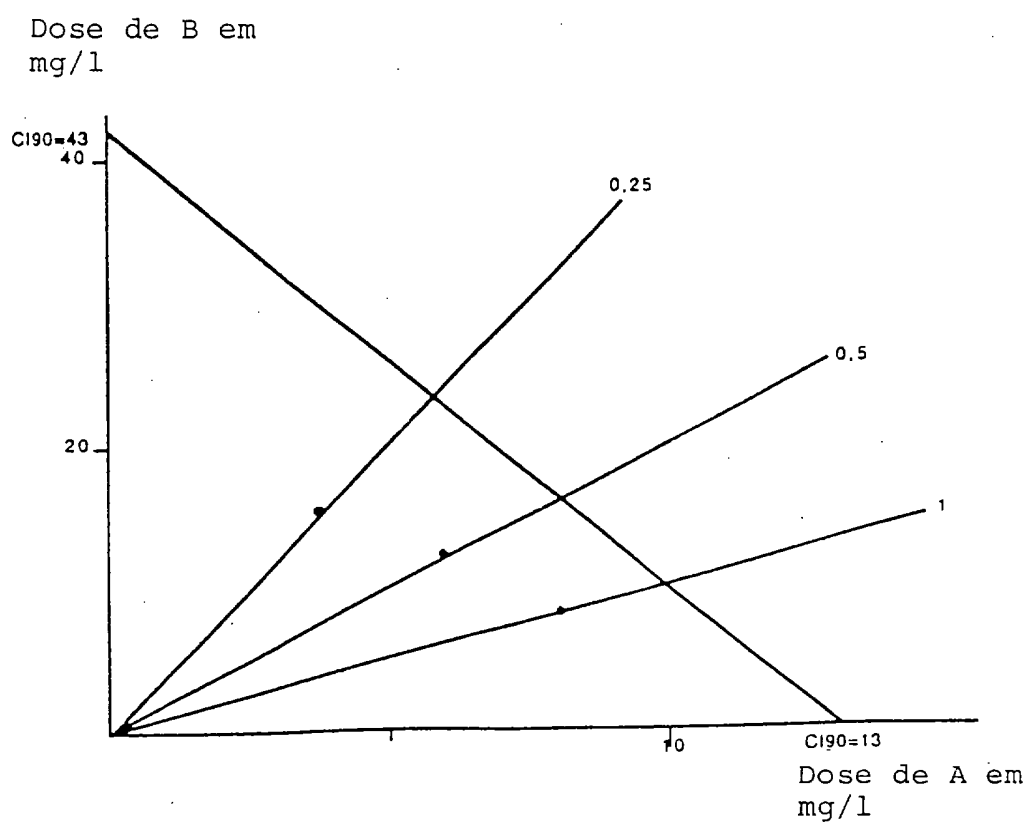
FIGURA 16



25°

17/29

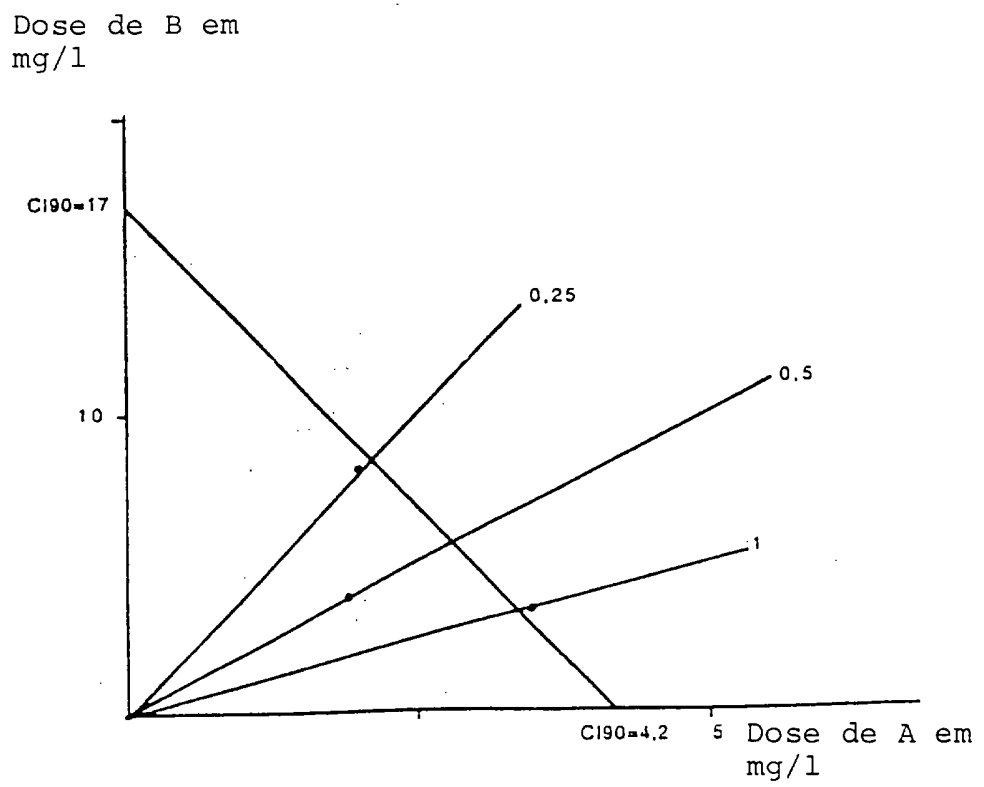
FIGURA 17



238

18/29

FIGURA 18

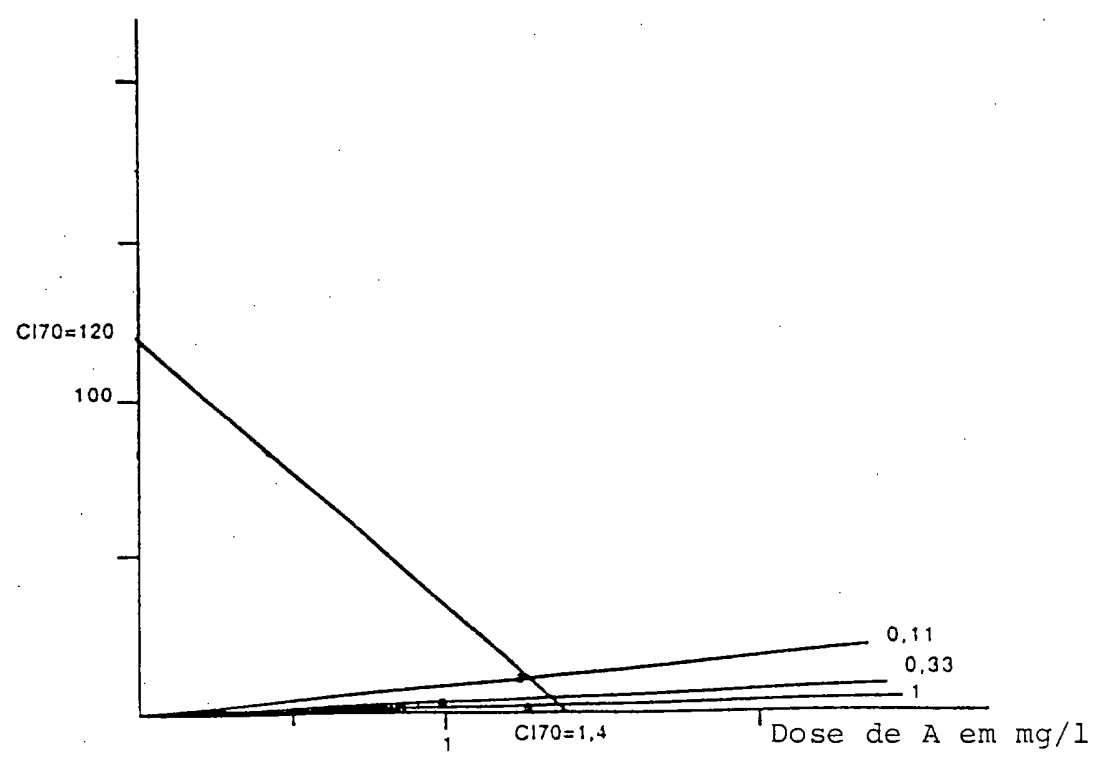


258

19/29

FIGURA 19

Dose de Fluazinam em mg/l

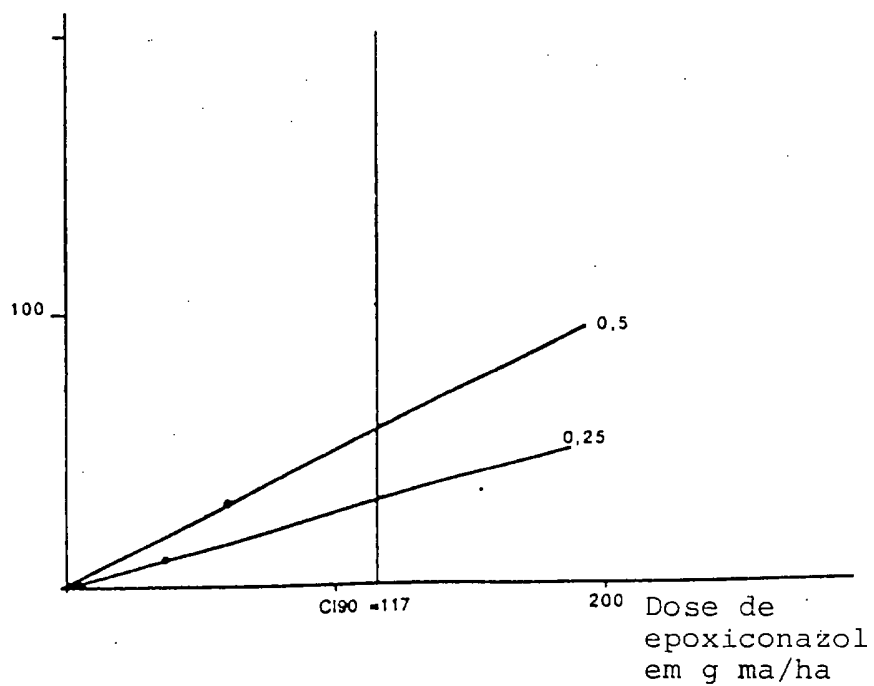


288

20/29

FIGURA 20

Dose de A em g ma/ha

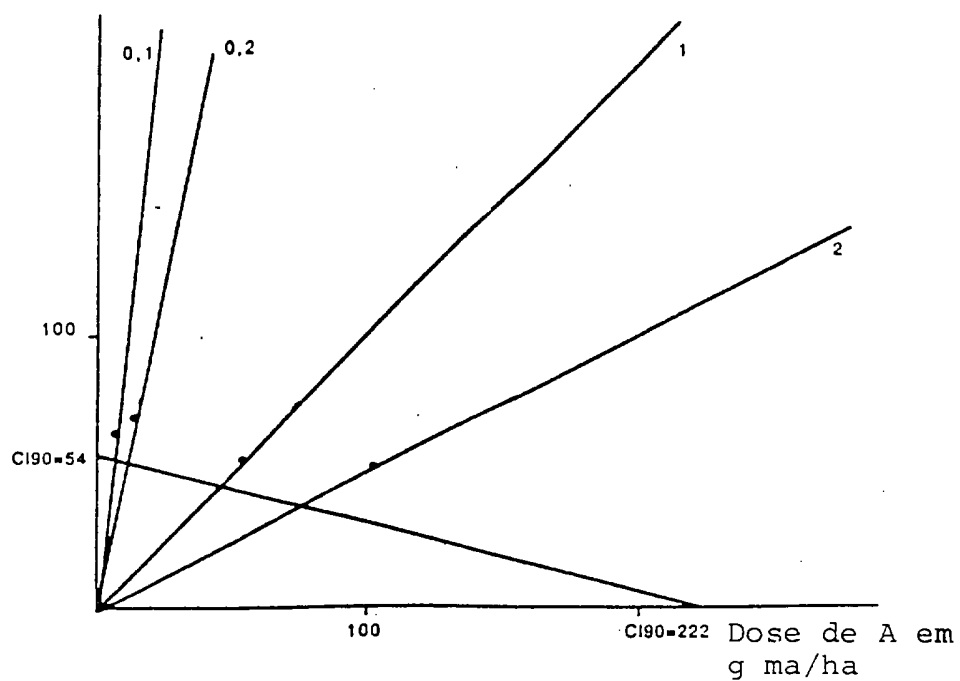


258

21/29

FIGURA 21

Dose de epoxiconazol
em g ma/ha

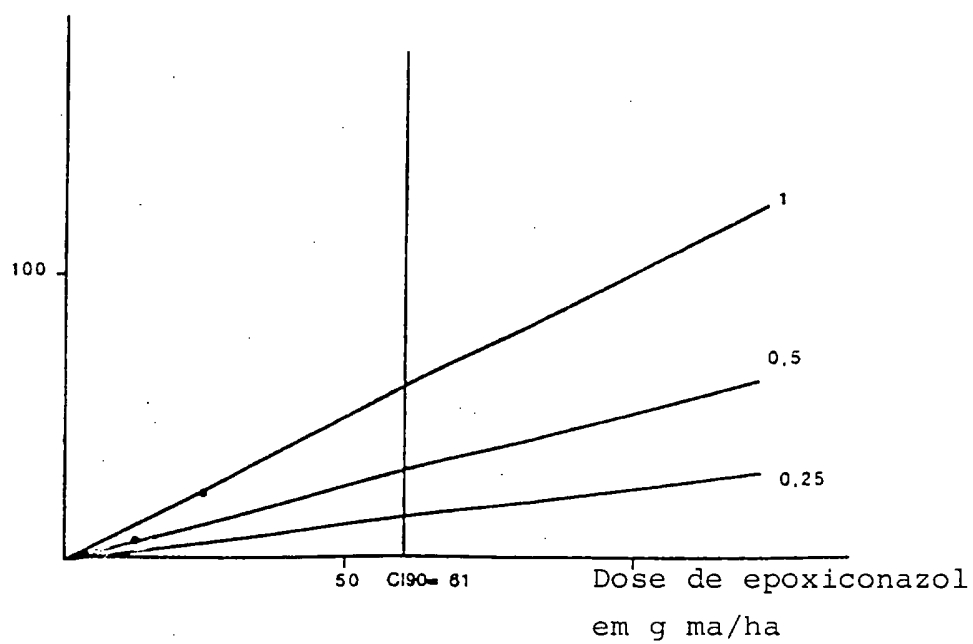


28

22/29

FIGURA 22

Dose de A em
g ma/ha

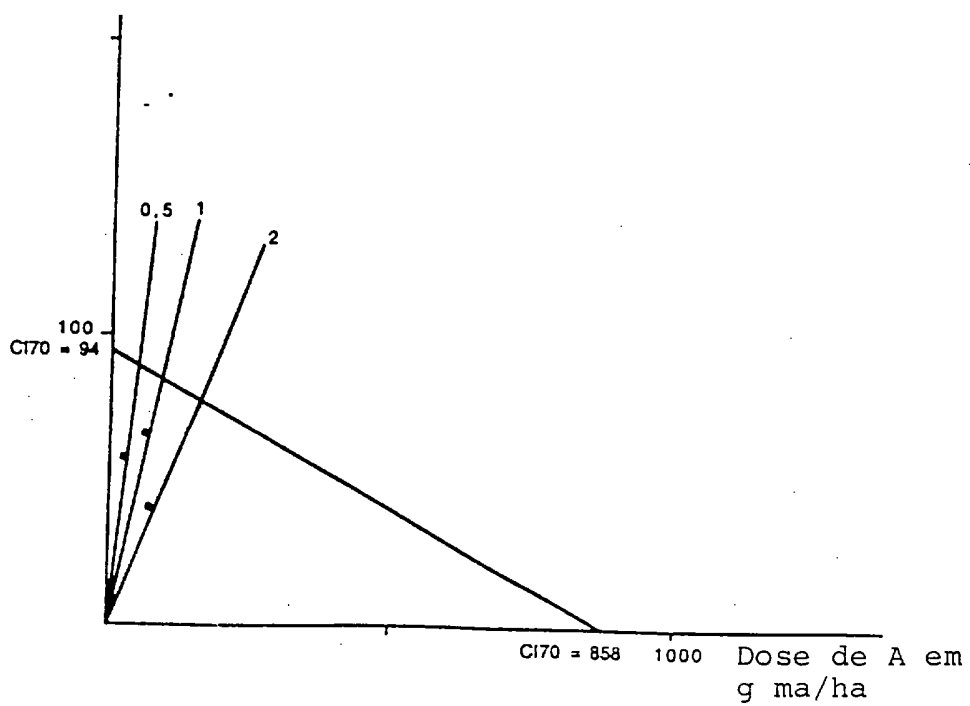


25/3

23/29

FIGURA 23

Dose de propiconazol
em g ma/ha

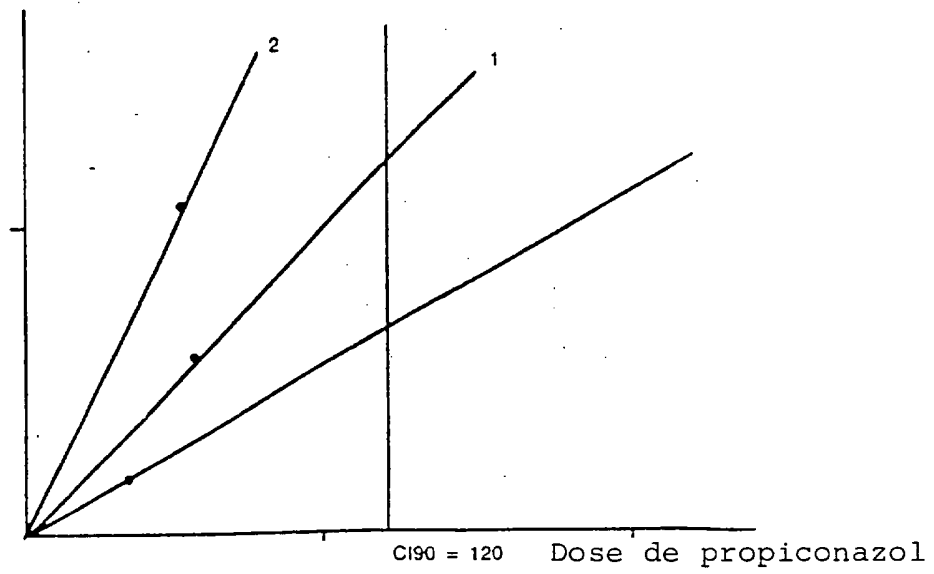


753

24/29

FIGURA 24

Dose de A em
g ma/ha

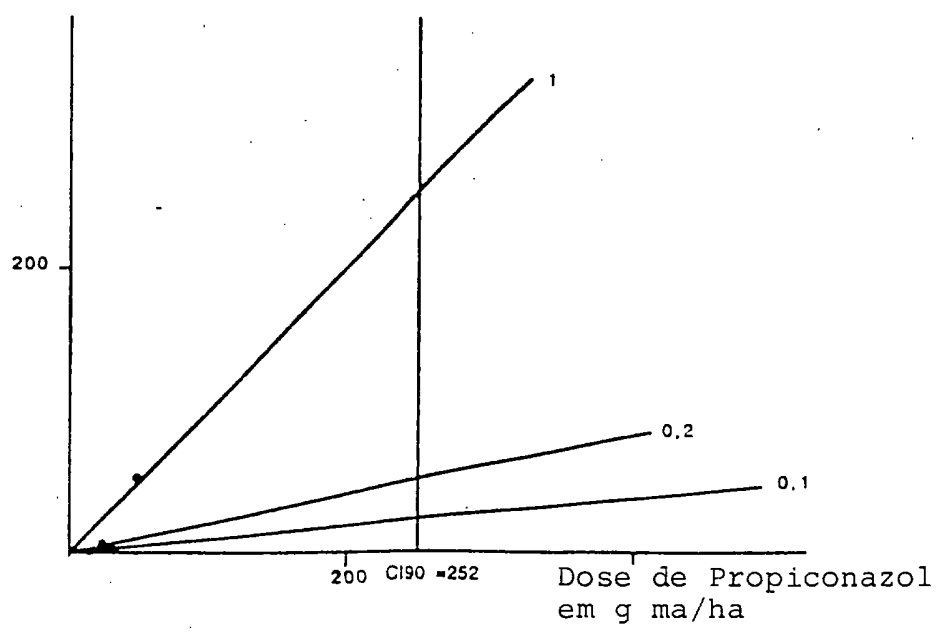


788

25/29

FIGURA 25

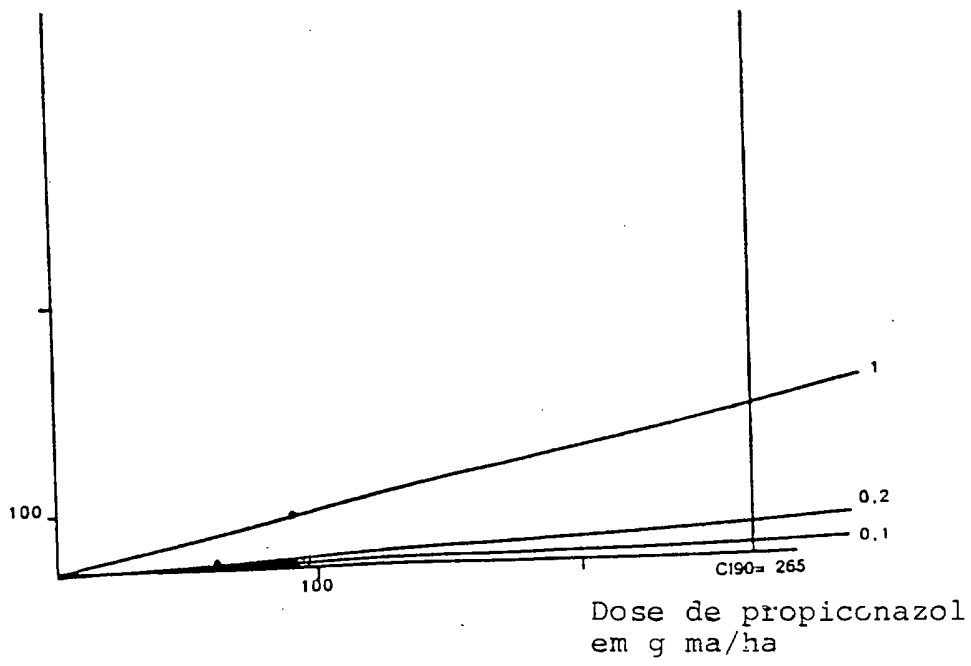
Dose de A em
g ma/ha



75''

FIGURA 26

Dose de A em
g ma/ha

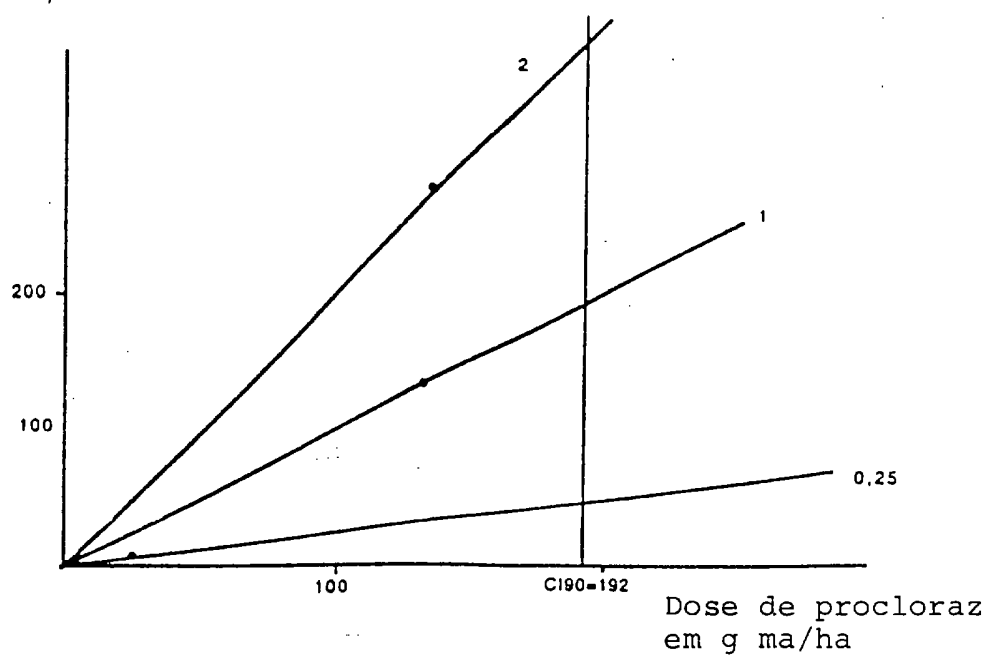


75

27/29

FIGURA 27

Dose de A em
g ma/ha

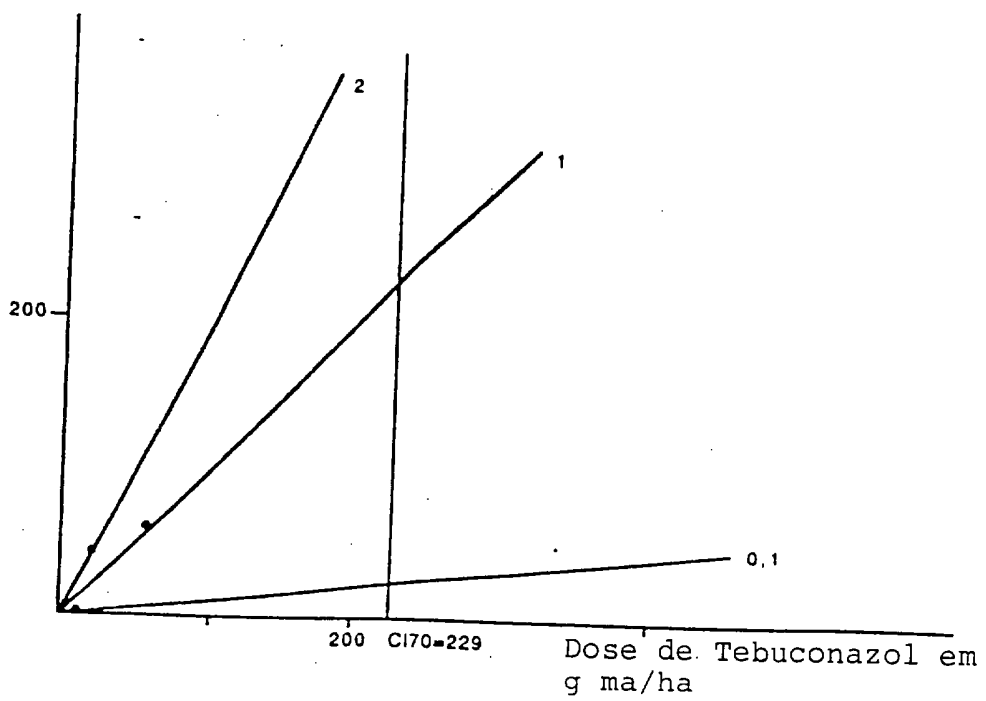


738

28/29

FIGURA 28

Dose de A em g ma/ha



288

FIGURA 29

Dose de A em g ma/ha

