



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 739**

51 Int. Cl.:
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 37/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05716151 .5**
86 Fecha de presentación : **17.03.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1729579**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Mezclas fungicidas.**

30 Prioridad: **22.03.2004 DE 10 2004 014 286**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2008

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

72 Inventor/es: **Tormo i Blasco, Jordi;**
Grote, Thomas;
Scherer, Maria;
Stierl, Reinhard;
Strathmann, Siegfried;
Schöfl, Ulrich y
Gewehr, Markus

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

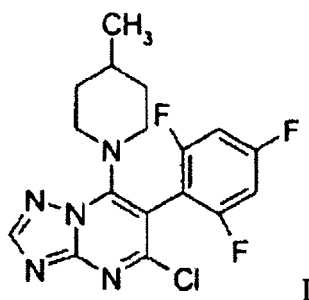
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

DESCRIPCIÓN

Mezclas fungicidas.

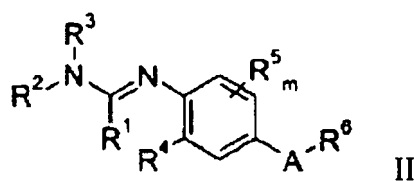
La presente invención se relaciona con mezclas fungicidas que comprenden, como componentes activos,

1) el derivado de triazolopirimidina de la fórmula I



y

2) un derivado de fenilamidina de la fórmula II



en la cual las variables son como se definen adelante:

R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 o alquinilo C_2-C_8 que no son sustituidas o pueden ser sustituidas por uno a tres grupos R^a ;

R^a es halógeno, alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 o fenilo que se puede sustituir por halógeno, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 o alquiltio C_1-C_8 ;

R^2, R^3 pueden ser idénticos o diferentes y son hidrógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , alcóxialquilo C_1-C_8 , benziloxi o alquilcarbonilo C_1-C_8 que son no sustituidas o pueden ser sustituidas por uno a tres grupos R^a ;

R^4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 o alquinilo C_2-C_8 , que son no sustituidas o pueden ser sustituidas por uno a tres grupos R^b ;

R^b es uno de los grupos mencionados bajo R^a , ciano, $C(=O)R^c$, $C(=S)R^c$ o $S(O)_pR^c$, R^c es alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , amino, alquilamino C_1-C_8 , di(alquil C_1-C_8)amino o Fenilo que se puede sustituir por halógeno, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , o alquiltio C_1-C_8 ;

m es 0 o 1;

R^5 es uno de los grupos mencionados bajo R^4 ;

A es un enlace directo, $-O-$, $-S-$, NR^d , CHR^e o $-O-CHR^e$;

R^d, R^e son uno de los grupos mencionados bajo R^a ;

R^6 es fenilo o un heterociclo saturado, parcialmente saturado o aromático de cinco o seis miembros que contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo que consiste de O, N o S, donde los grupos R^6 son no sustituidos o se pueden sustituir por uno a tres R^f ;

R^f es uno de los grupos mencionados bajo R^b o amino, alquilamino C_1-C_8 , di(alquil C_1-C_8)amino, haloalquilo

C₁-C₈, alcoxilalquilo C₁-C₈, alqueniloxialquilo C₂-C₈, alquinioloxialquilo C₂-C₈, alquilcarboniloxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, cianooxi-alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆, o fenoxi, donde los grupos cíclicos se pueden sustituir por halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈;

5 en una cantidad sinérgicamente efectiva.

Más aún, la presente invención se relaciona con un método para controlar hongos dañinos que utilizan mezclas del compuesto I con el compuesto II y con el uso del compuesto I con el compuesto II para preparar tales mezclas y composiciones que comprenden estas mezclas.

10

El compuesto 1,5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, su preparación y su acción contra hongos dañinos es conocida de la literatura (WO 98/46607).

15

Los compuestos II, su preparación y su acción contra hongos dañinos son similarmente conocidos de la literatura (WO 00/46184).

Las mezclas de triazolopirimidinas con otros compuestos activos son conocidas de una manera general en la EP-A 988 790 y US 6 268 371.

20

Las mezclas de los compuestos II con otros compuestos activos son conocidas de la WO 03/024219.

Fue un objeto de la presente invención suministrar, con vistas a reducir las tasas de aplicación y ampliar el espectro de actividad de los compuestos conocidos, mezclas que, a una cantidad total reducida de compuestos activos, tiene una actividad mejorada contra los hongos dañinos (mezclas sinérgicas).

25

Hemos encontrado que este objeto se logra mediante las mezclas definidas al inicio. Más aún hemos encontrado que la aplicación simultánea, que es conjunta o separada del compuesto I y uno de los compuestos II o la aplicación sucesiva del compuesto I y uno de los compuestos II permite un mejor control de hongos dañinos de lo que es posible con los compuestos individuales.

30

Las mezclas del compuesto I y el compuesto II o el uso simultáneo, que es conjunto o separado, del compuesto I y el compuesto II se distinguen al ser altamente activas contra un amplio rango de hongos fitopatógenos, en particular de las clases de Ascomycetes, Deuteromycetes, Oomycetes y Basidiomycetes. Ellos se pueden utilizar en protección de cultivos como fungicidas foliares, como fungicidas para acondicionar semilla y como fungicidas para actuar sobre suelos.

35

Ellos son particularmente importantes para controlar una multitud de hongos o varias plantas cultivadas, tales como bananos, algodón, especies vegetales (por ejemplo cohombro, frijoles y cucurbitáceas), cebada, pastos, avena, café, papas, maíz, especies frutales, arroz, centeno, soya, tomates, vides, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar y un gran número de otras semillas.

40

Ellos son particularmente adecuados para el control de los siguientes hongos fitopatógenos: *Blumeria graminis* (*mildiu pulverulento*) en cereales, *Erysiphe cichoracearum* y *Spaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en vides, especies de Puccinia en cereales, especies de Rhizoctonia en algodón, arroz y pastos, especies de Ustilago en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* en manzanas, especies de Bipolaris y Drechslera en cereales, arroz y pastos, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinerea* en fresas, vegetales, plantas ornamentales y vides, especies de Mycosphaerella en bananos, manís y cereales, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Phakopsora pachyrhizi* y *P. meibomiae* en frijoles de soya, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Phytophthora infestans* en papas y tomates, especies de Pseudoperonospora en cucurbitáceas y lúpulos, *Plasmopara viticola* en vides, especies de Alternaria en frutas y vegetales y también especies de Fusarium y Verticillium.

50

Ellos también se pueden utilizar en la protección de materiales (por ejemplo, la protección de madera), por ejemplo contra *Paecilomyces variotii*.

55

El compuesto I y los compuestos II se pueden aplicar simultáneamente, que es conjunta o separadamente, o en sucesión, la secuencia, en el caso de aplicación separada, generalmente no teniendo ningún efecto sobre el resultado de las medidas de control.

60

En las definiciones de las variables dadas para la fórmula II, los términos agrupados fueron utilizados los cuales son generalmente representativos de los siguientes sustituyentes:

Halógeno: fluor, cloro, bromo y yodo;

65

Alquilo: radicales de hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturados que tienen 1 a 4, 6, 8 o 10 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C₁-C₆ tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-

ES 2 288 739 T3

trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo;

Haloalquilo: grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen 1 a 2, 4 o 6 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente), donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos se pueden reemplazar por átomos de halógeno como se menciona anteriormente: en particular haloalquilo C_1-C_2 tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo o 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo;

Alqueno: radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada insaturados que tienen 2 a 4, 6, 8 o 10 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles en cualquier posición, por ejemplo alqueno C_2-C_6 , tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo;

Haloalqueno: radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada, insaturados que tienen 2 a 10 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles en cualquier posición (como se mencionó anteriormente), donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos se pueden reemplazar por átomos de halógeno como se menciona anteriormente, en particular por fluor, cloro y bromo;

Alquino: grupos hidrocarburo de cadena recta o ramificada que tienen 2 a 4, 6, 8 o 10 átomos de carbono y uno o dos enlaces triples en cualquier posición, por ejemplo alquino C_2-C_6 , tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 3-metil-1-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-1-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo y 1-etil-1-metil-2-propinilo;

Cicloalquilo: grupos hidrocarburo saturados mono o bicíclicos, que tienen 3 a 6 u 8 miembros de anillo de carbono, por ejemplo cicloalquilo C_3-C_8 , tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo;

Heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros que contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo que consiste de O, N y S:

- heterociclo de 5 o 6 miembros que contiene uno a tres átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre, por ejemplo, 2-tetrahidrofuranilo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 2-tetrahidropirranilo, 4-tetrahidropirranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinilo y 2-piperazinilo;

- heteroarilo de 5 miembros que contiene uno a cuatro átomos de nitrógeno o uno a tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno: grupos heteroarilo de 5 miembros que, además de los átomos de carbono, pueden contener uno a cuatro átomos de nitrógeno o uno a tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno como los miembros del anillo, por ejemplo 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo y 1,3,4-triazol-2-ilo;

- heteroarilo de 6 miembros que contiene uno a tres o uno a cuatro átomos de nitrógeno: grupos heteroarilo de 6 miembros que, además de los átomos de carbono, puede contener uno a tres o uno a cuatro átomos de nitrógeno como miembros del anillo, por ejemplo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo y 2-pirazinilo;

Con vistas a uso pretendido de los compuestos II, se le da preferencia particular a los siguientes significados de los sustituyentes, en cada caso por sí mismo o en combinación:

R¹ es hidrógeno;

R² es alquilo C₁-C₆, tal como metilo y etilo, en particular metilo,

R³ es alquilo C₁-C₆, tal como metilo y etilo, en particular etilo;

R⁴ es alquilo C₁-C₆, en particular metilo;

R⁵ es alquilo C₁-C₆, en particular metilo;

m es 1, donde R⁵ se localiza en la posición para a R⁴;

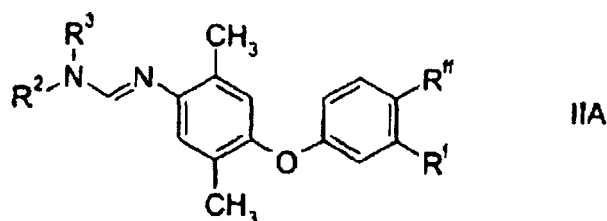
A es oxígeno (-O-);

R⁶ es fenilo que es preferiblemente no sustituido o sustituido por uno a tres grupos R^f, en particular por uno o dos grupos R^f,

R^f es halógeno, en particular fluor o cloro, alquilo, en particular metilo, etilo, n- e isopropilo y terc-butilo, y haloalquilo, en particular trifluorometilo.

Los grupos R^f se localizan preferiblemente en la posición 3- o 3,4-.

Los siguientes compuestos de la fórmula IIA son particularmente adecuados para el uso pretendido en una mezcla con el compuesto I:



No.	R ²	R ³	R ¹	R ^f
II-1	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CF ₃	Cl
II-2	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CF ₃	F
II-3	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H
II-4	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CF ₃	H
II-5	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
II-6	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
II-7	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -O-	H
II-8	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ -O-	H
II-9	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
II-10	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl

Debido al carácter básico de sus átomos de nitrógeno, los compuestos I y II son capaces de formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones de metal.

Ejemplos de ácidos inorgánicos son ácidos hidrohálcos, tales como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

Los ácidos orgánicos adecuados son, por ejemplo, ácido fórmico, ácido carbónico, y ácidos alcanos, tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, y también ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico y ácido 2-acetoxibenzoico.

ES 2 288 739 T3

Los iones de metal adecuados son en particular los iones de los elementos de los grupos de transición uno a ocho, en particular cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y además de aquellos del segundo grupo principal, en particular calcio y magnesio, y de los del tercer y cuarto grupo principal, en particular aluminio, estaño y plomo. Si es apropiado, los iones de metal pueden estar presentes en las varias valencias que ellos pueden asumir.

5 Cuando se preparan las mezclas, se prefiere emplear los compuestos activos puros I y II, a los cuales los compuestos activos adicionales contra hongos dañinos o contra otras plagas, tales como insectos, arácnidos, o nemátodos, u otros compuestos activos herbicidas o reguladores del crecimiento o fertilizantes se pueden agregar de acuerdo a la necesidad.

10 Cuando se preparan las mezclas, se prefiere emplear los compuestos activos puros I y II, a los cuales además los compuestos activos contra hongos dañinos o contra otras plagas, tales como insectos, arácnidos, o nemátodos, u otros compuestos activos herbicidas o reguladores del crecimiento o fertilizantes se pueden agregar de acuerdo a la necesidad.

15 Otros compuestos activos adecuados en el sentido anterior son en particular fungicidas seleccionados del grupo siguiente:

20 • acilalaninas, tales como benalaxilo, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, derivados de amina, como aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidina, guazatina, iminocadina, espiroxamina, tridemorf,

• anilnopolirimidinas, tales como pirimetanilo, mepanipirim o ciprodinil,

25 • antibióticos, tales como cicloheximid, griseofulvin, kasugamicina, natamicina, polioxin o estreptomicina.

• Azoles, tales como bitertanol, bromoconazol, ciproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imazalil, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, prochloraz, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol,

30 • Dicarboximidaz, tales como iprodiona, miclozolin, procimidona, vinclozolin,

• Ditiocarbamatos, tales como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamato, tiram, ziram, zineb,

35 • Compuestos heterocíclicos, tales como anilazina, benomil, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, ciazofamid, dazomet, ditianon, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fuberidazol, flutolanil, furametpir, isoprotilan, mepronil, nuarimol, pentiopirad, picobenzamid, probenazol, proquinazid, pirifenox, piroquilon, quinoxifen, siltiofam, tiabendazol, tifulazamid, tiofanato-metilo, tiadinilo, tritriclazol, triforina,

40 • Fungicidas de cobre, tales como mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico,

• Derivados de nitrofenilo, tales como binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftalisopropil,

45 • Fenilpirroles, tal como fenpiclonil o fludioxonil,

• Azufre,

50 • Otros fungicidas, tales como acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamida, clorotalonilo, ciflufenamida, cimozanilo, diclomezin, diclocimet, dietofencarb, edifenfos, etabozam, fenhexamid, fentin acetato, fenoxanilo, ferimzona, fluazinam, fosetil, fosetil-aluminio, ácido fosforoso, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenona, pencicuron, propamocarb, ftaluro, toloclofos-metilo, quintozeno, zoxamida,

55 • Estrobilurinas, tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina o trifloxistrobina,

• Derivados de ácido sulfénico, tales como captan, diclofluanid, folpet, tolilfluanid,

60 • Cianamidas y compuestos análogos, tales como dimetomorf, flumetover o flumorf.

En una modalidad de las mezclas de acuerdo con la invención, un fungicida adicional III o dos fungicidas III y IV se agregan a los compuestos I y II.

65 Se le da preferencia a las mezclas de los compuestos I y II y al componente III. Se le da preferencia particular a las mezclas de los compuestos I y II.

ES 2 288 739 T3

El compuesto I y el compuesto II son usualmente aplicados en una proporción en peso desde 100:1 a 1:100, preferiblemente de 20:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:10.

5 I. Los componentes III y, si es apropiado, IV, si se desea, se agregan en una proporción de 20:1 a 1:20 al compuesto

Dependiendo del tipo de compuesto y del efecto deseado, las tasas de aplicación de las mezclas de acuerdo con la invención son de 5 g/ha a 1000 g/ha, preferiblemente de 50 a 900 g/ha, en particular de 50 a 750 g/ha.

10 De manera correspondiente, las tasas de aplicación para el compuesto I son generalmente de 1 a 1000 g/ha, preferiblemente de 10 a 900 g/ha, en particular de 20 a 750 g/ha.

De manera correspondiente, las tasas de aplicación para el compuesto II son generalmente de 1 a 1000 g/ha, preferiblemente de 10 a 500 g/ha, en particular de 40 a 350 g/ha.

15 En el tratamiento de semilla, las tasas de aplicación de mezcla son generalmente de 1 a 1000 g/100 kg de semilla, preferiblemente de 1 a 200 g/100 kg, en particular de 5 a 100 g/100 kg.

20 El método para controlar hongos dañinos se lleva a cabo mediante la aplicación separada o conjunta del compuesto I y el compuesto II o de las mezclas del compuesto I y el compuesto II, al pulverizar o espolvorear las semillas, las plantas o los suelos antes o después de la cosecha de las plantas o antes o después de la emergencia de las plantas.

25 Las mezclas de acuerdo con la invención, o los compuestos I y II, se pueden convertir en las formulaciones de costumbre, por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones, pulverizados, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso depende del propósito particular pretendido; en cada caso, se debe asegurar una distribución fina y homogénea del compuesto de acuerdo con la invención.

30 Las formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo al extender el compuesto activo con solventes y/o vehículos, si se desea utilizando emulsificadores y dispersantes. Los solventes/auxiliares adecuados para este propósito son esencialmente:

35 - agua, disolventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol, pentanol, alcohol benzílico), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (glicol diacetato), glicoles, dimetilamidas de ácido graso, ácido graso y ésteres de ácido graso. En principio, las mezclas de disolvente también se pueden utilizar,

40 - vehículos tales como minerales de naturaleza molida (por ejemplo caolines, arcillas, talco, yeso) y minerales sintéticos molidos (por ejemplo silica altamente dispersa, silicatos); emulsificadores tales como emulsificadores no ionogénicos y aniónicos (por ejemplo éteres de alcohol graso polioxietileno, alquilsulfonatos y arilsulfonatos) y dispersantes tales como licores de desperdicio de lignosulfito y metilcelulosa.

45 Los tensoactivos adecuados utilizados son metales alcalinos, metales alcalino térreos y sales de amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y glicol éteres de alcohol graso sulfatado, adicionalmente condensados de derivados de naftaleno sulfonatado y naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, éter de octilfenil polioxietileno, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, tristearilfenil poliglicol éter, alcoholes de alquilaril polieter, condensados de alcohol y de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de castor etoxilado, alquil éteres de polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, poliglicol éter acetal de alcohol laurílico, éteres de sorbitol, 50 licores de desperdicio de lignosulfito y metilcelulosa.

55 Sustancias que son adecuadas para la preparación de las soluciones directamente pulverizables, emulsiones, pastas o dispersiones de aceite son fracciones de aceite mineral del medio con alto punto de ebullición, tal como queroseno o aceite diesel, adicionalmente aceite de alquitrán y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilatados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, solventes altamente polares, por ejemplo dimetil sulfóxido, N-metilpirrolidona y agua.

60 Polvos, materiales para esparcir y productos convertibles en polvo se pueden preparar al mezclar o concomitante-mente moler las sustancias activas con un vehículo sólido.

65 Gránulos, por ejemplo, gránulos recubiertos, gránulos impregnados, y gránulos homogéneos, se pueden preparar al unir los compuestos activos a vehículos sólidos. Ejemplos de vehículos sólidos son tierras minerales tales como silica geles, silicatos, talco, caolín, atarcilla, roca limosa, limo, yeso, bole, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomaceus, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de nueces, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

ES 2 288 739 T3

En general, las formulaciones comprenden de 0.01 a 95% en peso, preferiblemente de 0.1 a 90% en peso, de los compuestos activos. Los compuestos activos se emplean en una pureza del 90% a 100%, preferiblemente 95% a 100% (de acuerdo al espectro RMN).

Los siguientes ejemplos son de formulaciones:

1. Productos para dilución con agua

A) Concentrados solubles en agua (SL)

10 partes en peso de los compuestos activos se disuelven en agua o en un solvente soluble en agua. Como una alternativa, se agregan agentes humectantes u otros auxiliares. El compuesto activo se disuelve luego de la dilución con agua.

B) Concentrados dispersables (DC)

20 partes en peso de los compuestos activos se disuelven en ciclohexanona con la adición de un dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. La dilución con agua da una dispersión.

C) Concentrados emulsificables (EC)

15 partes en peso de los compuestos activos se disuelven en xileno con la adición de dodecilbenzenosulfonato de calcio y aceite etoxilado de castor (en cada caso 5% de concentración). La dilución con agua da una emulsión.

D) Emulsiones (EW, EO)

40 partes en peso de los compuestos activos se disuelven en xileno con la adición de dodecilbenzenosulfonato de calcio y aceite etoxilado de castor (en cada caso 5% de concentración). Esta mezcla se introduce en agua por medio de una máquina emulsificante (Ultraturrax) y se hace en una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión.

E) Suspensiones (SC, OD)

En un molino de bola agitado, 20 partes en peso de los compuestos activos son desmenuzados con la adición de dispersantes, agentes humectantes y agua o un disolvente orgánico para dar una suspensión de compuesto activa fina. La dilución con agua da una suspensión estable del compuesto activo.

F) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)

50 partes en peso de los compuestos activos se muelen finamente con la adición de dispersantes y agentes humectantes y se preparan como gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de métodos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de pulverizado, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión o solución estable del compuesto activo.

G) Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP)

75 partes en peso de los compuestos activos se muelen en un molino rotor-stator con la adición de dispersantes, agentes humectantes y silica gel. La dilución con agua da una dispersión estable o una solución del compuesto activo.

2. Productos a ser aplicados no diluidos

H) Gránulos convertible en polvo (DP)

5 partes en peso de los compuestos activos se muelen finamente y se mezclan íntimamente con 95% de caolín finamente dividido. Esto da un producto convertible en polvo.

I) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

0.5 partes en peso de los compuestos activos se muelen finamente y se asocian con 95.5% de vehículos. Los métodos habituales son la extrusión, el secado por rociado o el lecho fluidizado. Esto da gránulos a ser aplicados no diluidos.

J) Soluciones ULV (UL)

10 partes en peso de los compuestos activos se disuelven en un solvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto a ser aplicado no diluido.

Los compuestos activos se pueden utilizar como tales, en la forma de sus formulaciones o las formas de uso preparadas de éstos, por ejemplo en la forma de soluciones directamente pulverizables, polvos, suspensiones o dispersiones,

emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, productos convertibles en polvo, materiales para esparcido, o gránulos por medio de pulverizado, atomizado, empolvado, esparcido o vertido. Las formas de uso dependen completamente de los propósitos pretendidos; ellos pretenden asegurar en cada caso la distribución más fina posible de los compuestos activos de acuerdo con la invención.

Las formas de uso acuosas se pueden preparar de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones de aceite) al agregar agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o disolvente, se pueden homogenizar en agua por medio de un agente humectante, agente pegajoso, dispersante o emulsificante. Sin embargo, también es posible preparar concentrados compuestos de sustancias activas, agentes humectantes, agentes pegajosos, dispersantes o emulsificantes y, si es apropiado, disolventes o aceite, y tales concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones de compuesto activo en las preparaciones listas para utilizar se pueden variar dentro de rangos relativamente amplios. En general, ellos son de 0.0001 a 10%, preferiblemente de 0.01 a 1%.

Los compuestos activos también se pueden utilizar exitosamente en procesos de volumen ultra bajo (ULV), siendo posible aplicar formulaciones que comprenden más del 95% en peso del compuesto activo, o aún aplicar el compuesto activo sin aditivos.

Aceites de varios tipos, agentes humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, otros pesticidas, o bactericidas se pueden agregar a los compuestos activos, aún, si es apropiado, no hasta inmediatamente antes de uso (mezcla en tanque). Estos agentes son típicamente mezclados con las composiciones de acuerdo con la invención en una proporción en peso de desde 1:10 a 10:1.

Los compuestos I y II o las mezclas o las formulaciones correspondientes se aplican al tratar los hongos dañinos, las plantas, semillas, suelos, áreas, materiales o espacios a ser mantenidos libres de ellos con una cantidad fungicidamente efectiva de la mezcla o, en el caso de la aplicación separada, de los compuestos I y II. La aplicación se puede llevar a cabo antes o después de la infección mediante hongos dañinos.

El efecto fungicida del compuesto y de las mezclas se demuestra por medio de las siguientes pruebas:

Los compuestos activos, separadamente, se prepararon como una solución madre que comprende 25 mg del compuesto activo que se puede hacer hasta 10 ml utilizando una mezcla de acetona y/o DMSO y el emulsificante Uniperol® EL (agente humectante que tiene una acción emulsificante y dispersante basada en alquilfenoles etoxilados) en una proporción en volumen de disolvente/emulsificante de 99:1. La mezcla fue hecha entonces hasta 100 ml con agua. Los compuestos activos o mezclas se diluyeron o mezclaron con agua a la concentración establecida.

La actividad contra el elmintosporosis reticular de cebada causada *Pyrenophora teres*, aplicación de 1 día de protección.

Las hojas de plántulas de cebada plantadas del cultivar "Hanna" fueron esparcidas hasta punto de escurrimiento con una suspensión acuosa que tiene la concentración del compuesto activo establecido adelante. 24 horas después el recubrimiento por pulverizado se había secado, las plantas probadas se inocularon con una suspensión de spora acuosa de *Pyrenophora* [syn. *Drechslera*] *teres*, el patógeno de la elmintosporosis reticular. Las plantas de prueba fueron luego colocadas en invernaderos a temperaturas entre 20 y 24°C y 95 a 100% de humedad atmosférica relativa. Después de 6 días, la extensión del desarrollo de las enfermedades se determinó visualmente en % de la infección del área de hoja total.

Los porcentajes determinados visualmente de áreas de hoja infectadas se convirtieron en eficacias en % de control no tratado:

La eficacia (E) se calcula como sigue utilizando la fórmula de Abbot:

$$E = (1 - \alpha/\beta) * 100$$

α corresponde a la infección fungosa de las plantas tratadas en % y

β corresponde a la infección fungosa de las plantas no tratadas (control) en %.

Una eficacia de 0 significa que el nivel de la infección de las plantas tratadas corresponde a aquel de las plantas de control no tratadas; una eficacia de 100 significa que las plantas tratadas no se infectaron.

Las eficacias esperadas de las mezclas de los compuestos activos se determinaron utilizando la fórmula de Colby (Colby, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds, 15, 20-22, 1967) y se comparó con las eficacias observadas.

ES 2 288 739 T3

Fórmula de Colby:

$$E = x + y - x*y/100$$

- E eficacia esperada, expresada en % del control no tratado, cuando se utiliza la mezcla de los compuestos activos A y B a las concentraciones de a y b
- x eficacia, expresada en % del control no tratado, cuando se utiliza el compuesto activo A a la concentración a
- y eficacia, expresada en % del control no tratado, cuando se utiliza el compuesto activo B a la concentración b.

TABLA A

Compuestos activos individuales

Ejemplo	Compuesto activo/ proporción de mezcla	Concentración del compuesto activo en licor pulverizado [ppm]	Eficacia en % del control no tratado
1	control (no tratado)	-	(89 % de infección)
2	I	5	78
2	I	1.25	55
3	II-6	5	0
		1.25	0

TABLA B

Mezclas de acuerdo con la invención

Ejemplo	Concentración de mezcla de compuesto activo proporción de mezcla	Eficacia observada	Eficacia calculada*)
4	I + II-6 5 + 1.25 ppm 4:1	100	78
5	I + II-6 1.25 + 5 ppm 1:4	83	55

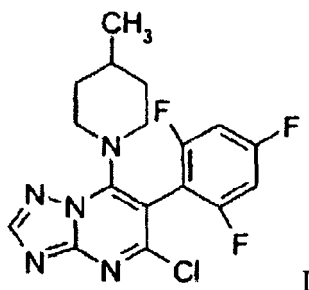
*) Eficacia calculada utilizando la fórmula de Colby

Los resultados del ensayo muestran que, en virtud del fuerte sinergismo, las mezclas de acuerdo con la invención tienen, en todas las proporciones de mezcla, considerablemente mejor actividad de la que se había predicho utilizando la fórmula de Colby.

REIVINDICACIONES

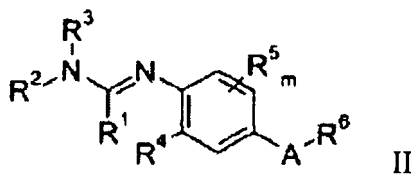
1. Una mezcla fungosa para controlar hongos fitopatógenos dañinos, cuya mezcla comprende

1) El derivado de triazolopirimidina de la fórmula I



y

2) un derivado de fenilamidina de la fórmula II



En la cual las variables son como se define adelante:

R1 es hidrógeno, alquilo C1-C8, alqueno C2-C8, o alquino C2-C8, que no son sustituidos o se pueden sustituir por uno a tres grupos Ra;

Ra es halógeno, alcoxi C1-C8, haloalcoxi C1-C8, alquiltio C1-C8 o fenilo que se puede sustituir por halógeno, alquilo C1-C8, haloalquilo C1-C8, alcoxi C1-C8, haloalcoxi C1-C8 o alquiltio C1-C8;

R2, R3 pueden ser idénticos o diferentes y son hidrógeno, ciano, alquilo C1-C8, alqueno C2-C8, alquino C2-C8, alcoxi C1-C8, alcoxialquilo C1-C8, benziloxi o alquilcarbonilo C1-C8 que son sustituidos o pueden ser benciloxi o alquilcarbonilo C1-C8 que son no sustituidos o se pueden sustituir por uno a tres grupos Ra;

R4 es hidrógeno, alquilo C1-C8, alqueno C2-C8 o alquino C2-C8 que son no sustituidos o se pueden sustituir por uno a tres grupos Rb:

Rb es uno de los grupos mencionados bajo Ra, ciano, C(=O)Rc, C(=S)Rc o S(O)pRc,

Rc es alquilo C1-C8, haloalquilo C1-C8, alcoxi C1-C8, haloalcoxi C1-C8, alquiltio C1-C8, amino, alquilamino C1-C8, di(alquil C1-C8)amino o

fenilo que se puede sustituir por halógeno, alquilo C1-C8, haloalquilo C1-C8, alcoxi C1-C8, haloalcoxi C1-C8 o alquiltio C1-C8;

m es 0 o 1;

R5 es uno de los grupos mencionados bajo R4;

A es un enlace directo, -O-, -S-, NRd, CHRe o -O-CHRe;

Rd, Re son uno de los grupos mencionados bajo Ra;

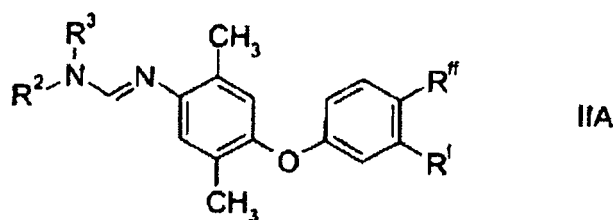
R6 es fenilo o un heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco o seis miembros el cual

contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo que consiste de O, N o S, donde los grupos R6 son no sustituidos o se pueden sustituir por uno a tres Rf:

Rf es uno de los grupos mencionados bajo Rb o amino, alquilamino C1-C8, di(alquil C1-C8)amino, haloalquilo C1-C8, alcoxialquilo C1-C8, alqueniloxialquilo C2-C8, alquinoxialquilo C2-C8, alquilcarboniloxi C1-C8-alquilo C1-C8, cianooxi-alquilo C1-C8, cicloalquilo C3-C6 o fenoxi, donde los grupos cíclicos se pueden sustituir por halógeno, alquilo C1-C8, haloalquilo C1-C8, alcoxi C1-C8, haloalcoxi C1-C8 o alquiltio C1-C8;

en una cantidad sinérgicamente efectiva.

2. La mezcla fungicida de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende, como derivado de fenilamidina, un compuesto de la fórmula IIA



en la cual las variables son como se define adelante:

R2, R3 son metilo y etilo;

R4, R5 son metilo;

Rf, Rff son halógeno, alquilo y halaalquilo.

3. La mezcla fungicida de acuerdo a la reivindicación 1 o 2 que comprende el compuesto de fórmula I y el compuesto de fórmula II en una proporción en peso de 100:1 a 1:100.

4. Una composición que comprende un vehículo líquido o sólido y una mezcla de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un método para controlar hongos dañinos fitopatógenos que comprenden tratar el hongo, su hábitat o la semilla, el suelo o las plantas a ser protegidas contra el ataque de hongos con una cantidad efectiva del compuesto I y el compuesto II de acuerdo a la reivindicación 1.

6. El método de acuerdo a la reivindicación 5, en donde los compuestos I y II de acuerdo con la reivindicación 1 son aplicados simultáneamente, esto es conjunta o separadamente, o en sucesión.

7. El método de acuerdo a las reivindicaciones 5 o 6, en donde los compuestos I y II de acuerdo con la reivindicación 1 o las mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 se aplican en una cantidad de desde 5 g/ha a 1000 g/ha.

8. El método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde los compuestos I y II de acuerdo a la reivindicación 1 o la mezcla de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 se aplican en una cantidad de 1 a 1000 g/100 kg de semilla.

9. Semilla que comprende la mezcla de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en una cantidad de desde 1 a 1000 g/100 kg.

10. El uso de los compuestos I y II de acuerdo a la reivindicación 1 para preparar una composición adecuada para controlar hongos dañinos.