(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 287 453**

(51) Int. Cl.:
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **03712051 .6**
(86) Fecha de presentación : **19.03.2003**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1489906**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

(54) Título: **Mezclas fungicidas.**

(30) Prioridad: **21.03.2002 DE 102 12 704**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

(73) Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Ammermann, Eberhard;**
Stierl, Reinhard;
Lorenz, Gisela;
Schöfl, Ulrich;
Strathmann, Siegfried;
Schelberger, Klaus y
Christen, Thomas

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

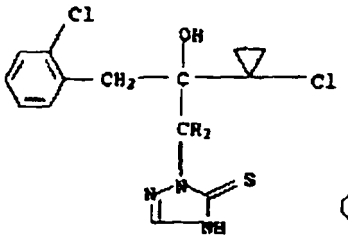
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Mezclas fungicidas.

La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen (1) 2-[2-(1-Clorciclopropil)-3-(2-clorfenil)-2-hidroxypropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tion (Protioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos

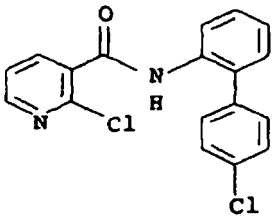


(I)

(Protioconazol)

Y otro compuesto fungicida, seleccionado de

(2) Boscalid de la fórmula II



(II)

en una cantidad sinérgicamente efectiva.

Además, la invención se refiere a un método para combatir los hongos dañinos con mezclas del compuesto I con el compuesto II y el uso del compuesto I con el compuesto II para la preparación de mezclas de este tipo, así como agentes que contienen tales mezclas.

El protioconazol de la fórmula I, el 2-[2-(1-clorciclopropil)-3-(2-clorfenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tion ya es conocido de la WO 96/16048.

De la WO 98/47367 se conoce una serie de combinaciones de compuestos activos de Protioconazol con un gran número de otros compuestos fungicidas.

De la WO 01/80641 se conocen combinaciones de compuestos activos fungicidas de derivados de amida ácido metoxiaminoacético con un gran número de fungicidas, los cuales incluyen también protioconazol.

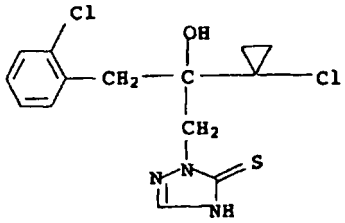
De la WO 98/47370 se conocen combinaciones de compuestos activos fungicidas de benzoimidazoles de halógeno con un gran número de fungicidas, entre los cuales se menciona también protioconazol.

El boscalid de la fórmula II y su aplicación como agente protector de plantas se describe en la EP-B 0 545 099.

Con vista a una disminución en la cantidad de aplicación y a un mejoramiento del espectro de acción de los compuestos conocidos I hasta II, el objetivo de la presente invención son mezclas que tienen una acción mejorada frente a los hongos dañinos, en una cantidad mínima aplicada (mezclas sinérgicas) de compuestos activos.

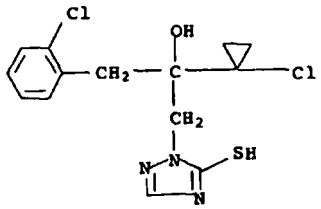
De acuerdo con esto, se encontró la mezcla definida al principio de protioconazol con otro fungicida. Además se encontró que al aplicar simultáneamente, a saber juntos o separado el compuesto I y el compuesto II o al aplicar el compuesto I y el compuesto II, en serie, los hongos dañinos pueden combatirse mejor que con sólo los compuestos individuales.

El 2-[2-(1-clorciclopropil)-3-(2-clorfenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona de la fórmula I se conoce de la WO 96-16 048. El compuesto puede presentarse en la forma "tiona" de la fórmula



(I)

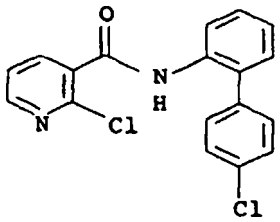
O en la forma tautomérica "mercapto" de la fórmula



(Ia)

Por bien de la simpleza solo se indica en cada caso la forma "tiono".

El boscalid de la fórmula II



(II)

se conoce a partir de la EP-B-0 545 099.

Se prefieren mezclas de protioconazol con boscalid de la fórmula II.

Debido al carácter básico de los átomos de nitrógeno contenidos en él, el compuesto I es capaz de formar sales o aductos con iones metálicos.

Ejemplos de ácidos inorgánicos son ácidos de halogenuros de hidrógeno como fluoruro de hidrógeno o ácido fluorhídrico, cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico, bromuro de hidrógeno o ácido bromhídrico y yoduro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

En calidad de ácidos orgánicos se consideran el ácido fórmico, ácido carbónico y ácido alcánico, como ácido acético, ácido trifluoracético, ácido tricloroacético y ácido propiónico así como ácido glicólico, ácido tiocianúrico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o ácidos arildisulfónicos (grupos aromáticos como fenilo y naftilo que tienen uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilsulfónicos (ácidos fosfóricos (ácidos fosfóricos con grupos alquilo de cadena recta o ramificados con 1 hasta 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (grupos arompaticos como fenilo y naftilo que tienen uno o dos grupos de ácido fosfórico), y los grupos alquilo o arilo pueden tener otros sustitutos como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

En calidad de iones metálicos se toman en consideración particularmente los iones de los elementos del segundo grupo principal, particularmente calcio y magnesio, del tercero y cuarto grupos principales, particularmente aluminio, estaño y plomo, así como del primero hasta el octavo subgrupos, particularmente cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y otros. Se prefieren particularmente los iones metálicos de los elementos de los subgrupos del cuarto período. Los metales pueden presentarse en tal caso en las diferentes valencias que les corresponden.

En la preparación de las mezclas, preferiblemente se introducen los compuestos activos puros I hasta II, a los que se adicionan mezclando otras sustancias activas contra los hongos dañinos o contra otras pestes, tales como insectos, arácnidos o nemátodos o también herbicidas o principios activos reguladores de crecimiento o fertilizantes.

Las mezclas del compuesto I con el compuesto II o el compuesto con el compuesto II simultáneamente, aplicados juntos o por separado, se caracterizan por un efecto sobresaliente contra un amplio espectro de hongos patógenos para las plantas, particularmente de la clase de las ascomycetes, basidiomycetes, phicomycetes y deuteromicetes. Estos son en parte efectivos a nivel sistémico y pueden por lo tanto emplearse también como fungicidas de hojas y de suelos.

Estos tienen una importancia especial para combatir un número grande de hongos de diversos cultivos de plantas tales como algodón, plantas hortalizas (como, por ejemplos, pepinos, frijoles, tomates, patatas y cucurbitáceas), cebada, pastos, avena, banana, café, maíz, frutales, arroz, centeno, soya, vid, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar, así como de un gran número de semillas.

Particularmente son adecuados para combatir los siguientes hongos patógenos: *Blumeria graminis* (mal blanco o oidio del lúpulo), *Erysife cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en viñedos, del tipo Puccinia en cereales, del tipo Rhizoctonia en algodón, arroz y gramas, del tipo Ustilago en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* (costra) en manzanas, del tipo Helminthosporium en cereal, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinera* (moho gris) en fresas, hortalizas, plantas ornamentales y viñedos, *Cercospora arachidicola* en nueces, *Pseudocercosporella herpotrichoides* en trigo y cebada, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Phitophthora infestans* en patatas y tomates, *Plasmopara viticola* en viñedos, del tipo Pseudoperonospora en lúpulo y pepinos, del tipo Alternaria en hortalizas y frutas, del tipo Mycosphaerella en bananas así como del tipo Fusarium y Verticillium.

El compuesto I y el compuesto II pueden proporcionarse simultáneamente, a saber juntos o uno tras otro, no teniendo el orden de sucesión en la aplicación por separado en general efecto alguno sobre el éxito del combate.

Los compuestos I y II se aplican usualmente en una proporción de peso de 20:1 hasta 1:20, particularmente 10:1 hasta 1:10, preferiblemente 5:1 hasta 1:5.

Las cantidades de empleo de las mezclas de la invención se encuentran, ante todo en cultivos agrícolas, según el efecto deseado, entre 0,01 hasta 8 kg/ha, preferiblemente 0,1 hasta 5 kg/ha, particularmente 0,1 hasta 3,0 kg/ha.

Las cantidades de empleo para los compuestos I se encuentran entre 0,01 hasta 1 kg/ha, preferiblemente 0,05 hasta 0,5 kg/ha, especialmente 0,05 hasta 0,3 kg/ha.

Las cantidades de empleo para los compuestos II se encuentran correspondientemente entre 0,01 hasta 1 kg/ha, preferiblemente 0,02 hasta 0,5 kg/ha, especialmente 0,05 hasta 0,3 kg/ha.

En el manejo de semillas se emplean en general cantidades de mezcla desde 0,001 hasta 250 g/kg de semilla, preferiblemente 0,01 hasta 100 g/kg, especialmente 0,01 hasta 50 g/kg.

Siempre que deben combatirse hongos dañinos patógenos para vegetales, se efectúa una aplicación separada o conjunta del compuesto I o del compuesto II o de las mezclas del compuesto I con el compuesto II mediante aspersión o espolvoreamiento de las semillas, las plantas o los suelos antes o después de la siembra de las plantas o antes o después del brote de las plantas.

Las mezclas fungicidas sinérgicas según la invención o bien el compuesto I y el compuesto II pueden prepararse por ejemplo en forma de soluciones aspergibles, polvo o suspensiones o en forma de suspensiones acuosas, oleaginosas u otras de alto porcentaje, dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, polvos para espolvorear, productos para esparcir o granulados y aplicarse mediante aspersión, nebulización, espolvoreamiento, esparsión o vertido. La forma de aplicación depende del propósito de uso; en cualquier caso debe garantizar una dispersión lo más fina y uniforme posible de la mezcla de invención.

Las formulaciones se preparan de forma conocido *per se*, por ejemplo mediante adición de solventes y/o sustancias de soporte. Las formulaciones se mezclan de manera usual con aditivos tales como emulsificantes o agentes dispersantes.

En calidad de sustancias surfactantes o tensioactivas se toman en consideración las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácidos lignino-, fenol-, naftaleno- y dibutilnaftalenosulfónico, así como de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo y alquilarilo, sulfatos de alquilo, de éter de laurilo y de alcohol graso, así como sales sulfatadas de hexa-, hepta y octadecanol o de éteres glicólicos de alcohol graso, productos de condensación de la naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos sulfónicos de naftalina con fenol y formaldehído, éter octilfenólico de polioxietileno, isooctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, éter alquilfenol- o tributilfenil poliglicólico, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de óxido etilénico alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, éter alquílico de polioxietileno o polioxipropileno, acetato de éter poliglicólico de alcohol laurílico, éster de sorbit, lixiviado de sulfitolignina o celulosa de metilo.

Pueden producirse agentes de esparsión y espolvoreamiento de polvo mediante mezclado o molienda conjunta del compuesto I y del compuesto II o de la mezcla del compuesto I con el compuesto II con un material sólido de soporte.

Usualmente, se producen granulados (por ejemplo, granulados de recubrimiento, impregnación y homogeneización) mediante enlace del compuesto activo o de los compuestos activos a un material sólido de soporte.

En calidad de materiales de relleno o de materiales sólidos de soporte sirven por ejemplo las tierras minerales como gel de sílice, ácidos de silicio, geles de silicio, silicatos, talco, caolín, cal, tiza, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierras diatomaceas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, así como fertilizantes tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, de leña y de cáscaras de nuez, polvo de celulosa y otros materiales sólidos de soporte.

Las formulaciones contienen en general 0,1 hasta 95% en peso, preferiblemente 0,5 bis 90% en peso del compuesto I y del compuesto II, o bien de la mezcla del compuesto I con el compuesto II. Los compuestos activos se emplean en tal caso con una pureza de 90% hasta 100%, preferiblemente 95% hasta 100% (según espectro de NMR o HPLC).

La aplicación del compuesto I con el compuesto II de las mezclas o de las formulaciones correspondientes se efectúa de tal manera que los hongos dañinos cuyo ambiente o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios, que deban mantenerse libres de ellos, se tratan con una cantidad fungicidamente efectiva de la mezcla o del compuesto I con el compuesto II en producción separada.

La aplicación puede efectuarse antes o después de la infestación por hongos dañinos.

Ejemplo de aplicación

La acción sinérgica de las mezclas de la invención pudo mostrarse mediante los siguientes ejemplos:

Los compuestos activos se elaboraron separadas o juntos como una emulsión al 10% en una mezcla de 85% en peso de ciclohexanona y 5% en peso de emulsificante y se diluyó con agua a la concentración deseada de manera correspondiente.

La evaluación se realizó estableciendo las superficies infestadas de hojas en porcentaje. Estos valores en porcentaje se calcularon como grados de efectividad. El grado de efectividad (W) se determinó según la fórmula de Abbot tal como sigue:

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

α corresponde a la infestación de hongos en las plantas tratadas en % y

β corresponde a la infestación de hongos de las plantas no tratadas (de control) en %.

En un grado de efectividad de 0, la infestación de las plantas tratadas corresponde a la misma de las plantas de control no tratadas; En un grado de efectividad de 100, las plantas tratadas no presentan infestación.

Los grados de efectividad esperados de las mezclas de compuesto activo se averiguaron según la fórmula de Colby [0041] [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se compararon con los grados de efectividad observados.

$$\text{Fórmula de Colby} : E = x + y - x \cdot y/100$$

E es el grado de efectividad esperado, expresado en %, al usar la mezcla de los compuestos activos de los compuestos activos A y B en las concentraciones a y b

X es el grado de efectividad, expresado en % del control no tratado, al usar el compuesto activo A en la concentración a

Y es el grado de efectividad, expresado en % del control no tratado, usando el compuesto activo B en la concentración b

Ejemplo de aplicación: efectividad contra el moho en la harina de trigo u oidio provocado por Erysife [sin. Blumeria] graminis forma specialis. Tritici. Las hojas de plántulas de trigo crecidas, lavadas en potes, del tipo “Kanzler” (“Canciller”) se aspergieron hasta que quedaron mojadas con gotas con una preparación acuosa de compuesto activo que se prepara a partir de una solución madre que se compone de 10% de compuesto activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsificante y se espolvorea 24 horas después de secarse el recubrimiento de aspersión con esporas del moho de trigo (Erysife [sin. Blumeria] raminis forma specialis. tritici). Las plantas de ensayo se pusieron luego en un invernadero a temperaturas entre 20 y 24ºC y 60 hasta 90% de humedad relativa. Después de 7 días se determinó la extensión del desarrollo del moho de manera visual en % de la infestación del área de hoja.

Los valores determinados visualmente para la porción porcentual de las áreas infestadas de las hojas en grados de efectividad se calcularon como % del control no tratado. El grado de efectividad 0 es infestación igual que en control no tratado, el grado de efectividad 100 es 0% de infestación. Los grados de efectividad esperados para combinaciones de compuestos activos se determinaron según la fórmula de Colby arriba mencionada y se compararon con los grados de efectividad observados.

TABLA 1

Compuesto activo	Concentración de compuesto activo en el caldo de aspersión en ppm	Grado de efectividad en % del control sin tratar
Control (sin tratar)	(90% de infestación)	0
Compuesto I = protioconazol	4	42
	1	0
	0,25	0
Compuesto II = boscalid	4	0
	1	0
	0,25	0
	0,06	0

TABLA 2

Combinaciones de la invención	Grado de efectividad observado	Grado de efectividad calculado *)
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 0,25 + 4 ppm Mezcla 1:16	19	0
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 1 + 4 ppm Mezcla 1: 4	92	0
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 0,25 + 1 ppm Mezcla 1: 4	53	0
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 1 + 0,25 ppm Mezcla 4 :1	30	0
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 1 + 0,06 ppm Mezcla 16:1	19	0
*) grado de efectividad calculado según la fórmula de Colby		

De los resultados del ensayo se infiere que el grado de efectividad observado en todas las proporciones de mezcla es más alto que el grado de efectividad precalculado (previamente calculado) según la fórmula de Colby (de Synerg 176. XLS).

Ejemplo de aplicación 2

Efectividad de protección contra el moho de pepinillo provocado por Sphaerotheca fuliginea

Se aspergieron hasta un mojado goteando hojas de plántulas de pepino crecidas en potes del tipo "Serpiente china" en la etapa de germinación de la hoja con preparación acuosa de compuesto activo que se prepara a partir de una solución madre compuesta de 10% de compuesto activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsificante. 20 horas

después del secado del revestimiento del aspergido se inocularon las plantas con una suspensión acuosa de esporas del moho de pepino (*Sphaerotheca fuliginea*). Luego las plantas se cultivaron en un invernadero a temperaturas entre 20 y 24ºC y 69 hasta 80% de humedad relativa por 7 días. Luego, se determinó la extensión del desarrollo del moho visualmente en % de infestación del área de hoja embrionaria. Los valores determinados visualmente para la porción porcentual del área infestada de hojas se calcularon en grados de efectividad como % del control no tratado. El grado de efectividad 0 es infestación igual que en el control no tratado, el grado de efectividad 100 es 0% de infestación. Los grados de efectividad esperados para combinaciones de compuesto activo se determinaron según la fórmula de Colby arriba mencionada y se compararon con los grados de efectividad observados.

TABLA 3

Compuesto activo	Concentración de compuesto activo en el caldo de aspersión en ppm	Grado de efectividad en % del control sin tratar
Controles (sin tratar)	(90% de infestación)	0
Compuesto I = protioconazol	1	78
	0,25	56
Compuesto II = boscalid	4	78
	0,25	0
	0,06	0

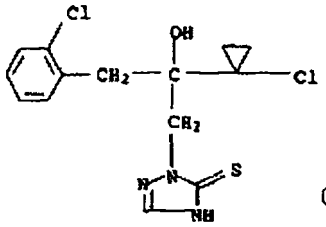
TABLA 4

Combinaciones de la invención	Grado de efectividad observado	Grado de efectividad calculado *)
Compuesto I = protioconazol	99	90
+ Compuesto II = boscalid 0,25 + 4 ppm Mezcla 1:16		
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 1 + 0,25 ppm Mezcla 4:1	89	78
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 0,25 + 0,06 ppm Mezcla 4:1	78	56
Compuesto I = protioconazol + Compuesto II = boscalid 1 + 0,06 ppm Mezcla 16:1	94	78
*) grado de efectividad calculado según la fórmula Colby		

De los resultados del ensayo se infiere que el grado de efectividad observado en todas las proporciones de mezcla es más alto que el grado de efectividad calculado previamente según la fórmula Colby (de Synerg 176. XLS).

REIVINDICACIONES

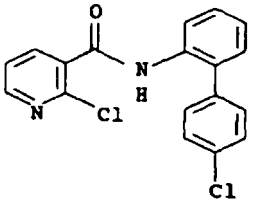
1. Mezcla fungicida que contiene (1) 2-[2-(1-clorciclopropil)-3-(2-clorfenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (Protioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos



(I)

(Protioconazol)

y otro compuesto fungicida seleccionado de (2) boscalid de la fórmula II



(II)

en una cantidad sinérgicamente activa.

2. Mezcla fungicida según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la proporción de peso entre el protioconazol de la fórmula I y el fungicida de la fórmula II es de 20:1 hasta 1:20.

3. Método para combatir los hongos dañinos, **caracterizado** porque los hongos dañinos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, áreas, materiales o espacios, que deban estar libres de ellos, se tratan con la mezcla fungicida según la reivindicación 1.

4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el compuesto de la fórmula I según la reivindicación 1 y un compuesto de la fórmula II según la reivindicación 1 se aplica simultáneamente, a saber conjuntamente o por separado, o uno después de otro.

5. Método según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque la mezcla fungicida o el compuesto de la fórmula I con un compuesto de la fórmula II según la reivindicación 1 se aplica en una cantidad de 0,01 hasta 8 kg/ha.

6. Composición fungicida que contiene la mezcla fungicida según la reivindicación 1 así como un soporte sólido o líquido.