



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 392**

51 Int. Cl.:
A01N 57/20 (2006.01)
A01N 47/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03810974 .0**
96 Fecha de presentación : **08.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1562429**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Procedimiento para el aumento del rendimiento en leguminosas resistentes a los glifosatos.**

30 Prioridad: **12.11.2002 DE 102 52 881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

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

72 Inventor/es: **Oakley, Peter;**
Freund, Annette y
Schelberger, Klaus

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

ES 2 309 392 T3

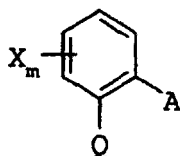
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Procedimiento para el aumento del rendimiento en leguminosas resistentes a los glifosatos.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para el aumento del rendimiento en las leguminosas resistentes a los glifosatos, caracterizado porque las plantas se tratan, en una cantidad sinérgicamente activa, con una mezcla conteniendo

a) un compuesto de la Fórmula I



I

donde

X halógeno, C₁-C₄-alquil o trifluorometil;

m 0 ó 1;

Q C(=CH-CH₃)-COOCH₃, C(=CH-OCH₃)-COOCH₃, C(=N-OCH₃)-CONHCH₃, C(=N-OCH₃)-COOCH₃ ó N(-OCH₃)-COOCH₃;

A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B ó -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³,

donde

B fenil, naftil, hetaril de 5 ó 6 miembros o heterociclil de 5 ó 6 miembros, conteniendo de uno tres átomos de N y/o un átomo de O ó S o uno o dos átomos de O y/o S, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a:

R^a ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilcarbonil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alquiloxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, fenil, fenoxi, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, CR')=NOR" ó OC(R')₂-C(R'')=NOR",

estando los radicales cíclicos a su vez sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^b:

R^b ciano, nitro, halógeno, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquenil, fenil, fenoxi, feniltio, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros o C(R')=NOR";

R', R'' hidrógeno o C₁-C₆-alquil;

R¹ hidrógeno, ciano, C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-haloalquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₄-alcoxi;

R² fenil, fenilcarbonil, fenilsulfonil, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilcarbonil de 5 ó 6 miembros o hetarilsulfonil de 5 ó 6 miembros, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno tres radicales R^a;

C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₂-C₁₀-alquenil, C₂-C₁₀-alquinil, C₁-C₁₀-alquilcaxbonil, C₂-C₁₀-alquenilcarbonil, C₃-C₁₀-alquinilcarbonil, C₁-C₁₀-alquilsulfonil, o C(R')=NOR", estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^c:

R^c ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi.

C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquiloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, heterocicliloxi de 5 ó 6 miembros, benzil, benziloxi, fenil, fenoxi, feniltio, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi y hetariltio de 5 ó 6 miembros, pudiendo estar los grupos cíclicos a su vez parcial o totalmente halogenados o pudiendo portar de uno a tres radicales R^a; y

R³ hidrógeno,

C₁-C₆-alquil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquilil,

estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres grupos R^c;

y

b) un derivado de glifosato II.

Gracias a la literatura se sabe ya que los principios activos de Fórmula general I, designados generalmente como estrobilurinas, pueden causar, a través de su efecto fungicida, un aumento del rendimiento de las plantas de cultivo (Koehle H. *et al.* en Plantas Sanas 49 (1997), pág. 267-271; Glaab J. *et al.* Planta 207 (1999), 442-448).

Además, gracias a la WO-A 97/36488 se sabe que el empleo de derivados de glifosato en plantas tolerantes a los glifosatos, seleccionados del grupo compuesto por: remolacha azucarera, remolacha forrajera, maíz, colza y algodón, puede conducir a un aumento del rendimiento. Además, gracias a la US-A 3 988 142 se sabe que la aplicación sub-lethal de glifosatos en plantas como la caña de azúcar eleva la producción de almidón y azúcar y, por tanto, el rendimiento total de la planta.

Ahora se ha comprobado sorprendentemente que, en caso de empleo de glifosatos y estrobilurinas, como particularmente de la piraclostrobina, en las leguminosas, se logra un efecto sinérgico. Es decir, el efecto elevador del rendimiento aritméticamente aditivo de la estrobilurina y el del derivado de glifosato se superan empleando la mezcla conforme a la invención. El efecto sinérgico es aquí más que sorprendente, normalmente se puede partir de mecanismos de operación completamente diferentes, en el caso de un fungicida o herbicida.

El procedimiento definido inicialmente se ha mostrado conforme a esto. Los principios activos empleados de la Fórmula I se conocen como fungicidas y en parte también como insecticidas (EP-A 253 213; WO-A 95/18789; WO-A 95/24396; WO-A 96/01256; WO-A 97/15552). Sin embargo, hasta ahora no había referencia a un posible efecto de estos principios activos en combinación con derivados de glifosato para el aumento del rendimiento en las leguminosas.

La buena tolerancia de las plantas a los principios activos de la Fórmula I en las concentraciones necesarias para la lucha contra las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes aéreas de las plantas.

En el procedimiento conforme a la invención, el principio activo I es tomado preferentemente a través de las hojas y se distribuye en la savia por toda la planta.

En un modo de ejecución preferente del procedimiento se tratan las partes aéreas de las plantas de leguminosas modificadas genéticamente con una mezcla conforme a la invención conteniendo a) un derivado de la estrobilurina I y b) un derivado de glifosato. Mediante el empleo de glifosatos se reduce la competencia de las plantas de cultivo con las malas hierbas por los nutrientes y la luz y se eleva, por tanto, el rendimiento de las plantas de cultivo. La mezcla conforme a la invención se emplea de manera especialmente preferente en la parte aérea de la planta.

En la literatura reciente (EP-A 218 571, EP-A 293 358, WO-A 92/00377 y WO-A 92/04449) se describen los procedimientos para la producción de plantas resistentes al efecto de los glifosatos. En Chemical Abstracts, 123, N° 21 (1995) A.N. 281158c se describe la producción de plantas de soja resistentes a los glifosatos. Otras leguminosas resistentes a los glifosatos se pueden producir de manera similar. Los métodos para la transformación de las leguminosas son conocidos en la literatura y se pueden emplear, tal y como se representó anteriormente, por ejemplo, para preparar resistentes a los glifosatos judías, guisantes, lentejas, cacahuets y altramuces: Plant Science (Shannon) 150 (1) Enero.14.2000, 41-49; J. of Plant Biochemistry & Biotechnology 9(2) Julio, 2000, 107-110; Acta Physiologiae Plantarum 22(2), 2000, 111-119; Molecular Breeding 5(1) 1999, 43-51; *In Vitro* Cellular & Developmental Biology, Animal 34 (3 parte 2) Marzo, 1998, 53A; Plant Cell Report 16(8), 1997, 513-519 y 541-544; *Theoretical & Applied* Genetics 94(2), 1997, 151-158; Plant Science, 117 (1-2), 1996, 131-138; Plant Cell Reports 16(1-2), 1996, 32-37.

Por ejemplo, se pueden utilizar tipos de soja como NIDERA AX 4919®, resistentes a numerosas micosis y el herbicida glifosato.

La elaboración de posprincipios activos empleados en el procedimiento conforme a la invención es conocida gracias a los documentos citados inicialmente.

Para el procedimiento conforme a la invención se prefieren especialmente los principios activos con los siguientes significados de los sustituyentes, es decir, en cada caso, en solitario o en combinación:

ES 2 309 392 T3

Para el procedimiento conforme a la invención se prefieren especialmente, particularmente los principios activos de las Fórmulas Ia a Ig, en las que V representa OCH₃ ó NHCH₃ e Y es CH ó N.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que Q representa C(=N-OCH₃)-COOCH₃, los compuestos descritos en los documentos EPA 253 213 y EP-A 254 426.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que Q representa C(=N-OCH₃)-CONHCH₃, los compuestos descritos en los documentos EP-A 398 692, EP-A 477 631 y EP-A 628 540.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que Q representa N(-OCH₃)-COOCH₃, los compuestos descritos en los documentos WO-A 93/15046 y WO-A 96/01256.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que Q representa C(=CH-OCH₃)-COOCH₃, los compuestos descritos en los documentos EP-A 178 826 y EP-A 278 595.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que Q representa C(=CH-CH₃)-COOCH₃, los compuestos descritos en los documentos EPA 280 185 y EP-A 350 691.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que A representa -CH₂O-N=C(R¹)-B, los compuestos descritos en los documentos EP-A 460 575 y EP-A 463 488.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que A representa -O-B, los compuestos descritos en los documentos EP-A 382 375 y EPA 398 692.

Son principios activos preferentes de la Fórmula I, en los que A representa -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³, los compuestos descritos en los documentos WO-A 95/18789, WO-A 95/21153, WO-A 95/21154, WO-A 97/05103, WO-A 97/06133 y WO-A 97/15552.

Se prefieren especialmente los principios activos de la Fórmula I, en los que

Q representa C(=N-OCH₃)-COOCH₃ ó C(=N-OCH₃)-CONHCH₃;

A es CH₂-O- y

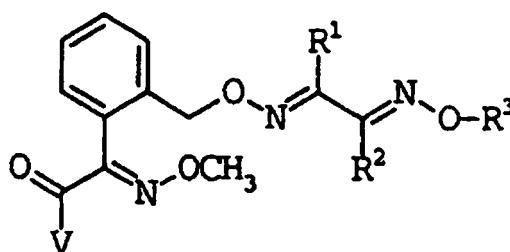
B significa -N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³, siendo

R¹ hidrógeno, ciano, ciclopropil, C₁-C₄-alquil ó C₁-C₂-haloalquil, particularmente metil, etil, 1-metiletil o tri-fluormetil y

R² C₁-C₄-alquil, C₂-C₅-alquenil, fenil sustituido por uno o dos átomos de halógeno o C(R')=NOR'', siendo R' uno de los grupos citados anteriormente para R¹ y siendo R'' hidrógeno, ciclopropil, C₁-C₄-alquil, particularmente metil, etil ó iso-propil, y

R³ es uno de los grupos citados anteriormente para R'';

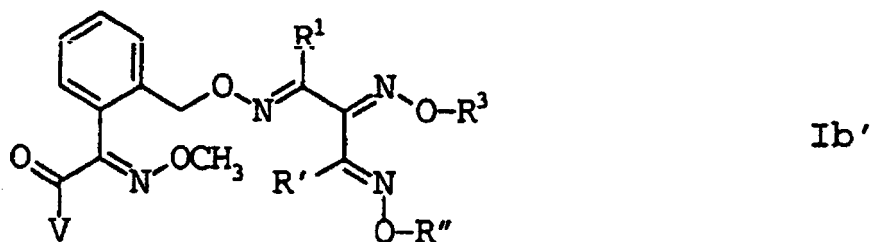
estos principios activos se describen mediante la Fórmula Ib,



Ib

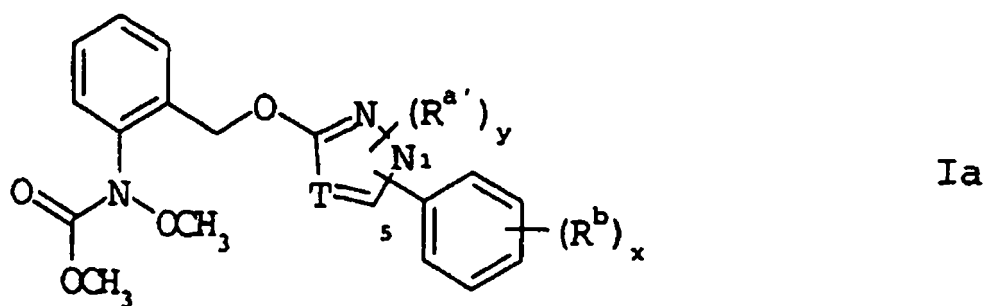
donde las variables tienen los anteriores significados.

Se prefieren particularmente los principios activos de la Fórmula Ib'.



donde las variables tienen los significados citados anteriormente.

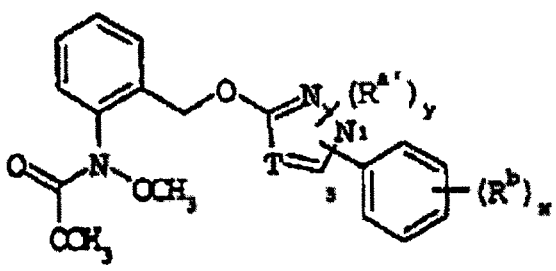
Además, se prefieren también especialmente los compuestos de la Fórmula Ia, donde T representa CH ó N y R^a y R^b son halógeno ó C₁-C₄-alquil y x vale 0, 1 ó 2 e y vale 0 ó 1.



Teniendo en cuenta su empleo para el aumento del rendimiento, se prefieren especialmente los principios activos combinados en las siguientes Tablas.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA I



Ia

Nº	T	(R ^a) _y	Posición del grupo fenil (R ^b) _x	(R ^b) _x	Literatura
Ia-1	N	-	1	2,4-Cl ₂	WO-A 96/01256
Ia-2	N	-	1	4-Cl	WO-A 96/01256
Ia-3	CH	-	1	2-Cl	WO-A 96/01256
Ia-4	CH	-	1	3-Cl	WO-A 96/01256
Ia-5	CH	-	1	4-Cl	WO-A 96/01256
Ia-6	CH	-	1	4-CH ₃	WO-A 96/01256
Ia-7	CH	-	1	H	WO-A 96/01256
Ia-8	CH	-	1	3-CH ₃	WO-A 96/01256
Ia-9	CH	5-CH ₃	1	3-CF ₃	WO-A 96/01256
Ia-10	CH	1-CH ₃	5	3-CF ₃	WO-A 99/33812
Ia-11	CH	1-CH ₃	5	4-Cl	WO-A 99/33812
Ia-12	CH	1-CH ₃	5	-	WO-A 99/33812

Se prefiere particularmente el principio activo Ia-5 (nombre común: piraclostrolina).

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA II

5

10

15

20

25

30

35

40

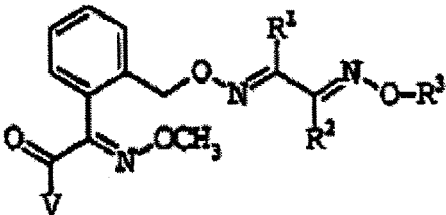
45

50

55

60

65



Ib

N°	V	R ¹	R ²	R ³	Literatura
Ib-1	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-2	OCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-3	OCH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-4	NHCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-5	NHCH ₃	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-6	NHCH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-7	NHCH ₃	CH ₃	2, 4-C ₆ H ₃	CH ₃	WO-A 95/18789
Ib-8	NHCH ₃	Cl	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	WO-A 98/38857
Ib-9	NHCH ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	WO-A 98/38857
Ib-10	NHCH ₃	CH ₃	CH ₂ C(=CH ₂) CH ₃	CH ₃	WO-A 97/05103
Ib-11	NHCH ₃	CH ₃	CH=C(CH ₃) ₂	CH ₃	WO-A 97/05103
Ib-12	NHCH ₃	CH ₃	CH=C(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	WO-A 97/05103
Ib-13	NHCH ₃	CH ₃	CH=C(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH ₃	WO-A 97/05103
Ib-14	NHCH ₃	CH ₃	O-CH(CH ₃) ₂	CH ₃	WO-A 97/06133
Ib-15	NHCH ₃	CH ₃	O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	WO-A 97/06133
Ib-16	NHCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₃	CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-17	NHCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-18	NHCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	WO-A 97/15552
Ib-19	NHCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NO(c-C ₃ H ₅)	c-C ₃ H ₅	WO-A 97/15552
Ib-20	NHCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	WO-A 97/15552
Ib-21	NHCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₃	CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-22	NHCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-23	NHCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	WO-A 97/15552
Ib-24	NHCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NO(c-C ₃ H ₅)	c-C ₃ H ₅	WO-A 97/15552

N°	V	R ¹	R ²	R ³	Literatura
Ib-25	NHCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	WO-A 97/15552
Ib-26	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₃	CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-27	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-28	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	WO-A 97/15552
Ib-29	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NO(c-C ₃ H ₅)	c-C ₃ H ₅	WO-A 97/15552
Ib-30	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃)=NOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	WO-A 97/15552
Ib-31	OCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₃	CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-32	OCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	WO-A 97/15552
Ib-33	OCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	WO-A 97/15552
Ib-34	OCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NO(c-C ₃ H ₅)	c-C ₃ H ₅	WO-A 97/15552
Ib-35	OCH ₃	CF ₃	C(CF ₃)=NOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	WO-A 97/15552

TABLA III

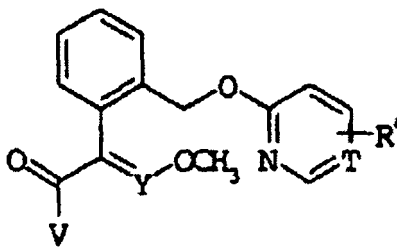
 Ic					
N°	V	Y	T	R ^a	Literatura
Ic-1	OCH ₃	CH	N	2-OCH ₃ , 6-CF ₃	WO-A 96/16047
Ic-2	OCH ₃	CH	N	2-OCH(CH ₃) ₂ , 6-CF ₃	WO-A 96/16047
Ic-3	OCH ₃	CH	CH	5-CF ₃	EP-A 278 595
Ic-4	OCH ₃	CH	CH	6-CF ₃	EP-A 278 595
Ic-5	NH	CH ₃	N	CH ₃ -Cl	EP-A 398 692
Ic-6	NH	CH ₃	N	CH ₃ -CF ₃	EP-A 398 692
Ic-7	NH	CH ₃	N	CH ₃ -CF ₃ , 5-Cl	EP-A 398 692
Ic-8	NH	CH ₃	N	CH ₃ -Cl, 5-CF ₃	EP-A 398 692

TABLA IV

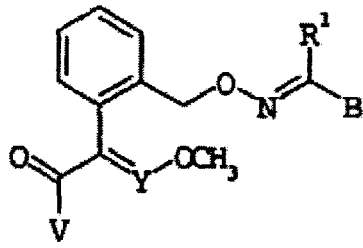
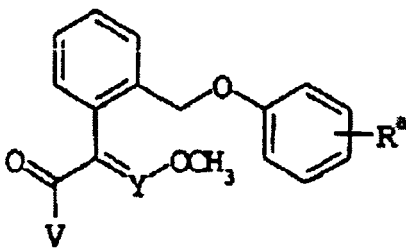
						Id
Nº	V	Y	R ¹	B	Literatura	
Id-1	OCH ₃	CH	CH ₃	(3-CF ₃) C ₆ H ₄	EP-A 370 629	
Id-2	OCH ₃	CH	CH ₃	(3,5-Cl ₂)C ₆ H ₃	EP-A 370 629	
Id-3	NHCH ₃	N	CH ₃	(3-CF ₃) C ₆ H ₄	WO-A 92/13830	
Id-4	NHCH ₃	N	CH ₃	(3-OCF ₃) C ₆ H ₄	WO-A 92/13830	
Id-5	OCH ₃	N	CH ₃	(3-OCF ₃)C ₆ H ₄	EP-A 460 575	
Id-6	OCH ₃	N	CH ₃	(3-CF ₃) C ₆ H ₄	EP-A 460 575	
Id-7	OCH ₃	N	CH ₃	(3, 4-Cl ₂) C ₆ H ₃	EP-A 460 575	
Id-8	OCH ₃	N	CH ₃	(3,5-Cl ₂) C ₆ H ₃	EP-A 463 488	

TABLA V

					Ie
Nº	V	Y	R ^a	Literatura	
Ie-1	OCH ₃	N	2-CH ₃	EP-A 253 213	
Ie-2	OCH ₃	N	2,5-(CH ₃) ₂	EP-A 253 213	
Ie-3	NHCH ₃	N	2,5-(CH ₃) ₂	EP-A 477 631	
Ie-4	NHCH ₃	N	2-Cl	EP-A 477 631	
Ie-5	NHCH ₃	N	2-CH ₃	EP-A 477 631	
Ie-6	NHCH ₃	N	2-CH ₃ , 4-OCF ₃	EP-A 628 540	
Ie-7	NHCH ₃	N	2-Cl, 4-OCF ₃	EP-A 628 540	

N°	V	Y	R ^a	Literatura
Ie-8	NHCH ₃	N	2-CH ₃ , 4-OCH(CH ₃)-C(CH ₃)=NOCH ₃	EP-A 11 18 609
Ie-9	NHCH ₃	N	2-Cl, 4-OCH(CH ₃)-C(CH ₃)=NOCH ₃	EP-A 11 18 609
Ie-10	NHCH ₃	N	2-CH ₃ , 4-OCH(CH ₃)-C(CH ₂ CH ₃)=NOCH ₃	EP-A 11 18 609
Ie-11	NHCH ₃	N	2-Cl, 4-OCH(CH ₃)-C(CH ₃)=NOCH ₂ CH ₃	EP-A 11 18 609

TABLA VI

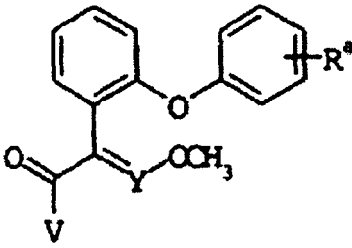
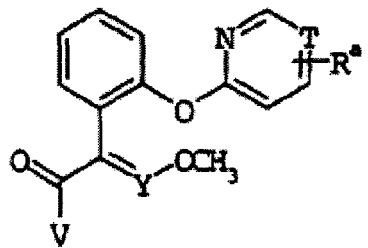
 If				
N°	V	Y	R ^a	Literatura
If-1	NHCH ₃	N	H	EP-A 398 692
If-2	NHCH ₃	N	3-CH ₃	EP-A 398 692
If-3	NHCH ₃	N	2-NO ₂	EP-A 398 692
If-4	NHCH ₃	N	4-NO ₂	EP-A 398 692
If-5	NHCH ₃	N	4-Cl	EP-A 398 692
If-6	NHCH ₃	N	4-Br	EP-A 398 692

TABLA VII

 Ig					
N°	V	Y	T	R ^a	Literatura
Ig-1	OCH ₃	CH	N	6-O-(2-CN-C ₆ H ₄)	EP-A 382 375

Nº	V	Y	T	R ^a	Literatura
Ig-2	OCH ₃	CH	N	6-O-(2-Cl-C ₆ H ₄)	EP-A 382 375
Ig-3	OCH ₃	CH	N	6-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)	EP-A 382 375
Ig-4	NHCH ₃	N	N	6-O-(2-Cl-C ₆ H ₄)	GB-A 22 53 624
Ig-5	NHCH ₃	N	N	6-O-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	GB-A 22 53 624
Ig-6	NHCH ₃	N	N	6-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)	GB-A 22 53 624
Ig-7	NHCH ₃	N	N	6-O-(2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃)	GB-A 22 53 624
Ig-8	NHCH ₃	N	N	2-F, 6-O-(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)	WO-A 98/21189
Ig-9	NHCH ₃	N	N	2-F, 6-O-(2-Cl-C ₆ H ₄)	WO-A 98/21189
Ig-10	NHCH ₃	N	N	2-F, 6-O-(2-CH ₃ , 3-Cl-C ₆ H ₃)	WO-A 98/21189

Como principios activos fungicidas se pueden emplear las estrobilurinas I, en solitario o en mezcla, con otros principios activos fungicidas -particularmente de la clase de los azoles I_x-.

Son principios activos azólicos apropiados para este propósito:

- Fluquinconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3,411 (1992);
- Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-4,419 (1992);
- Procloraz, US-A 3,991,071;
- Propiconazol, GB-A 1,522,657;
- Protioconazol, WO-A 96/016048;
- Tebuconazol, US-A 4,723,984;
- Epoxiconazol, EP-A 196038;
- Miclobutanil, CAS RN [88671-89-0];

Son azoles particularmente apropiados: metconazol, miclobutanil, epoxiconazol, propiconazol, protioconazol o tebuconazol.

Si se emplean mezclas fungicidas de, por ejemplo, estrobilurinas I y azoles I_x, se hace generalmente en una razón en peso I a I_x de 20:1 a 0,05:1 y preferentemente de 10:1 a 0,1:1.

Se entienden por derivados de glifosato II esencialmente los siguientes compuestos especificados en el *Pesticide Manual*: el glifosato puede emplearse, por ejemplo, como ácido libre o en forma de sales como las sales de isopropilamonio, de sodio, de amonio o de trimesio (trimetilsulfonio). También se pueden utilizar mezclas de las sales. El compuesto N-(fosfonometil)glicina se cuenta adicionalmente entre los derivados de glifosato II. La elaboración de los derivados de glifosato II puede extraerse de la literatura citada en *Pesticide Manual* (12ª Edición).

Los compuestos I elevan la rentabilidad de las leguminosas en combinación con los derivados de glifosato. Tienen particular importancia para el tratamiento de diferentes plantas de cultivo resistentes a los glifosatos como los guisantes, judías, lentejas, cacahuetes, altramuces y, particularmente, la soja. El efecto sinérgico se muestra independientemente de la producción de las leguminosas resistentes a los glifosatos.

Sirven especialmente para la lucha contra los siguientes daños:

- Fenómenos de marchitamiento a pesar del suficiente surtido de nutrientes.
- Decoloraciones del tejido verde de las hojas, como por ejemplo, decoloración de la soja.

ES 2 309 392 T3

Los compuestos I se utilizan cuando las plantas a proteger se tratan con una cantidad eficaz de principios activos. La aplicación sobre las plantas puede realizarse tanto antes como también después de la aplicación de los derivados de glifosato II.

5 En un modo de ejecución preferente del procedimiento, el tratamiento de las plantas se lleva a cabo en conjunto con la aplicación del fungicida I y del herbicida II. El efecto sinérgico aflora en este caso de manera especialmente clara.

10 Las dosis de aplicación se encuentran, durante la aplicación de un principio activo I, dependiendo de las condiciones climáticas y del tipo de planta, en el rango de 0,01 a 2,0 kg de principio activo por ha.

Las dosis de aplicación se encuentran, durante la aplicación de un derivado de glifosato II, dependiendo de las condiciones climáticas y del tipo de planta, en el rango de 0,1 a 6,0 kg de principio activo (equivalente ácido) por ha.

15 El fungicida I o la mezcla fungicida I e I_x se emplea generalmente en una razón en peso respecto al herbicida II de 5:1 a 0,01:1 y preferentemente de 1:1 a 0,1:1.

20 Los compuestos I y los derivados de glifosato II se pueden transformar en las formulaciones corrientes para plaguicidas, por ejemplo, disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvo, pasta y granulados. La forma de aplicación se rige por el respectivo propósito de empleo; debería garantizar en cada caso una distribución fina y uniforme de la mezcla conforme a la invención.

25 Las formulaciones se elaboran de manera conocida, por ejemplo, estirando el principio activo con disolventes y/o sustancias portadoras, cuando se desee, con empleo de emulgentes y dispersantes, pudiendo emplearse en el caso del agua como diluyente también otros disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como sustancias auxiliares entran esencialmente en consideración las también corrientes en los fungicidas.

30 Las formulaciones contienen generalmente entre el 0,01 y el 95% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 90% en peso del principio activo. Los principios activos se emplean además en una pureza del 90% al 100%, preferentemente del 95% al 100% (según el espectro RMN).

Gracias a los documentos citados inicialmente se conocen ejemplos de formulaciones.

35 Las formas acuosas de aplicación se pueden preparar convencionalmente a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos reticulables (polvo inyectable, dispersiones oleicas) mediante la adición de agua. Para la elaboración de emulsiones, pastas o dispersiones oleicas se pueden homogenizar las sustancias en agua como tales o disueltas en un aceite o disolvente, por medio de reticulantes, adhesivos, dispersantes o emulgentes. Sin embargo, también se pueden elaborar a partir de sustancias activas reticulantes, adhesivos, dispersantes o emulgentes y eventualmente disolventes o concentrados compuestos de aceite, apropiados para la dilución con agua.

40 Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para su aplicación se pueden modificar en mayores intervalos. Se encuentran generalmente entre el 0,0001 y el 10%, preferentemente entre el 0,01 y el 1%.

45 Los principios activos se pueden emplear también con éxito en el procedimiento Ultra-Low-Volume (ULV), siendo posible ofrecer formulaciones con más del 95% en peso de principio activo o incluso el principio activo sin aditivos.

50 A los principios activos se les pueden añadir aceites de diferentes tipos, herbicidas, otros fungicidas, otros agentes de lucha contra las plagas, bactericidas, si fuera necesario también sólo directamente antes de la aplicación (Tankmix). Estos agentes se pueden añadir a los agentes conformes a la invención en la razón en peso de 1:10 a 10:1.

Los principios activos I se aplican a las plantas preferentemente en conjunto o por separado con los glifosatos II.

55 Los compuestos I y II se aplican generalmente en un período de tiempo de 3 semanas a 3 meses y preferentemente de 1 a 2 meses tras la siembra de las semillas de leguminosas. Puede resultar ventajoso llevar a cabo la aplicación del fungicida y/o herbicida en múltiples ocasiones, preferentemente en dos ocasiones.

60 En una aplicación por separado aplicación puede resultar ventajoso, por ejemplo, repartir el herbicida II 3-6 semanas después de la siembra de las semillas de leguminosas y entonces, en una segunda aplicación, 4-8 semanas después de la siembra, aplicar el fungicida I en solitario o una mezcla de fungicida I y herbicida II.

En una aplicación conjunta, se lleva a cabo la aplicación de una mezcla de los compuestos I y II, generalmente de una a dos veces, en un período de tiempo de 1 a 3 meses después de la siembra de las semillas de leguminosas.

65 Los métodos de aplicación ejecutados anteriormente han de entenderse como tratamiento de las hojas de las leguminosas. Estos métodos muestran claras ventajas en comparación con, por ejemplo, un tratamiento de las semillas.

En los ejemplos de aplicación, el aumento del rendimiento se hace más claro mediante el empleo de piraclostrobina y glifosatos en plantaciones de soja.

ES 2 309 392 T3

Hay que añadir que el aumento del rendimiento no se relaciona con una lucha exitosa contra los hongos dañinos. Los campos experimentales no mostraron ninguna infección de enfermedad en los ensayos. Se sabe que, en un caso como este, el aumento del rendimiento caería aún más claramente, ya que los principios activos fungicidas I (estrobilurinas) e I_x (azoles) o sus mezclas constituyen fungicidas extremadamente eficientes. Las deficiencias de la cosecha originadas por los hongos dañinos pueden combatirse eficazmente con el procedimiento conforme a la invención.

La referencia a la aplicación conforme a la invención de los principios activos I puede realizarse como sobreimpresión de envases o en las hojas de datos del producto. La referencia puede realizarse también para los preparados que pueden utilizarse en combinación con los principios activos I.

Ejemplos de Aplicación para el Aumento del Rendimiento en las Leguminosas

Ejemplos de Aplicación

Los resultados especificados más adelante proceden de ensayos en campo abierto, efectuados durante la estación de invierno en las Pampas del norte de Argentina. Se trabajó con parcelas, situadas relativamente unas respecto de otras conforme al principio aleatorio. Cada variante de tratamiento se repitió cuatro veces. Como planta de cultivo se empleó el tipo de soja NIDERA AX 4910, resistente a numerosas enfermedades fúngicas y al herbicida glifosato.

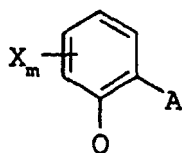
En todos los 5 ensayos se efectuaron, con equipos corrientes en la práctica, 2 tratamientos de las hojas con glifosatos, en cada caso, 30 y/o 60 días tras la siembra de las semillas de soja. En los ensayos 2 y 3 se añadió piraclostrobina en el plazo de "30 días tras la siembra", mientras que, en los ensayos 4 y 5, la adición de piraclostrobina se efectuó en el plazo de "60 días tras la siembra". Tal y como muestran los resultados, podría elevarse claramente el rendimiento frente a la aplicación exclusiva, hasta ahora corriente, de glifosatos añadiendo piraclostrobina en concentraciones de 50 ó 100 g A.S./ha, tanto en el plazo temprano como también en el plazo posterior de tratamiento.

Nº Ensayo	Tratamiento 30 días tras la siembra	A.S. g/ha	Tratamiento 60 días tras la siembra	A.S. g/ha	Rendimiento
1	glifosatos	360	glifosatos	360	100 %
2	glifosatos piraclostrobina	360 50	glifosatos	360	116 %
3	glifosatos piraclostrobina	360 100	glifosatos	360	129 %
4	glifosatos	360	glifosatos piraclostrobina	360 50	122 %
5	glifosatos	360	glifosatos piraclostrobina	360 100	135 %
A.S. = sustancia activa					

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aumento del rendimiento en leguminosas resistentes a los glifosatos, **caracterizado** por-
que las plantas se tratan, en una cantidad sinérgicamente activa, con una mezcla conteniendo

a) un compuesto de la Fórmula I



I

donde

- X halógeno, C₁-C₄-alquil o trifluorometil;
m 0 ó 1;
Q C (=CH-CH₃) -COOCH₃, C (=CH-OCH₃) -COOCH₃, C (=N-OCH₃) -CONHCH₃, C (=N-OCH₃) -COOCH₃ ó N(-OCH₃)-COOCH₃;
A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B ó -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³,

donde

- B fenil, naftil, hetaril de 5 ó 6 miembros o heterociclil de 5 ó 6 miembros, conteniendo de uno tres átomos de N y/o un átomo de O ó S o uno o dos átomos de O y/o S, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a:
R^a ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilcarbonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alquiloxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, fenil, fenoxi, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, CR')=NOR'' ó OC(R')₂-C(R'')=NOR'',

estando los radicales cíclicos a su vez sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^b:

- R^b ciano, nitro, halógeno, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquenil, fenil, fenoxi, feniltio, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros o C(R')=NOR'';

R', R'' hidrógeno o C₁-C₆-alquil;

- R¹ hidrógeno, ciano, C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-haloalquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₄-alcoxi;
R² fenil, fenilcarbonil, fenilsulfoxil, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilcarbonil de 5 ó 6 miembros o hetarilsulfoxil de 5 ó 6 miembros, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno tres radicales R^a;
C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₂-C₁₀-alquenil, C₂-C₁₀-alquinil, C₁-C₁₀-alquilcaxbonil, C₂-C₁₀-alquenilcarbonil, C₃-C₁₀-alquinilcarbonil, C₁-C₁₀-alquilsulfoxil, o C(R')=NOR'', estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^c:
R^c ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi.

C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquiloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, heterocicliloxi de 5 ó 6 miembros, benzil, benziloxi, fenil, fenoxi, feniltio, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi y hetariltio de 5 ó 6 miembros, pudiendo estar los grupos cíclicos a su vez parcial o totalmente halogenados o pudiendo portar de uno a tres radicales R^a; y

R³ hidrógeno,

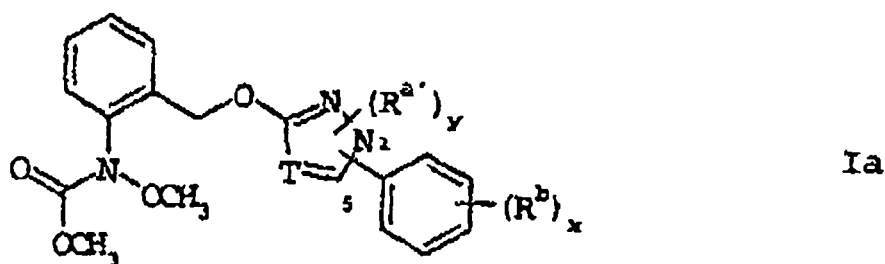
C₁-C₆-alquil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquinil,

estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres grupos R^c;

y

b) un derivado de glifosato II.

2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque como componente (a) se emplea un principio activo de la Fórmula Ia,



donde T representa CH o N y R^{a'} y R^b es halógeno o C₁-C₄-alquil, el grupo fenil se encuentra en 1^a o 5^a posición y x vale 0, 1 ó 2 e y vale 0 ó 1.

3. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 ó 2, empleándose como componente a), adicionalmente al principio activo de la Fórmula I y/o Ia, un azol fungicida seleccionado del grupo compuesto por:

Fluquinconazol, metconazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, epoxiconazol o myclobutanil.

4. Mezcla conteniendo

a) un compuesto de la Fórmula I



donde

X halógeno, C₁-C₄-alquil o trifluorometil;

m 0 ó 1;

Q C(=CH-CH₃)-COOCH₃, C(=CH-OCH₃)-COOCH₃, C(=N-OCH₃)-CONHCH₃, C(=N-OCH₃)-COOCH₃ ó N(-OCH₃)-COOCH₃;

A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B ó -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³,

donde

B fenil, naftil, hetaril de 5 ó 6 miembros o heterociclil de 5 ó 6 miembros, conteniendo de uno tres átomos de N y/o un átomo de O ó S o uno o dos átomos de O y/o S, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a:

ES 2 309 392 T3

R^a ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilcarbonil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alquiloxicarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, fenil, fenoxi, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, CR')=NOR" ó OC(R')₂-C(R'')=NOR",

estando los radicales cíclicos a su vez sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^b:

R^b ciano, nitro, halógeno, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquenil, fenil, fenoxi, feniltio, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros o C(R')=NOR";

R', R'' hidrógeno o C₁-C₆-alquil;

R¹ hidrógeno, ciano, C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-haloalquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₄-alcoxi;

R² fenil, fenilcarbonil, fenilsulfonil, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilcarbonil de 5 ó 6 miembros o hetarilsulfonil de 5 ó 6 miembros, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a;

C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₂-C₁₀-alquenil, C₂-C₁₀-alquinil, C₁-C₁₀-alquilcaxbonil, C₂-C₁₀-alquenilcarbonil, C₃-C₁₀-alquinilcarbonil, C₁-C₁₀-alquilsulfonil, o C(R')=NOR", estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^c:

R^c ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi.

C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquiloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, heterocicliloxi de 5 ó 6 miembros, benzil, benziloxi, fenil, fenoxi, feniltio, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi y hetariltio de 5 ó 6 miembros, pudiendo estar los grupos cíclicos a su vez parcial o totalmente halogenados o pudiendo portar de uno a tres radicales R^a; y

R³ hidrógeno,

C₁-C₆-alquil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquinil,

estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres grupos R^c;

y

b) un derivado de glifosato II.

en una cantidad que aumenta sinérgicamente el rendimiento.

5. Mezcla acorde a la Reivindicación 4, conteniendo

a) piraclostrobina y

b) un derivado de glifosato II.

6. Mezcla acorde a la Reivindicación 5, conteniendo el componente a), adicionalmente al principio activo piraclostrobina, un azol seleccionado del grupo compuesto por: metconazol, miclobutanil, epoxiconazol, propiconazol, prothioconazol y tebuconazol.