



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 009**

51 Int. Cl.:
A01N 43/653 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01N 43/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07102911 .0**
96 Fecha de presentación : **19.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1790226**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Mezclas fungicidas.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.10.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
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**

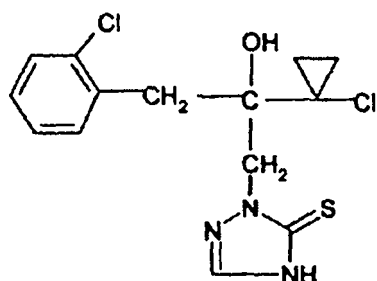
ES 2 327 009 T3

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.

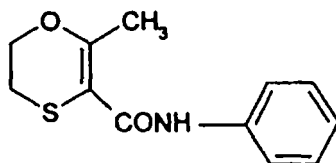
La presente invención comprende mezclas fungicidas que contienen (1) 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidroxi-2-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-ión (protioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos



(I)

(protioconazol)

(3) carboxina de la fórmula III



(III)

en una cantidad sinérgicamente activa.

La invención comprende, además, un procedimiento para combatir hongos dañinos con mezclas del compuesto I con el compuesto III y la utilización del compuesto I con el compuesto III para la obtención de tales mezclas, así como agentes que contienen dichas mezclas.

El protioconazol de la fórmula I, el 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidroxi-2-propilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-ión ya se conoce por la memoria WO 96/16048 .

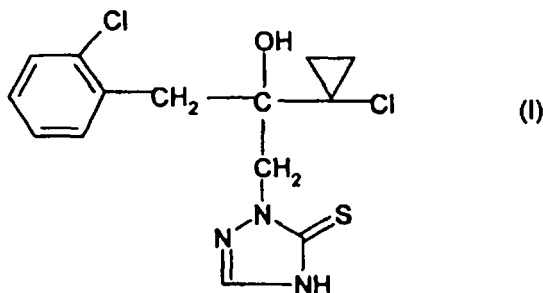
Por la memoria WO 98/47367 se conocen una serie de combinaciones de componentes activos de protioconazol con múltiples otros compuestos fungicidas.

La carboxina de la fórmula III ya se conoce y está descrita en la memoria US 3 249 499.

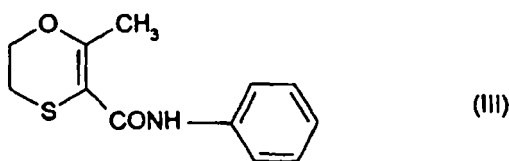
Teniendo en cuenta una disminución de las cantidades de utilización y una mejora del espectro de acción de los compuestos conocidos I y III, el objeto de la presente invención fueron las mezclas que con una cantidad total reducida de las sustancias activas presenten un efecto mejorado contra hongos dañinos (mezclas sinérgicas).

Acorde a ello, se halló la mezcla definida al comienzo de protioconazol con, al menos, un fungicida diferente. Además, se descubrió que aplicando el compuesto I y el compuesto II al mismo tiempo, a saber, de manera conjunta o por separado, o aplicando el compuesto I y el compuesto II uno tras otro se pueden combatir mejor los hongos dañinos que con los compuestos individuales solos.

El 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidroxiopropilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tion de la fórmula I se conoce por la memoria WO 96-16 048 . El compuesto puede hallarse en la forma “tione” de la fórmula



o en la forma tautomérica “mercapto” de la fórmula.



Por motivos de simplicidad, sólo se presenta la forma “tione”.

La carboxina de la fórmula III ya se conoce por la memoria US 3 249 499.

Gracias a su carácter básico de los átomos de nitrógeno que contiene, el compuesto I es capaz de formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos.

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

Como ácidos orgánicos pueden utilizarse, por ejemplo, ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcánicos como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, así como ácido glicólico, ácido tiociánico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácido aquilosulfónico (ácido sulfónico con radicales aquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilosulfónicos o ácidos arilodisulfónicos (radicales aromáticos como fenilo y naftilo que portan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácido aquilofosfónico (ácido fosfónico con radicales aquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilofosfónicos o ácidos arilodifosfónicos (radicales aromáticos como fenilo y naftilo que portan uno o dos ésteres de ácido fosfónico), asimismo, los radicales alquilo o arilo pueden portar otros sustituyentes, por ejemplo, ácido sulfónico de p-tolueno, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzóico, ácido 2-acetoxibenzóico, etc.

Como iones metálicos se pueden utilizar, especialmente, los iones de los elementos del segundo grupo principal, especialmente, calcio y magnesio, del tercer y del cuarto grupo principal, especialmente, aluminio, estaño y plomo, así como del primero al octavo subgrupo, especialmente, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc y otros. Se prefieren, especialmente, los iones metálicos de los elementos del subgrupo del cuarto periodo. Los metales pueden, a su vez, hallarse en las diferentes valencias correspondientes.

Durante la preparación de las mezclas se utilizan, preferentemente, las sustancias activas puras I y III, a las cuales se les puede agregar otras sustancias activas contra hongos dañinos o contra otras plagas como insectos, arácnidos o nematodos o también herbicidas o sustancias activas que regulan el crecimiento o fertilizantes.

Las mezclas del compuesto I con el compuesto III o el compuesto I con el compuesto III al mismo tiempo, utilizadas de manera conjunta o por separado, se caracterizan por un excelente efecto contra un amplio espectro de hongos patógenos en vegetales, especialmente, de la clase de los ascomicetos, basidiomicetos, ficomicetos y deuteromicetos. Son activos, por ejemplo, sistémicamente y por ello también pueden ser utilizados como fungicidas de hoja y de suelo.

Tienen un significado especial para combatir una gran cantidad de hongos en diferentes plantas de cultivo como algodón, verduras (por ejemplo, pepinos, legumbres, tomates, patatas y calabazas), cebada, hierba, avena, plátano, café, maíz, frutales, arroz, centeno, soja, vino, trigo, plantas decorativas, caña de azúcar así como una gran cantidad de semillas.

ES 2 327 009 T3

Son especialmente adecuados para combatir los siguientes hongos patógenos en vegetales: *Blumeria graminis* en cereales, *erysiphe cichoracearum* y *sphaerotheca fuliginea* en calabaza, *podosphaera leucotricha* en manzanas, *uncinula necator* en parras, tipos de *puccinia* en cereales, tipos de *rhizoctonia* en algodón, arroz y hierba, tipos de *ustilago* en cereales y caña de azúcar, *venturia inaequalis* en manzanas, tipos de *helminthosporium* en cereales, *septoria nodorum* en trigo, *botrytis cinerea* en fresas, verduras, plantas decorativas y parras, *cercospora arachidicola* en cacahuetes, *pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *pyricularia oryzae* en arroz, *phytophthora infestans* en patatas y tomates, *plasmopara viticola* en parras, tipos de *pseudoperonospora* en lúpulo y pepinos, tipos de *alternaria* en verduras y fruta, tipos de *mycosphaerella* en bananas y tipos de *fusarium* y *verticillium*.

El compuesto I y el compuesto III pueden ser utilizados al mismo tiempo, a saber, de manera conjunta o por separado, o sucesivamente, asimismo, el orden en el caso de la aplicación por separado en general no tiene efecto sobre el resultado.

Los compuestos I y III son utilizados, usualmente, en una relación de peso de 20:1 a 1:20, especialmente, de 10:1 a 1:10, preferentemente, de 5:1 a 1:5.

La cantidad utilizada de las mezclas acordes a la invención se hallan, sobre todo en el caso de superficies de cultivo agrícolas y según el tipo de efecto deseado, en 0,01 a 8 kg/ha, preferentemente, en 0,1 a 5 kg/ha, especialmente, de 0,1 a 3,0 kg/ha.

La cantidad utilizada del compuesto I, a su vez, se encuentra en 0,01 a 1 kg/ha, preferentemente, en 0,05 a 0,5 kg/ha, especialmente, en 0,05 a 0,3 kg/ha.

La cantidad utilizada del compuesto III, a su vez, se encuentra, correspondientemente, en 0,01 a 1 kg/ha, preferentemente, en 0,02 a 0,5 kg/ha, especialmente, en 0,05 a 0,3 kg/ha.

En el caso del tratamiento de semillas se utilizan, en general, cantidades de mezclas de 0,001 a 250 g/kg de semillas, preferentemente, de 0,01 a 100 g/kg, especialmente, de 0,01 a 50 g/kg.

Si se deben combatir hongos dañinos patógenos en vegetales, se lleva a cabo la aplicación por separado del compuesto I y del compuesto III o de las mezclas del compuesto I con el compuesto III por pulverización o rociado de las semillas, de las plantas o del suelo, antes o tras la siembra de las plantas y antes o tras la germinación de las plantas.

Las mezclas sinérgicas fungicidas acordes a la invención o el compuesto I y el compuesto III pueden ser utilizados, por ejemplo, en forma de soluciones de pulverización directa, polvo o suspensiones o en forma de soluciones de un porcentaje elevado, acuosas, oleosas u otras, dispersiones, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, agentes de pulverización, agentes de esparción o granulados y a través de rociado, atomización, pulverización, esparción o regado. La forma de aplicación depende de la finalidad de la utilización; pero en todo caso debe garantizar una distribución fina y regular de la mezcla acorde a la invención.

Las formulaciones son obtenidas de manera en sí conocida, por ejemplo, por adición de solventes y/o sustancias portantes. A las formulaciones usualmente se le agregan sustancias adicionales inertes como emulsionantes o dispersantes.

Como sustancia de acción superficial pueden utilizarse las sales alcalinas, de tierras alcalinas, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, ácido sulfónico de lignina, de fenol, de naftalina y de dibutilnaftalina, así como de ácidos grasos, sulfonatos alquilo y alquiloarilo, sulfonatos alquilo, lauriléter y de alcoholes grasos, así como sales de hexa, repta y octadecanoles sulfatados o glicoléteres de alcohol graso, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de los ácidos sulfónicos de naftalina con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoleter, isooctil, octil o nonilfenol etoxilado, poliglicoléter de alquilfenol o de tributilfenil, poliéteralcoholes de alquiloarilo, alcohol isotridecilo, condensados de etilénóxido de alcoholes grasos, aceite de ricino etoxilado, polioxietilentalquiléter o polioxipropileno, acetato de poliglicoléter de alcohol laurílico, éster sorbítico, lejía de lignina y sulfito o metilcelulosa.

Los agentes en polvo, de esparción y de rociado pueden ser obtenidos a través de mezcla o molienda conjunta del compuesto I y el compuesto III o la mezcla del compuesto I con el compuesto III con una sustancia portante sólida.

Los granulados (por ejemplo, granulados de revestimiento, de impregnación o homogéneos) se obtienen usualmente a través del enlace de la o las sustancias activas con una sustancia portante fija.

Como material de relleno o sustancia activa sólida sirven, por ejemplo, tierras minerales como silicagel, ácido silíceo, geles silíceos, silicatos, talco, caolina, caliza, cal, tiza, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomea, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, así como fertilizantes, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereales, harina de corteza, de madera y de cáscara de nuez, polvo de celulosa u otras sustancias portantes sólidas.

Las formulaciones contienen, en general, 0,1 a 95% en peso, preferentemente 0,5 a 90% en peso del compuesto I y del compuesto III o de la mezcla del compuesto I con el compuesto III.

ES 2 327 009 T3

Las sustancias activas se utilizan, a su vez, en un grado de pureza de 90% a 100%, preferentemente, de 95% a 100% (acorde al espectro de NMR o HPLC).

La aplicación del compuesto I con el compuesto III de las mezclas o de las formulaciones correspondientes se lleva a cabo de modo tal que los hongos dañinos, su cuyo espacio o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o ambientes que deben ser mantenidos libres de hongos son tratados con una cantidad efectiva de la mezcla fungicida o del compuesto I con el compuesto III en el caso de aplicaciones por separado.

La aplicación puede llevarse a cabo antes o después de la aparición de hongos dañinos.

Ejemplo de aplicación

El efecto sinérgico de las mezclas acordes a la invención se pudo demostrar a través de las siguientes pruebas:

Las sustancias activas se prepararon por separado o en forma conjunta como una emulsión al 10% en una mezcla de 85% en peso de ciclohexanona y 5% en peso de emulsionante y diluido correspondientemente con la concentración deseada.

La evaluación se llevó a cabo a través de la comprobación de la superficie de hoja afectada, en porcentajes. A partir de estos valores porcentuales se calcularon los grados de rendimiento. El grado de rendimiento (\bar{W}) fue determinado según la fórmula de Abbot, de la siguiente manera:

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

α corresponde al porcentaje de la afectación de hongos en las plantas tratadas y

β corresponde al porcentaje de la afectación de hongos en las plantas no tratadas, de control.

En el caso de un grado de rendimiento 0, la afección de las plantas tratadas corresponde al de las plantas de control no tratadas; en el caso de un grado de rendimiento 100, las plantas tratadas no presentaron ninguna afección.

Los grados de rendimiento esperables de las mezclas de sustancias activas se determinaron según la fórmula de Colby [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se compararon con los grados de rendimiento observados.

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

E grado de rendimiento esperable, expresado en % de las plantas de control no tratadas, en el caso de la aplicación de la mezcla de las sustancias activas A y B en las concentraciones a y b

x grado de rendimiento, expresado en % de las plantas de control no tratadas, aplicando la sustancia activa A en la concentración a

y grado de rendimiento, expresado en % de las plantas de control no tratadas, aplicando la sustancia activa B en la concentración b

Ejemplo de aplicación 1

Efectividad contra el oídio del trigo originado por la erysiphe [sinn. blumeria] graminis forma specialis. tritici

Las hojas de plántulas de trigo, crecidas en macetas de la variedad "Kanzler" fueron rociadas hasta el punto de goteo con un preparado acuoso de la sustancia activa, compuesto por una solución madre conformada por 10% de sustancia activa, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante, y 24 horas después del secado de la capa de rociado fueron espolvoreados con esporas de oídio de trigo (*erysiphe [sin. blumeria] graminis forma specialis. tritici*). Las plantas de prueba fueron dispuestas a continuación en el invernadero a temperaturas de entre 20 y 24°C y 60 a 90% humedad relativa ambiente. Tras 7 días se determinó visualmente el porcentaje de la dimensión del desarrollo del oídio de toda la superficie de la hoja.

Los valores determinados visualmente para el porcentaje de la superficie de hoja afectada se calcularon, en grados de rendimiento, como porcentaje de las plantas de control no tratadas. El grado de rendimiento 0 es igual a la afectación en las plantas de control no tratadas, el grado de rendimiento 100 es un 0% de afectación. Los grados de rendimiento esperables para las combinaciones de componentes activos se determinaron según la fórmula Colby mencionada y comparados con los grados de rendimiento observados.

ES 2 327 009 T3

Ejemplo de aplicación 2

Efectividad protectora contra oídio de pepinos originado por sphaerotheca fuliginea

- 5 Las hojas de plántulas de pepino crecidas en macetas de la variedad “serpiente china” fueron rociados en el estadio de plántulas hasta el punto de goteo con un preparado acuoso de la sustancia activa, compuesto por una solución madre conformada por 10% de sustancia activa, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante. 20 horas tras el secado de la capa de rociado fueron inoculados con una suspensión acuosa de esporas del oídio de pepinos (*sphaerotheca fuliginea*). A continuación, las plantas de prueba fueron cultivadas durante 7 días en el invernadero a temperaturas de
10 entre 20 y 24°C y 60 a 80% humedad relativa ambiente. Luego se determinó visualmente el porcentaje de la dimensión del desarrollo del oídio de toda la superficie de la hoja. Los valores determinados visualmente para el porcentaje de la superficie de hoja afectada se calcularon, en grados de rendimiento, como porcentaje de las plantas de control no tratadas. El grado de rendimiento 0 es igual a la afectación en las plantas de control no tratadas, el grado de rendimiento 100 es de 0% de afectación. Los grados de rendimiento esperables para las combinaciones de componentes activos se
15 determinaron según la fórmula Colby mencionada y comparados con los grados de rendimiento observados.

20

25

30

35

40

45

50

55

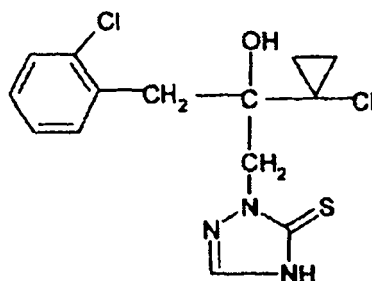
60

65

REIVINDICACIONES

1. Mezcla fungicida que contiene

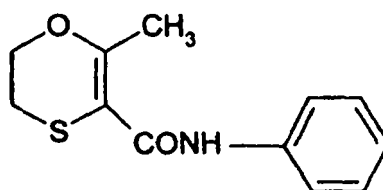
(1) 2-[2-(1-clorociclopropilo)-3-(2-clorofenilo)-2-hidroxipropilo]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tion (protioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos



(I)

(protioconazol)

(3) carboxina de la fórmula III



(III)

en una cantidad sinérgicamente activa.

2. Mezcla fungicida acorde a la reivindicación 1, **caracterizada** porque la relación del peso de protioconazol de la fórmula I respecto de la carboxina de la fórmula III es de 20 : 1 a 1 : 20.

3. Procedimiento para combatir hongos dañinos, **caracterizado** porque los hongos dañinos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o ambientes que deben ser mantenidos libres de hongos son tratados con la mezcla fungicida acorde a la reivindicación 1.

4. Procedimiento acorde a la reivindicación 3, **caracterizado** porque el compuesto de la fórmula I acorde a la reivindicación 1 y el compuesto de la fórmula III acorde a la reivindicación 1 se aplican al mismo tiempo, a saber, de manera conjunta o separada, o uno tras otro.

5. Procedimiento acorde a la reivindicación 3 o 4, **caracterizado** porque la mezcla fungicida o el compuesto de la fórmula I se aplica con el compuesto de la fórmula III acorde a la reivindicación 1 en una cantidad de 0,01 a 8 kg/ha.

6. Agente fungicida, que contiene la mezcla fungicida acorde a la reivindicación 1 así como un portante líquido.