



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 315**

51 Int. Cl.:

**A01P 3/00** (2006.01)

**A01N 43/54** (2006.01)

**A01N 47/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786613 .3**

96 Fecha de presentación : **30.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2187747**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54

Título: **Mezclas fungicidas.**

30

Prioridad: **09.08.2007 EP 07114051**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.08.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.08.2011**

73

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

72

Inventor/es: **Gold, Randall Evan;**  
**Bestman, Hans y**  
**Haden, Egon**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 364 315 T3**

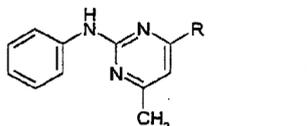
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

5 La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que, como componentes activos, contienen en una cantidad con efecto sinérgico,

1) un derivado de pirimidina de la fórmula I



10 en la cual R representa metilo,  
y

2) metiram II.

15 Además la invención se refiere a un método para combatir los hongos de deterioro con mezclas del compuesto I con el compuesto II y el empleo del compuesto I con el compuesto II para la producción de tales mezclas así como los agentes que las contienen.

20 Los compuestos de la fórmula I, su producción y su efecto contra los hongos del deterioro son asimismo conocidos a partir de la literatura:

Compuesto Nr.	R	Nombre común	Literatura
I-1	Metilo	A	DD-A 151 404

25 Sholberg et al. "Effect of preharvest application of Cyprodinil on post harvest decay of apples caused by Botrytis cinerea," Plant Disease, vol.87, no. 9, 2003, 1067-1071, describe los fungicidas y sinérgicos que contienen Metiram y Ciprodinil.

El principio activo Metiram mencionado antes como componente 2 es descrito en el The Pesticide Manual, 13ª edición, p. 666.

30 Considerando una disminución en la cantidad de aplicación y una ampliación del espectro de acción de los compuestos conocidos, el objetivo de la presente invención se basó en mezclas que muestran una acción mejorada contra los hongos del deterioro con reducidas cantidades totales de principio activo esparcido, en particular para indicaciones determinadas.

35 En consecuencia, se encontraron las mezclas definidas al principio. Se encontró además que mediante la aplicación conjunta o separada simultánea del compuesto I y del compuesto II o que por la aplicación del compuesto I y el compuesto II uno después de otro, se combaten mejor los hongos de deterioro, que con los compuestos individuales (mezclas sinérgicas). Mediante la aplicación conjunta o separada simultánea del compuesto I con el compuesto II se aumenta la eficacia fungicida en una medida más que aditiva.

40 Las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II o bien de las mezclas acordes con la invención son adecuadas como fungicidas para combatir los hongos del deterioro. Ellas se distinguen por una sobresaliente eficacia contra un amplio espectro de los hongos patógenos a las plantas, inclusive patógenos originarios del suelo, los cuales en particular provienen de las clases de plasmodioforomicetos, peronosporomicetos (sin. oomicetos), quitridiomycetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos (sin. fungi imperfecti).

45 Ellos son parcialmente eficaces sistémicamente y pueden ser empleados en el cuidado de plantas como fungicidas para hojas, fungicidas para barnizado y fungicidas del suelo. Además ellas son adecuadas para luchar contra hongos que atacan entre otros la madera o las raíces de las plantas.

50 Tienen particular importancia las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II y las mezclas acordes con la invención, para combatir una multiplicidad de hongos patógenos en diferentes cultivos vegetales como cereales, como por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; remolachas como por ejemplo remolacha azucarera o remolacha forrajera; fruta de drupas, fruta de hueso y frutas de baya, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas;

55 leguminosas, por ejemplo judías, lentejas, arvejas, luzernas o soya; plantas oleaginosas, por ejemplo colza, mostaza, olivas, girasol, coco, cacao, granos de ricino, palmera de aceite, maní o soya; cucurbitáceas, por ejemplo calabaza, pepinos o sandías; plantas fibrosas, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; frutas cítricas, como por ejemplo naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras, como por ejemplo espinacas, lechuga, espárragos, repollo, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, calabazas o pimiento; lauráceas por ejemplo aguacate, canela o

alcanfor; vegetales energéticos y vegetales materia prima, como por ejemplo maíz, soya, trigo, colza, caña de azúcar o palmera de aceite; maíz; tabaco; nueces; café; bananos; vid (uvas de mesa y uvas para vino); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; plantas de caucho; plantas de adorno y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas así como en el material de propagación como por ejemplo semillas y los bienes de cosecha de estas plantas.

Preferiblemente se emplean las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II o bien de las mezclas acordes con la invención para combatir una multiplicidad de hongos patógenos en cultivos agrícolas, por ejemplo patatas, remolacha azucarera, tabaco, trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, algodón, soya, colza, legumbres, girasol, café o caña de azúcar; frutales, vid y plantas de adorno y verduras, por ejemplo pepinos, tomates, judías y calabazas así como en el material de propagación como por ejemplo semillas y los bienes de cosecha de estas plantas.

El concepto de materiales vegetales de propagación abarca todas las partes generativas de las plantas, como por ejemplo semillas y partes vegetativas de las plantas como esquejes y bulbos (por ejemplo patatas) los cuales pueden ser empleados para la propagación de una planta. A ellos pertenecen las semillas, raíces, frutas, bulbos, cebollas, rizomas, brotes y otras partes de plantas, incluyendo embriones y plantas jóvenes, que pueden ser trasplantadas después de la germinación o del emergimiento. Las plantas jóvenes pueden ser protegidas antes del deterioro por hongos mediante un tratamiento parcial o total, como por ejemplo mediante inmersión o regado.

El tratamiento de materiales vegetales de propagación con las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II o bien de las mezclas acordes con la invención es empleado para combatir una multiplicidad de hongos patógenos en cultivos de cereales, como por ejemplo trigo, centeno, cebada o avena; arroz, maíz, algodón y soya.

El concepto de plantas de cultivo incluye también aquellas plantas que fueron modificadas mediante cultivo, mutagénesis o métodos de técnica genética incluyendo los productos agrarios biotecnológicos que se encuentran en el mercado o en desarrollo (por ejemplo ver [http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri\\_products.asp](http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri_products.asp)). Las plantas modificadas por técnicas de genética son plantas cuyo material genético ha sido modificado a una forma como ellas no ocurren bajo condiciones naturales mediante cruzamiento, mutaciones o recombinación natural (es decir nueva combinación de la formación de herederos). En ello, por regla general se integran uno o varios genes en el genotipo de la planta, para mejorar las propiedades de la misma. Tales modificaciones genéticas incluyen también modificaciones posttraslacionales de proteínas, oligopéptidos o polipéptidos, por ejemplo por medio de glicosilación o formación de polímeros como por ejemplo radicales o radicales PEG fenilados, acetilados o farnilizados.

A modo de ejemplo se mencionan plantas que mediante medidas de técnica genética o de cultivo han conseguido una tolerancia contra determinadas clases de herbicidas, como inhibidores de hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa (HPPD), inhibidores de acetolactato-sintasa (ALS) como por ejemplo sulfonilureas (EP-A 257 993, US 5,013,659) o imidazolinona (como por ejemplo US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato-sintasa (EPSPS) como por ejemplo un glifosato (por ejemplo ver WO 92/00377), inhibidores de glutaminsintetasa (GS) como por ejemplo glufosinato (ver por ejemplo EP-A 242 236, EP-A 242 246) o herbicidas de oxinilo (ver por ejemplo US 5,559,024). Mediante cultivo y mutagénesis se generó por ejemplo Clearfield®-Colza (BASF SE, Alemania), el cual tiene una tolerancia contra imidazolinonas, como por ejemplo Imazamox. Con ayuda de métodos de técnica genética se generaron cultivos vegetales como soya, algodón, maíz, nabos y colza, los cuales son resistentes contra glifosato o glufosinato, los cuales son disponibles bajo los nombres comerciales RoudupReady® (resistente al glifosato, Monsanto, U.S.A.) y Liberty Link® (resistente al glufosinato, Bayer CropScience, Alemania).

Además se incluyen también plantas que con ayuda de medidas de técnica genética producen una o varias toxinas, por ejemplo aquellos del género bacteriano Bacillus. Las toxinas, que son producidas por plantas modificadas por tales técnicas genéticas, por ejemplo incluyen proteínas insecticidas de Bacillus spp., En particular de B. thuringiensis, como las endotoxinas Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1, Cry9c, Cry34Ab1 o Cry35Ab1; o proteínas insecticidas vegetativas (VIPs), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3, o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nemátodos, por ejemplo Photorhabdus spp. o Xenorhabdus spp.; toxinas de microorganismos animales, por ejemplo toxinas de comejenes, arañas o escorpión; toxinas fúngicas, como por ejemplo estreptomicetos; lectinas fúngicas, como por ejemplo de arveja o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasa, como por ejemplo inhibidores de tripsina, inhibidores de serinproteasa, patatina, cistatina o inhibidores de papaina; proteínas y inactivadoras de ribosomas (RIPs), por ejemplo ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas metabolizante de esteroides, como por ejemplo 3-hidroxisteroide-oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesterinoxidasa, inhibidores de Ecdison o HMG-CoA-reductasas; bloqueadores de canal iónico, por ejemplo inhibidores de canales de sodio o calcio; juvenilhormona-esterasa; receptores para la hormona diurética (Helicoquininreceptores); estilbensintasa, bibencilsintasa, quitinasas y glucanasas. Estas toxinas pueden ser producidas en las plantas también como pretoxinas, proteína híbrida, proteína acortada o modificada de otro modo. Las proteínas híbridas se distinguen por una nueva combinación de diferentes dominios de proteína (ver por

ejemplo WO 2002/015701). Otros ejemplos de tales toxinas o plantas modificadas por técnica genética que producen estas toxinas son manifestados en EP-A 374 753, WO93/07278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para la producción de estas plantas modificadas por técnica genética son conocidos por los expertos y son explicados por ejemplo en las publicaciones arriba mencionadas.

5 Muchas de las toxinas antes mencionadas otorgan a las plantas que las producen una tolerancia contra plagas de todas las clases taxonómicas de artrópodos, en particular contra escarabajos (Coeleropta), dípteros (Diptera) y mariposas (Lepidoptera) y contra nemátodos (Nematoda). Las plantas modificadas por técnica genética que producen uno o varios genes que codifican para la toxina insecticida, son descritas por ejemplo en las publicaciones arriba mencionadas y están disponibles parcialmente en el comercio, como por ejemplo lieldGard® (tipo de maíz que produce la toxina Cri1Ab), lieldGard® Plus (tipos de maíz que producen la toxina Cri1Ab y Cri3Bb1), Starlink® (tipo de maíz que produce la toxina Cri9c), Herculex® RW (tipo de maíz que produce la toxina Cri34Ab1, Cri35Ab1 y la enzima fosfotricin-N-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (tipo de algodón que produce la toxina Cri1Ac), Bollgard® y (tipo de algodón que produce la toxina Cri1Ac), Bollgard® II (tipo de algodón que produce la toxina Cri1Ac y Cri2Ab2); VIP-COT® (tipo de algodón que produce una toxina VIP-Toxin); NewLeaf® (tipos de patata que producen la toxina Cri3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo Agrisure® CB) y Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Francia, (tipos de maíz que producen la toxina Cri1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Francia (tipos de maíz que producen una versión modificada de la toxina Cri3A, para esto ver WO 03/018810), MON 863 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (tipo de maíz que produce la toxina Cri3Bb1), IPC 531 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (tipo de algodón que produce una versión modificada de la toxina Cri1Ac) y 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (tipo de maíz que produce la toxina Cri1 F y la enzima PAT).

Además se incluyen también plantas que con ayuda de medidas de técnica genética producen una o varias proteínas que provocan una elevada resistencia o resiliencia contra patógenos bacterianos, virales o fúngicos, como por ejemplo las proteínas relacionadas con patogénesis (proteínas PR, ver EP-A 0 392 225), proteínas de resistencia (por ejemplo tipos de patata, que producen dos genes de resistencia contra la *Phytophthora infestans* a partir de la patata silvestre mexicana *Solanum bulbocastanum*) o lisozima T4 (por ejemplo tipo de patata la cual mediante la producción de esta proteína es resistente contra las bacterias como *Erwinia amylovora*).

Además se incluyen también plantas cuya productividad fue mejorada con ayuda de métodos de técnica genética, en lo cual se elevan por ejemplo la productividad (por ejemplo biomasa, productividad de grano, contenido de almidón, aceite o proteína), la tolerancia contra la sequedad, sal u otros factores ambientales limitantes o la resistencia frente a plagas y patógenos fúngicos, bacteriales y virales.

Además se incluyen también plantas cuyos constituyentes fueron cambiados con ayuda de métodos de técnica genética, en particular para mejorar la nutrición humana o animal, en lo cual por ejemplo oleaginosas producen ácidos grasos saludables de cadena larga omega-3 o ácidos grasos omega-9 con insaturación sencilla (por ejemplo Nexera®-Colza, DOW Agro Sciences, Canadá).

Además se incluyen también plantas que fueron modificadas con ayuda de métodos de técnica genética para mejorar la producción de materias primas, en lo cual por ejemplo se elevó el contenido de amilopectina de patatas (Amflora®-Kartoffel, BASF SE, Alemania).

De modo especial son adecuadas las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II o bien las mezclas acordes con la invención, para combatir las siguientes enfermedades de las plantas:

Albugo spp. (roya blanca) en plantas de adorno, cultivos de verduras (por ejemplo *A. candida*) y girasol (por ejemplo *A. tragopogonis*); *Alternaria* spp. (pigmento negro, manchas negras) en verduras, colza (por ejemplo *A. brassicola* o *A. brassicae*), remolacha azucarera (por ejemplo *A. tenuis*), frutas, arroz, granos de soya así como en patatas (por ejemplo *A. solani* o *A. alternata*) y tomates (por ejemplo *A. solani* o *A. alternata*) y *Alternaria* spp. (Negro de espiga) en trigo; *Aphanomyces* spp. en remolacha azucarera y verduras; *Ascochyta* spp. en cereales y verduras, por ejemplo *A. tritici* (hoja reseca) en trigo y *A. hordei* en cebada; *Bipolaris* y *Drechslera* spp. (teleomorfo: *Cochliobolus* spp.) en maíz (por ejemplo *D. maydis*), cereales (por ejemplo *B. sorokiniana*: Braunfleckigkeit), arroz (por ejemplo *B. oryzae*) y césped; *Blumeria* (antes: *Erysiphe*) graminis (verdadero oidio) en cereales (por ejemplo trigo o cebada); *Botryosphaeria* spp. ('enfermedad de brazo negro muerto') en sarmientos de vid (por ejemplo *B. obtusa*); *Botrytis cinerea* (teleomorfo: *Botryotinia fuckeliana*: moho gris, podredumbre gris de la vid) en frutas de baya y fruta de drupa (entre otros frambuesas), verduras (entre otros lechuga, zanahorias, apio y col), colza, flores, sarmientos de vid, cultivos de bosque y trigo (moho de espiga); *Bremia lactucae* (oidio falso) en lechuga; *Ceratocystis* (Syn. *Ophiostoma*) spp. (hongo azul) en árboles de hoja caduca y coníferas, por ejemplo *C. ulmi* (olmo muerto, enfermedad holandesa del Olmo) en olmos; *Cercospora* spp. (manchas de hoja) en maíz, arroz, remolacha azucarera (por ejemplo *C. beticola*), caña de azúcar, verduras, café, granos de soya (por ejemplo *C. soja* o *C. kikuchii*) y arroz; *Cladosporium* spp. en tomate (por ejemplo *C. fulvum*: enfermedad de manchas de terciopelo) y cereales, por ejemplo *C. herbarum* (negro de espiga) en trigo; *Claviceps purpurea* (cornezuelo) en cereales; *Cochliobolus* (anamórfico: *Helminthosporium* o *Bipolaris*) spp. (Manchas de hojas) en maíz (por ejemplo *C. Carbonum*), cereales (por ejemplo *C. sativus*, anamórfico: *B. Sorokiniana*: manchado marrón) y arroz (por ejemplo *C. miyabeanus*, anamórfico: *H. oryzae*); *Colletotrichum* (teleomórfico: *Glomerella*) spp. (manchas de quemado,

5 antraquinosis) en algodón (por ejemplo *C. gossypii*), maíz (por ejemplo *C. graminicola*: deterioro del tallo y manchas de quemado), frutas de bayas, patatas (por ejemplo *C. coccodes*: marchitamiento), judías (por ejemplo *C. lindemuthianum*) y granos de soya (por ejemplo *C. truncatum*); *Corticium* spp., por ejemplo *C. sasakii* (gangrena de hoja recubierta) en arroz; *Corynespora cassiicola* (manchas de hojas) en granos de soya y plantas de adorno;

10 *Cycloconium* spp., por ejemplo *C. oleaginum* en oliva; *Cylindrocarpon* spp. (por ejemplo cáncer de árboles frutales o extinción de la vid, teleomorfo: *Nectria* o *Neonectria* spp.) en arbustos frutales, sarmientos de vid (por ejemplo *C. liriodendri*, teleomorfo: *Neonectria liriodendri*, enfermedad de pata negra) y muchos arbustos ornamentales; *Dematophora* (teleomorfo: *Rosellinia*) *necatrix* (deterioro de la raíz/tallo) en granos de soya; *Diaporthe* spp. por ejemplo *D. phaseolorum* (enfermedad del tallo) en granos de soya; *Drechslera* (Syn. *Helminthosporium*, teleomorfo:

15 *Pyrenophora*) spp. en maíz, cereales, como cebada (por ejemplo *D. teres*, manchas en la red) y en trigo (por ejemplo *D. tritici-repentis*: DTR- hoja reseca), arroz y césped; enfermedad de Esca (cepa muerta, apoplejías) en sarmientos de vid, causado por *Formitiporia* (Syn. *Phellinus*) *punctata*, *F. mediterranea*, *Phaeoconiella chlamydospora* (antes *Phaeoacremonium chlamydosporum*), *Phaeoacremonium aleophilum* y/o *Botryosphaeria obtusa*; *Elsinoe* spp. en frutas de pepa (*E. pyri*) y frutas de baya (*E. veneta*: manchas de quemado) así como sarmiento de vid (*E. ampelina*:

20 manchas de quemado); *Entyloma oryzae* (gangrena de hoja) en arroz; *Epicoccum* spp. (Negro de espiga) en trigo; *Erysiphe* spp. (verdadero oídio) en remolacha azucarera (*E. betae*), verduras (por ejemplo *E. pisi*), como pepinos (por ejemplo *E. cichoracearum*) y plantas de col, como colza (por ejemplo *E. Cruciferarum*); *Eutypa lata* (cáncer o muerte de *Eutypa*, anamorfo: *Cytosporina lata*, Syn. *Libertella blepharis*) en arbustos frutales, sarmientos de vid y muchos arbustos ornamentales; *Exserohilum* (Syn. *Helminthosporium*) spp. en maíz (por ejemplo *E. turcicum*);

25 *Fusarium* (teleomorfo: *Gibberella*) spp. (marchitamiento, deterioro de la raíz y tallo) en diferentes plantas, como por ejemplo *F. graminearum* o *F. culmorum* (deterioro de la raíz y costra de cabeza por *Fusarium*) en cereales (por ejemplo trigo o cebada), *F. oxysporum* en tomates, *F. solani* en granos de soya y *F. verticillioides* en maíz; *Gaeumannomyces graminis* (pierna negra) en cereales (por ejemplo trigo o cebada) y maíz; *Gibberella* spp. en cereales (por ejemplo *G. zeae*) y arroz (por ejemplo *G. fujikuroi*: enfermedad Bakanae); *Glomerella cingulata* en sarmientos de vid, fruta de drupa y otras plantas y *G. gossypii* en algodón; manchado complejo de grano en arroz; *Guignardia bidwellii* (deterioro negro) en sarmientos de vid; *Gymnosporangium* spp. en rosáceas y enebro, por ejemplo *G. sabinae* (Perangitterrost) en peras; *Helminthosporium* spp. (Syn. *Drechslera*, teleomorfo: *Cochliobolus*)

30 en maíz, cereales y arroz; *Hemileia* spp., por ejemplo *H. vastatrix* (orín de la hoja de café); *Isariopsis clavispora* (Syn. *Cladosporium vitis*) en sarmiento de vid; *Macrophomina phaseolina* (Syn. *phaseoli*) (deterioro de la raíz/tallo) en granos de soya y algodón; *Microdochium* (Syn. *Fusarium*) *nivale* (moho de nieve) en cereales (por ejemplo trigo o cebada); *Microsphaera diffusa* (verdadero oídio) en granos de soya; *Monilinia* spp., por ejemplo *M. laxa*, *M. fructicola* y *M. fructigena* (sequedad de las puntas y de las flores) en fruta de hueso y otras rosáceas; *Mycosphaerella* spp. en cereales, bananos, fruta de bayas y maní, como por ejemplo *M. graminicola* (anamorfo: *Septoria tritici*, sequedad de hoja en *Septoria*) en trigo o *M. fijiensis* (enfermedad de la sigatoka negra) en bananos;

35 *Peronospora* spp. (falso oídio) en col (por ejemplo *P. brassicae*), colza (por ejemplo *P. parasitica*), plantas de bulbo (por ejemplo *P. destructor*), tabaco (*P. Tabacina*) y granos de soya (por ejemplo *P. manshurica*); *Phakopsora pachyrhizi* y *P. meibomia* (deterioro de los granos de soya) en granos de soya; *Phialophora* spp. por ejemplo en sarmientos de vid (por ejemplo *P. tracheiphila* y *P. tetraspora*) y granos de soya (por ejemplo *P. gregata*: enfermedad del tallo); *Phoma lingam* (deterioro de raíz y tallo) en colza y col y *P. betae* (manchas en la hoja) en remolacha azucarera; *Phomopsis* spp. en girasol, sarmientos de vid (por ejemplo *P. viticola*: enfermedad de manchas negras) y granos de soya (por ejemplo deterioro del pedúnculo: *P. phaseoli*, teleomorfo: *Diaporthe phaseolorum*); *Physoderma maydis* (manchado marrón) en maíz; *Phytophthora* spp. (marchitamiento, deterioro de raíces, hojas, tallo y fruto) en diferentes plantas, como en pimentón y cultivos de pepino (por ejemplo *P. capsici*), granos de soya (por ejemplo *P. megasperma*, Syn. *P. sojae*), patata y tomates (por ejemplo *P. infestans*: deterioro marrón y de hierba) y arbustos de follaje (por ejemplo *P. ramorum*: muerte repentina de roble); *Plasmodiophora brassicae* (hernia de col) en col, colza, rábano y otras plantas; *Plasmopara* spp., por ejemplo *P. viticola* (*Peronospora* de sarmiento, falso oídio) en sarmiento de vid y *P. halstedii* en girasol; *Podosphaera* spp. (verdadero oídio) en rosáceas, lúpulo, frutas de pepa y fruta de bayas, por ejemplo *P. leucotricha* en manzana; *Polymyxa* spp., por ejemplo en cereales, como cebada y trigo (*P. graminis*) y remolacha azucarera (*P. betae*) y las enfermedades por virus transmitidos mediante ello;

45 *Pseudocercospora herpotrichoides* (fractura de paja, teleomorfo: *Tapesia yallundae*) en cereales, por ejemplo trigo o cebada; *Pseudoperonospora* (falso oídio) en diferentes plantas, por ejemplo *P. cubensis* en plantas de pepinos o *P. humili* en lúpulo; *Pseudopezizula tracheiphila* (quemado rojo, anamorfo: *Phialophora*) en sarmiento de vid; *Puccinia* spp. (enfermedad de orín) en diferentes plantas, por ejemplo *P. triticina* (orín marrón de trigo), *P. striiformis* (orín amarillo), *P. hordei* (orín enano), *P. graminis* (orín negro) o *P. recondita* (orín marrón de centeno) en cereales, como por ejemplo trigo, cebada o centeno, y en espárragos (por ejemplo *P. asparagi*); *Pyrenophora* (anamorfo: *Drechslera*) *tritici-repentis* (hoja reseca) en trigo o *P. teres* (manchas en la red) en cebada; *Pyricularia* spp., por ejemplo *P. oryzae* (teleomorfo: *Magnaporthe grisea*, gangrena de la hoja de arroz) en arroz y *P. grisea* en césped y cereales; *Pythium* spp. (enfermedad accidental) en césped, arroz, maíz, trigo, algodón, colza, girasol, remolacha azucarera, verduras y otras plantas (por ejemplo *P. ultimum* o *P. aphanidermatum*); *Ramularia* spp., por ejemplo *R. collo-cygni* (manchas en las hojas fisiológica complejo-enfermedad de jaspeado/quemadura por el sol) en cebada y *R. beticola* en remolacha azucarera; *Rhizoctonia* spp. en algodón, arroz, patatas, césped, maíz, colza, patatas, remolacha azucarera, verduras y en otras diferentes plantas, por ejemplo *R. solani* (deterioro de la raíz/tallo) en granos de soya, *R. solani* (gangrena de hoja recubierta) en arroz o *R. cerealis* (manchas en forma de ojos en la punta) en trigo o cebada; *Rhizopus stolonifer* (podredumbre húmeda) en frambuesas, zanahoria, col, sarmiento de vid y tomate; *Rhynchosporium secalis* (manchas en la hoja) en cebada, centeno y triticale; *Sarocladium oryzae* y *S. attenuatum* (deterioro de hoja recubierta) en arroz; *Sclerotinia* spp. (deterioro del tallo o putrefacción blanca) en

5 verduras y cultivos agrícolas, como colza, girasol (por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*) y granos de soya (por ejemplo *S. rolfisii*); *Septoria* spp. en diferentes plantas, por ejemplo *S. glycines* (manchas en la hoja) en granos de soya, *S. tritici* (sequedad de la hoja *Septoria*) en trigo y *S. (Syn. Stagonospora) nodorum* (hoja marrón y cascarilla marrón) en cereales; *Ucinula (Syn. Erysiphe) necator* (verdadero oídio, anamorfo: *Oidium tuckeri*) en sarmiento de vid; *Setosphaeria* spp. (manchas en la hoja) en maíz (por ejemplo *S. turcicum*, *Syn. Helminthosporium turcicum*) y césped; *Sphacelotheca* spp. (gangrena pulverulenta) en maíz, (por ejemplo *S. reiliana*: gangrena de la mazorca), mijo y caña de azúcar; *Sphaerotheca fuliginea* (verdadero oídio) en cucurbitáceas; *Spongospora subterranea* (costa en polvo) en patatas y las enfermedades de virus transmitidas mediante ellos; *Stagonospora* spp. en cereales, por ejemplo *S. nodorum* (bronceado de la hoja y cascarilla marrón, teleomorfo: *Leptosphaeria [Syn. Phaeosphaeria]* *nodorum*) en trigo; *Synchytrium endobioticum* en patatas (cáncer de la patata); *Taphrina* spp., por ejemplo *T. deformans* (enfermedad de hoja curvada) en melocotones y *T. pruni* (enfermedad de bolsa) en ciruelas; *Thielaviopsis* spp. (deterioro negro de la raíz) en tabaco, fruta de drupa, cultivos de verduras, granos de soya y algodón, por ejemplo *T. basicola (Syn. Chalara elegans)*; *Tilletia* spp. (gangrena maloliente o de piedra) en cereales, como por ejemplo *T. tritici (Syn. T. caries, Trigosteinbrand)* y *T. controversa* (gangrena enana de piedra) en trigo; 15 *Typhula incarnata* (serio deterioro de nieve) en cebada o trigo; *Urocystis* spp., por ejemplo *U. occulta* (gangrena del tallo) en centeno; *Uromyces* spp. (orín) en plantas de verduras, como judías (por ejemplo *U. appendiculatus*, *Syn. U. phaseoli*) y remolacha azucarera (por ejemplo *U. betae*); *Ustilago* spp. (gangrena voladora) en cereales (por ejemplo *U. nuda* y *U. avenae*), maíz (por ejemplo *U. maydis*: gangrena del tumor de maíz) y caña de azúcar; *Venturia* spp. (costra) en manzanas (por ejemplo *V. inaequalis*) y peras; y *Verticillium* spp. (árboles de hoja caduca y marchitamiento del brote) en diferentes plantas, como por ejemplo arbustos frutales y arbustos ornamentales, sarmiento de vid, frutas de bayas, verduras y cultivos agrícolas, como por ejemplo *V. dahliae* en frambuesas, colza, patatas y tomates.

25 Las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II y las mezclas acordes con la invención son adecuadas además para combatir el deterioro por hongos en la protección de materiales y edificios (por ejemplo madera, papel, dispersiones para la pintura, fibras o bien tejidos) y en la protección de provisiones. En la protección de madera y edificios encuentran en particular atención los siguientes hongos de deterioro: ascomicetos, *Ophiostoma* spp., *Ceratocystis* spp., *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* spp., *Chaetomium* spp., *Humicola* spp., *Petriella* spp., *Trichurus* spp.; basidiomicetos como *Coniophora* spp., *Coriolus* spp., *Gloeophyllum* spp., *Lentinus* spp., *Pleurotus* spp., *Poria* spp., *Serpula* spp. y *Tyromyces* spp., deuteromicetos como *Aspergillus* spp., *Cladosporium* spp., *Penicillium* spp., *Trichoderma* spp., *Alternaria* spp., *Paecilomyces* spp. y zigomicetos como *Mucor* spp., además en la protección de materiales las siguientes levaduras: *Candida* spp. y *Saccharomyces cerevisiae*.

35 El compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II pueden estar presentes en diferentes modificaciones cristalinas, cuya actividad biológica puede ser diferente. Estas son incluidas en el alcance de la presente invención.

40 Las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II son aplicadas como tales o en bien en forma de una composición, en lo cual antes del ataque por el hongo se tratan, con la cantidad con eficacia fungicida del compuesto I, el hongo de deterioro, su hábitat o las plantas, materiales vegetales de propagación que van a ser protegidos, como por ejemplo semillas, suelo, superficies, materiales o espacios. La aplicación puede ocurrir tanto antes como también después de la infección por el hongo de las plantas, materiales vegetales de propagación, como por ejemplo semillas, del suelo, de las superficies materiales o espacios.

45 Los materiales vegetales de propagación pueden ser tratados de modo preventivo junto con o ya antes de la diseminación o bien junto con o ya antes del trasplante, con las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II como tales o con una preparación de mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II.

50 Además, la invención se refiere a mezclas agroquímicas, que contienen solvente o material de soporte líquido y por lo menos una mezcla de compuesto de la fórmula I y de compuesto de la fórmula II, así como su empleo para combatir los hongos de deterioro.

55 Una composición agroquímica contiene una cantidad fungicida efectiva de una mezcla del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II. La expresión "cantidad efectiva" significa una cantidad de la composición agroquímica o bien de la mezcla del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II, que es suficiente para combatir el hongo de deterioro en plantas cultivadas o en protección de material o protección de edificios y que no conduce a un deterioro notable en las plantas cultivadas tratadas. Tal cantidad puede variar entre un rango amplio y es influenciado por una multiplicidad de factores, como por ejemplo el hongo de deterioro que va a ser combatido, el respectivo material o planta cultivada tratada, las condiciones climáticas y compuestos.

60 Las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II y sus sales pueden ser convertidas en los tipos comunes para las composiciones agroquímicas, por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, materiales pulverulentos, pastas y granulados. El tipo de composición se ajusta al respectivo propósito de aplicación; ella debería en cada caso garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto acorde con la invención.

Son ejemplos de tipos de composición las suspensiones (SC, OD, FS), pastas, pastillas, polvos o materiales pulverulentos que pueden humedecerse (WP, SP, SS, WS, DP, DS) o granulados (GR, FG, GG, MG), que pueden ser solubles en agua (solubles) o dispersables (mojables) así como geles para el tratamiento de materiales vegetales de propagación como semillas (GF).

En general, los tipos de composición (por ejemplo SC, OD, FS, WG, SG, WP, SP, SS, WS, GF) son empleados en forma diluida. Los tipos de composición como DP, DS, GR, FG, GG y MG son empleados por regla general en forma no diluida.

Las composiciones agroquímicas son producidas de manera conocida (ver por ejemplo US 3,060,084, EPA 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dic. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª edición, McGraw-Hill, Nueva York, 1963, 8-57 y ff., WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman: Weed Control as a Science (John Wiley & Sons, New York, 1961), Hance et al.: Weed Control Handbook (8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989) y Mollet, H. y Grubemann, A.: Formulation technology (editorial Wiley VCH, Weinheim, 2001).

Además las composiciones agroquímicas pueden contener también agentes auxiliares comunes para la protección vegetal, donde la elección del agente auxiliar se acomoda a la forma concreta de aplicación o bien al principio activo.

Son ejemplos de agentes auxiliares adecuados los solventes, materiales sólidos de soporte, sustancias superficialmente activas (como otros solubilizantes, coloides protectores, agentes humectantes y adhesivos), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, anticongelantes, antiespumantes, dado el caso colorantes y adherentes (por ejemplo para el tratamiento de semillas).

Como solventes entran en consideración agua, solventes orgánicos como fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición como queroseno y aceite diesel, además aceites de alquitrán así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno con grupo alquilo y sus derivados, bencenos con grupo alquilo y sus derivados, alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas como ciclohexanona, gama-butirolactona, amidas de ácidos dimetilgrasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos y solventes fuertemente polares por ejemplo aminas, N-metilpirrolidona. Básicamente pueden emplearse también mezclas de solventes así como mezclas de los solventes previamente mencionados y agua.

Son materiales de soporte sólidos tierras minerales como ácidos silícicos, gel de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, greda, arcilla ferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierras diatomáceas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio de óxido de magnesio, plástico molido, fertilizantes, como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos vegetales como harina de cereales, harinas de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, celulosa en polvo u otros materiales sólidos de soporte.

Como sustancias superficialmente activas (adyuvantes, agentes humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsificantes) entran en consideración las sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo de los tipos de lignina (tipos Borresperse®, Borregaard, Noruega), fenol, naftaleno (tipos Morwet®, Akzo Nobel, EEUU) y ácido dibutilnaftalinsulfónico (tipos Nekal®, BASF, Alemania), así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, lauriléterulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados, así como de glicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o bien del ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isoocetil-, octil o nonilfenol etoxilado, alquilfenil-, tributilfenilpoliglicoléter, alquilarilpolieteralcoholes, isotridecilaalcohol, condensado de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno- o polioxipropilenaalquiléter, acetato de laurilaalcoholpoliglicoléter, ésteres de sorbitol, lejía residual de lignina-sulfito así como proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo metilcelulosa), almidones hidrofóbicos modificados, polivinilalcohol (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Soqualan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupamin®, BASF, Alemania), polietilenoimina (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

Son ejemplos de espesantes, (es decir compuestos que le otorgan a la mezcla un comportamiento modificado de fluidez, es decir alta viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento) los polisacáridos así como minerales de capas orgánicos e inorgánicos como goma xantán (Kelzan®, CP Kelco, EEUU), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia) o Veegum® (R.T. Vanderbilt, EEUU) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EEUU).

Para estabilizar la mezcla pueden añadirse bactericidas. Son ejemplos de bactericidas aquellos basados en diclorofeno y bencilalcoholhemiformal (Proxel® de la compañía ICI o Acticide® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas) así como derivados de isotiazolinona como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas (Acticide® MBS de la compañía Thor Chemie).

Son anticongelantes adecuados etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina.

Son ejemplos de antiespumantes emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon® SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil ®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.

Son ejemplos de colorantes tanto pigmentos poco solubles en agua como también colorantes solubles en agua. Se mencionan como ejemplos los colorantes y pigmentos conocidos bajo las denominaciones rodamina B, C. I. rojo pigmento 112 y C. I. rojo solvente 1, azul pigmento 15:4, azul pigmento 15:3, azul pigmento 15:2, azul pigmento 15:1, azul pigmento 80, amarillo pigmento 1, amarillo pigmento 13, rojo pigmento 48:2, rojo pigmento 48:1, rojo pigmento 57:1, rojo pigmento 53:1, naranja pigmento 43, naranja pigmento 34, naranja pigmento 5, verde pigmento 36, verde pigmento 7, blanco pigmento 6, marrón pigmento 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

Son ejemplos de adhesivos polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, polivinilalcohol y éter de celulosa (Tylose®, Shin-Etsu, Japan).

Para la producción de soluciones, emulsiones, pastas o dispersiones en aceite que pueden atomizarse directamente entran en consideración fracciones de aceites minerales de punto de ebullición medio a alto, como queroseno o aceite diesel, además éteres de alquitrán así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno con grupo alquilo o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, solventes fuertemente polares, como por ejemplo dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o agua.

Los abrasivos, agentes en polvo y agentes pulverulentos pueden ser producidos mediante el mezclado o molido conjunto del compuesto I así como, en tanto este presente, otros principios activos con por lo menos un material sólido de soporte.

Los granulados, por ejemplo granulados para recubrimiento, para impregnado y homogéneos pueden ser producidos mediante unión del principio activo con por lo menos un material sólido de soporte. Son materiales sólidos de soporte por ejemplo tierras minerales como gel de sílice, silicatos, talco, caolín, atapulgita, piedra caliza, cal, greda, arcilla ferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierras diatomáceas, sulfatos de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plástico molido, fertilizantes como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos vegetales, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nueces, celulosa en polvo y otros materiales sólidos de soporte.

Son ejemplos de tipos de composiciones:

1. Composición para diluir en agua

i) concentrado soluble en agua (SL, LS)

se disuelven 10 partes en peso del principio activo con 90 partes en peso de agua o un solvente soluble en agua. De modo alternativo se añaden agentes humectantes u otros agentes auxiliares. Por dilución en agua se disuelve el principio activo. Se obtiene de esta manera una composición con un contenido de principio activo de 10 % en peso.

ii) concentrado dispersable (DC)

se disuelven 20 partes en peso del principio activo en 70 partes en peso de ciclohexanona bajo adición de 10 partes en peso de un agente dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. En la dilución en agua se genera una dispersión. El contenido de principio activo asciende a 20 % en peso

iii) concentrado emulsificable (EC)

se disuelven 15 partes en peso del principio activo en 75 partes en peso de xileno bajo adición de dodecibencenosulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). En la dilución en agua resulta una emulsión. La composición tiene 15 % en peso de principio activo.

iv) emulsiones (EW, EO, ES)

se disuelven 25 partes en peso del principio activo en 35 partes en peso de xileno bajo adición de dodecibencenosulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). Por medio de una máquina emulsificante (por ejemplo Ultra-Turrax) se añade esta mezcla a 30 partes en peso de agua y se lleva hasta una emulsión homogénea. Por dilución en agua resulta una emulsión. La composición tiene un contenido de principio activo de 25 % en peso.

v) suspensiones (SC, OD, FS)

se desmenuzan en un molino de esferas con agitación 20 partes en peso del principio activo bajo adición de 10 partes en peso de agente dispersante y agente humectante y 70 partes en peso de agua con un solvente orgánico, hasta dar una fina suspensión de principio activo. Por dilución en agua resulta una suspensión estable del principio activo. El contenido de principio activo en la composición es de 20 % en peso.

vi) Granulados dispersables en agua y solubles en agua (WG, SG)

Se muelen finamente 50 partes en peso del principio activo bajo adición de 50 partes en peso de agente dispersante y agente humectante y por medio de un aparato técnico (por ejemplo extrusión, torre de secado, lecho fluido) se produce como granulado dispersable en agua o soluble en agua. Por la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable del principio activo. La composición tiene un contenido de principio activo de 50 % en peso.

vii) polvos dispersables en agua y solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

se muelen 75 partes en peso del principio activo bajo adición de 25 partes en peso de agente dispersante y agente humectante así como gel de ácido silícico en un molino rotor-estrator.

Por la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable del principio activo. El contenido del principio activo de la composición es de 75 % en peso.

viii) Geles (GF)

En un molino de esferas se muelen 20 partes en peso del principio activo, 10 partes en peso de agente dispersante, 1 parte en peso de agente estabilizante ("agente gelificante") y 70 partes en peso de agua con un solvente orgánico, hasta dar una fina suspensión. Por la dilución con agua resulta una suspensión estable con contenido del principio activo de 20 % en peso.

## 2. Tipos de composiciones para la aplicación directa

ix) agentes pulverulentos (DP, DS)

se muelen finamente 5 partes en peso de principio activo y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente particulado. Mediante ellos se obtiene un agente pulverulento con contenido de principio activo de 5 % en peso.

x) granulados (GR, FG, GG, MG)

se muelen finamente 0,5 partes en peso del principio activo y se unen con 99,5 partes en peso del material de soporte. En ello son métodos corrientes la extrusión, el secado por atomización o la capa turbulenta. Mediante ello se obtiene un granulado para la aplicación directa con contenido del principio activo de 0,5 % en peso.

xi) soluciones ULV (UL)

se disuelven 10 partes en peso del principio activo en 90 partes en peso de un solvente orgánico, por ejemplo xileno. Mediante ello se obtiene una composición para la aplicación directa con contenido de principio activo de 10 % en peso.

Las composiciones de los compuestos acordes con la invención contienen en general 0,01 a 95 % en peso, preferiblemente 0,1 a 90 % en peso de los compuestos I y II. En ello los compuestos son empleados preferiblemente con una pureza de 90% a 100%, preferiblemente 95% a 100%.

Para el tratamiento de materiales vegetales de propagación, en particular semillas, se emplean comúnmente concentrados solubles en agua (LS), suspensiones (FS), materiales pulverulentos (DS), polvos dispersable en agua y solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES), concentrados emulsificables (EC) y geles (GF). Estas composiciones pueden ser aplicadas sobre los materiales de propagación, en particular semillas, no diluidas o preferiblemente diluidas. Con esto pueden diluirse las correspondientes composiciones 2 a 10 veces de modo que en la composición que va a ser empleada para el recubrimiento esta presente 0,01 to 60% % en peso, preferiblemente 0,1 to 40% % en peso de principio activo. La aplicación puede ocurrir antes de la diseminación. Los tratamientos de materiales vegetales de propagación, en particular los tratamientos de semillas son conocidos por los expertos y ocurren mediante espolvoreado, revestimiento, peletizado, inmersión o empapado del material vegetal de propagación, donde el tratamiento ocurre preferiblemente mediante peletizado, revestimiento y espolvoreado, de modo que por ejemplo se impide una prematura germinación de la semilla.

Para el tratamiento de las semillas preferiblemente se emplean suspensiones. Tales composiciones contienen comúnmente 1 a 800 g/l de principio activo, 1 a 200 g/l de surfactante; 0 a 200 g/l de anticongelante, 0 a 400 g/l de agente ligante, 0 a 200 g/l de colorante y solvente, preferiblemente agua.

Los compuestos pueden ser empleados como tales o en forma de sus composiciones, por ejemplo en forma de solución directamente atomizables, polvos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, agentes pulverulentos abrasivos o granulados, mediante atomización, nebulización, espolvoreado, dispersado, untado, inmersión o regado. Los tipos de composiciones se acomodan enteramente al propósito de aplicación; en cada caso ellos deberían garantizar tanto como sea posible la más fina distribución del principio activo acorde con la invención.

Las formas acuosas de aplicación pueden ser preparadas mediante adición de agua a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvo para aspersión, dispersiones en aceite). Para la producción de emulsiones, pastas o dispersiones en aceite pueden disolverse las sustancias como tales o en un aceite o solvente, homogenizadas en agua por medio de agentes humectantes, adherentes, dispersantes o emulsificantes. Pueden producirse también concentrados que consisten en sustancia eficaz, agente humectante, adherente, dispersante o emulsificante y eventualmente solvente o aceite, que son adecuados para la dilución con agua.

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para la aplicación pueden variar en amplios rangos. En general están entre 0,0001 y 10%, y preferiblemente de entre 0,01 y 1%.

5 Pueden emplearse con éxito también los principios activos en métodos de volumen ultrabajo donde es posible proponer composiciones con más de 95% en peso de principio activo o incluso del principio activo sin adiciones.

Las cantidades de aplicación para el empleo en la protección de plantas están, dependiendo del tipo de efecto deseado, entre 0,01 y 2,0 kg de principio activo por ha.

10 En el tratamiento de materiales vegetales de propagación como por ejemplo semillas se emplean en general cantidades de principio activo de 1 a 1000 g/100 kg, preferiblemente 5 a 100 g/100 kg de material vegetal de preparación o bien semilla.

15 En la aplicación en la protección de materiales o de provisiones, la cantidad de aplicación de principio activo se ajusta al tipo de campo de uso y al efecto deseado. Las cantidades comunes de aplicación en la protección de material están por ejemplo en 0,001 g a 2 kg, preferiblemente 0,005 g a 1 kg de principio activo por metro cúbico de material tratado.

20 A los principios activos o a las preparaciones que los contienen pueden añadirse aceites de diferentes tipos, humectantes, adyuvantes, herbicidas, bactericidas, otros fungicidas y/o agentes para combatir las plagas, dado el caso también inmediatamente antes de la aplicación (mezcla en tanque). Estos agentes pueden ser mezclados con las preparaciones acordes con la invención en relaciones de peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:10 a 10:1.

25 En ese sentido, como adyuvantes entran en consideración en particular: polisiloxanos orgánicos modificados, por ejemplo Break Thru S 240®; alcoholalcoxilatos, por ejemplo Atplus® 245, Atplus® MBA 1303, Plurafac® LF 300 y Lutensol® ON 30; polimerizados de bloque EO-PO, por ejemplo Pluronic® RPE 2035 y Genapol® B; alcoholetoxilatos, por ejemplo Lutensol® XP 80; y dioctilsulfosuccinato de sodio, por ejemplo Leophen® RA.

30 Las composiciones acordes con la invención pueden también estar presentes en la forma de aplicación como fungicida junto con otros principios activos, por ejemplo con herbicidas, insecticidas, reguladores de crecimiento, fungicidas o también con fertilizantes, como premezclas o dado el caso también inmediatamente antes de la aplicación (mezcla en tanque).

35 En el mezclado de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II o bien de las composiciones de los contienen con uno o varios otros principios activos, en particular fungicidas, en muchos casos puede por ejemplo ampliarse el espectro de eficacia o prevenirse el desarrollo de resistencia. En ello, en muchos casos se obtiene efecto sinérgico.

40 La siguiente lista de principios activos, con los cuales los compuestos acordes con la invención pueden ser aplicados conjuntamente, debería aclarar las posibilidades de combinación, aunque no limitarlas:

#### A) Estrobilurina:

45 Azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobrina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, Piribencarb, trifloxistrobina, 2-(2-(6-(3-cloro-2-metil-fenoxi)-5-fluor-pirimidin-4-iloxi)-fenil)-2-metoxi-imino-N-metil-acetamida, 2-(orto-((2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo, 3-metoxi-2-(2-(N-(4-metoxi-fenil)-ciclopropanocarboximidolilsulfanilmetil)-fenil)-acrilato de metilo, 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-alilidenaminoximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N-metil-acetamida;

#### 50 B) Carboxamidas:

- Carboxanilidas: Benalaxyl, Benalaxyl-M, Benodanil, Bixafen, Boscalid, Carboxin, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Isopyrazam, Isotianil, Kiralaxyl, Mepronil, Metalaxyl, Metalaxyl-M (Mefenoxam), Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Teclotalam, Thifluzamide, Tiadinil, 2-amino-4-metil-tiazol-5-carboxanilida, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-indan-4-il)nicotinamida, N-(2',4'-difluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',5'-difluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-difluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-fluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2'-fluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2'-clorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',4',5'-trifluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',4',5'-trifluorbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-fenil]-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)-fenil]-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-trifluormetilbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3-dimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluor-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-cloro-3',5'-

difluorbifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-cloro-3',5'-difluorbifenil-2-il)-3-trifluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-5'-fluorbifenil-2-il)-3-trifluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-difluoro-4'-metil-bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-difluoro-4'-metil-bifenil-2-il)-3-trifluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-biciclopropil-2-il-fenil)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(cis-2-biciclopropil-2-il-fenil)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(trans-2-biciclopropil-2-il-fenil)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[1,2,3,4-tetrahidro-9-(1-metiletil)-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida;

- carboxamorfolidas: Dimethomorph, Flumorph;

- Benzamidas: Flumetover, Fluopicolide, Fluopyram, Zoxamid, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida;

- Otras carboxamidas: Carpropamida, Diclocymet, Mandipropamid, oxitetraciclina, Silthiofam, N-(6-metoxipiridin-3-il)ciclopropancarboxamida;

### C) Azoles:

- Triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, cyproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-m, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol, 1-(4-cloro-fenil)-2-([1,2,4]triazol-1-il)-cicloheptanol;

- Imidazoles: Cyazofamid, Imazalil, Imazalilsulfato, Pefurazoat, Procloroaz, Triflumizol;

- Bencimidazoles: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Tiabendazol;

- Otros: Etaboxam, Etridiazol, Hymexazol, 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;

### D) Compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno

- Piridinas: Fluazinam, Pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, 3-[5-(4-metil-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, 2,3,5,6-tetracloro-4-metansulfonilpiridina, 3,4,5-tricloro-piridin-2,6-dicarbonitrilo, N-(1-(5-bromo-3-cloro-piridin-2-il)-etil)-2,4-dicloronicotinamida, N-((5-bromo-3-cloro-piridin-2-il)-metil)-2,4-dicloronicotinamida;

- Pirimidinas: Bupirimat, Cyprodinil, Diflumetorim, Fenarimol, Ferimzone, Mepanipirim, Nitrapirin, Nuarimol, Pirimetanil;

- Piperazinas: Triforine;

- Pirroles: Fludioxonil, Fenpiclonil;

- Morfolinas: Aldimorph, Dodemorph, Dodemorfacetato, Fenpropimorph, Tridemorph;

- Piperidinas: Fenpropidin;

- Dicarboximidias: fluorimida, iprodiona, Procymidone, Vinclozolin;

- heterociclos no aromáticos de cinco anillos: Famoxadon, Fenamidon, Octilnon, Probenazol, S-aliléster del ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-toluil-2,3-dihidropirazol-1-tiocarboxílico;

- otros: Acibenzolar-S-metilo, Amisulbrom, Anilazin, Blastidicid-S, Captafol, Captan, Chinometionat, Dazomet, Debacarb, Diclomezine, Difenzoquat, Difenzoquatmetilsulfat, Fenoxanil, Folpet, ácido oxolínico, Piperalin, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Triaxozid, Tricyclazol, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-bencimidazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluor-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 6-(3,4-diclorofenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-(4-tert-butilfenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-metil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-metil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-metil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-etil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-etil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-octil-5-propil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-metoximetil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-octil-5-trifluorometil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina y 5-trifluorometil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina;

### E) Carbamatos y ditiocarbamatos

- Tio- y ditiocarbamatos: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metam, Metasulfocarb, Metiram, Propineb, Tiram, Zineb, Ziram;

- Carbamatos: Dietofencarb, Bentiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, clorhidrato de Propamocarb, Valifenal, N-(1-(1-(4-cianofenil)etansulfonil)-but-2-il)carbamoato de (4-fluorfenilo);

### F) Otros fungicidas

- Guanidinas: Dodina, dodina base libre, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, iminoctadintris(albésilato);

- Antibióticos: Kasugamicina, hidrato de clorhidrato de Kasugamicina, polioxina, estreptomycin, calidamicina A;

- derivados de nitrofenilo: Binapacryl, Dicloran, Dinobuton, Dinocap, Nitrotal-isopropil, Tecnazen;

- compuestos organometálicos: sales de por ejemplo acetato de Fentin, cloruro de Fentin, hidróxido de Fentin;

- compuestos heterocíclicos que contienen azufre: Ditianon, Isoprotiolane;

- compuestos organofosforados: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminio, Iprobenfos, ácido fosforoso y sus sales, Pirazofos, Tolclofos-metil;
- compuestos organoclorados: Clortalonil, Dichlofluanid, Diclorofen, Flusulfamide, hexaclorobenceno, Pencycuron, pentaclorofenol y sus sales, Ftalid, Quintozen, Tiofanat-Metil, Tolyfluanid, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;
- principios activos inorgánicos: ácidos fosforoso y sus sales, caldo Bordeaux, sales de cobre como por ejemplo acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato básico de cobre, azufre;
- otros: Bifenil, Bronopol, Cyflufenamid, Cymoxanil, difenilamina, Metrafenon, Mildiomicin, oxina-cobre, Prohexadion-calcio, espiroxamina, toluilfluanida, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluorometoxi-2,3-difluor-fenil)-metil)-2-fenilacetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(4-(4-fluor-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)-fenil)-N-etil-N-metilformamidina;

### G) Reguladores de crecimiento

Acido abscínico, amidocloro, ancimidol, 6-bencilaminopurina, Brassinolid, Butralin, Cloromequat (cloruro de cloromequat), cloruro de colina, ciclanilida, Daminozid, Dikegulac, Dimetipin, 2,6-dimetilpuridina, Etefon, Flumetralin, Flurprimidol, Flutiacet, Forclorofenuron, ácido giberélico, Inabenfid, ácido indol-3-acético, hidracida de ácido maleico, Mefluidid, Mepiquat (cloruro de Mepiquat), Metconazol, ácido naftalenoacético, N-6-benciladenina, Paclobutrazol, Prohexadion (Prohexadion-Calcium), Prohydrojasmon, Tiazuron, Triapentenol, Tributylfosforotritioat, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, Trinexapacetil y Uniconazol;

### H) Herbicidas

- Acetamidas: Acetoclor, Alaclor, Butaclor, Dimetaclor, Dimetenamid, Flufenacet, Mefenacet, Metolaclor, Metazaclor, Napropamid, Naproanilid, Petoxamid, Pretilaclor, Propaclor, Tenylclor;
- análogos de aminoácidos: Bilanafos, glifosato, glufosinato, sulfosato;
- Ariloxifenoxipropionatos: Clodinafop, Cyhalofop-butilo, Fenoxaprop, Fluazifop, Haloxyfop, Metamifop, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-P-tefurilo;
- Bipyridilos: Diquat, Paraquat;
- Carbamatos y tiocarbamatos: Asulam, Butylate, Carbetamide, Desmedifam, Dimepiperat, Eptam (EPTC), Esprocarb, Molinate, Orbencarb, Fenmedifam, Prosulfocarb, Pyributicarb, Tiobencarb, Triallate;
- Ciclohexanedionas: Butroxydim, Cletodim, Cycloxydim, Profoxydim, Setoxydim, Tepraloxym, Tralkoxydim;
- Dinitroanilinas: Benfluralin, Etalfluralin, Oryzalin, Pendimetalin, Prodiamine, Trifluralin;
- Difeniléteres: Acifluorfen, Aclonifen, Bifenox, Diclofop, Etoxyfen, Fomesafen, Lactofen, Oxyfluorfen;
- Hidroxibenzonitrilos: Bromoxynil, Dichlobenil, Ioxynil;
- Imidazolinonas: Imazametabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazetapyr;
- Ácidos fenoxiacéticos: Clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-DB, Dicloroprop, MCPA, MCPAioetil, MCPB, Mecoprop;
- Pirazinas: Cloroidazon, Flufenpyr-etilo, Flutiacet, Norflurazon, Pyridat;
- Piridinas: Aminopyralid, Clopyralid, Diflufenican, Ditiopyr, Fluridone, Fluroxypr, Picloram, Picolinafen, Tiazopyr, Tiazopyr;
- Sulfonilureas: Amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, Cloroimuron-Etil, clorosulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, yodosulfurona, mesosulfurona, metsulfuron-metil, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflulsulfurona, tritosulfurona, 1-((2-cloro-6-propil-imidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea;
- Triazinas: Ametryn, Atrazin, Cyanazin, Dimetametryn, Etiozin, Hexazinon, Metamitron, Metribuzin, Prometryn, Simazine, Terbutylazine, Terbutryn, Triaziflam;
- Ureas: Clorotoluron, Daimuron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron, Metabenzthiazuron, Tebutiuron;
- otras sustancias inhibidoras de la acetolactatosintasa: Bispyribac-sodio, Cloransulam-metilo, Diclosulam, Florasulam, flucarbazona, Flumetsulam, Metosulam, Ortosulfamuron, Penoxsulam, propoxicarbazona, Pyribambenzpropilo, Pyribenzoxim, pirifalida, Pymirinozac-metilo, Pymirinsulfan, Pyritiobac, Pyroxasulfone, Pyroxulam;
- otros: Amicarbazon, Aminotriazol, Anilofos, Beflbutamid, Benzozolin, Bencarbazon, Benfluresate, Benzofenap, Bentazone, Benzobicyclon, Bromacil, Bromobutide, Butafenacil, Butamifos, Cafenstrole, Carfentrazone, Cinidon-Etlyl, Clorotal, Cinmetilin, Clomazone, Cumyluron, Cyprosulfamide, Dicamba, Difenzoquat, Diflufenzopyr, Drechslera monoceras, Endotal, Etofumesat, Etobenzanid, Fentrazamide, Flumiclorac-Pentyl, Flumioxazin, Flupoxam, Fluorocloroidone, Flurtamone, Indanofan, Isoxaben, Isoxaflutole, Lenacil, Propanil, Propyzamide, Quinclorac, Quinmerac, Mesotrione, ácido metilarsónico, Naptalam, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxaziclomefone, Pentoxazone, Pinoxaden, Pyraclonil, Pyraflufen-etilo, Pyrasulfotol, Pyrazoxyfen, Pyrazolynat, Quinoclamine, Saflufenacil, Sulcotrion, Sulfentrazon, Terbacil, Tefuryltrione, Tembotrione, Tiencarbazone, Topramezon, 4-hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometil-piridin-3-carbonil]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, acetato de (3-[2-Cloro-4-fluor-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)-fenoxi]-piridin-2-iloxi)-etilo, metil éster del ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropil-pirimidin-4-carboxílico, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metil-fenoxi)-piridazin-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-

6-(4-cloro-fenil)-5-fluor-piridin-2-carboxílico, metilester del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluor-3-metoxi-fenil)-piridin-2-carboxílico, y metilester del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluorfenil)-piridin-2-carboxílico.

### I) Insecticidas

- 5
- Organo(tio)fosfatos: Acephat, Azamethiphos, Azinphos-metilo, Clorpyrifos, Clorpyrifos-metilo, Clorfenvinphos, Diazinon, Diclorovos, Dicrotophos, Dimethoat, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Metil-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxydemeton-metilo, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-metilo, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Tetraclorovinphos, Terbufos, Triazophos, Triclorofon;
  - 10 - carbamatos: Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathiocarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;
  - piretroides: Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyphenothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerat, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Imiprothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I y II, Resmethrin, Silafluofen, tau-Fluvalinat, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Profuthrin, Dimefluthrin,
  - 15 - sustancias que bloquean el crecimiento de insectos: a) sustancias que bloquean la síntesis de quitina: Benzoiureas: Clorofluazuron, Cyramazin, Diflubenzuron, Flucyclozuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazol, Clofentazin; b) antagonistas de Ecdyson: Halofenozid, Methoxyfenozid, Tebufenozid, Azadirachtin; c) Juvenoides: Pyriproxyfen, Methoprene, Fenoxycarb; d) sustancias que bloquean la biosíntesis de lípidos: Spiroclifofen, Spiromesifen, Spirotetramat;
  - antagonistas/antagonistas del receptor de nicotina: Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiocloprid, 1-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano;
  - 20 - antagonistas GABA: Endosulfan, Ethiprol, Fipronil, Vaniliprol, Pyrafluprol, Pyriprol, 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-metil-fenil)-4-sulfinaoil-1H-pirazol-3-tiocarboxamida;
  - lactonas macrocíclicas: Abamectin, Emamectin, Milbemectin, Lepimectin, Spinosad, Spinetoram;
  - inhibidores mitocondriales de la cadena de transporte de electrones (METI) I acaricidas: Fenazaquin, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad, Flufenerim;
  - Sustancias METI II y III: Acequinocyl, Fluacyprim, Hydrametilnon;
  - 30 - Desacopladores: Clorofenapyr;
  - Sustancias que bloquean la fosforilación oxidativa: Cyhexatin, Diafenthiuron, Fenbutatinoxid, Propargit;
  - Sustancias que bloquean la renovación de tegumentos de los insectos: Cryomazin;
  - Sustancias que bloquean las "oxidases de función mixta": butóxido de piperonilo;
  - bloqueadores del canal de sodio: Indoxacarb, Metaflumizon;
  - 35 - Otros: Benclothiaz, Bifenazate, Cartap, Flonicamid, Pyridalyl, Pymetrozin, azufre, Thiocyclam, Flubendiamid, Cloroantraniliprol, Cyazypyr (HGW86); Cyenopyrafen, Flupyrazofos, Cyflumetofen, Amidoflumet, Imicyafos, Bistrifluron, y Pyrifluquinazon.

40 La presente invención se refiere en particular también a composiciones fungicidas que aparte de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II, contienen por lo menos otro principio activo protector de las plantas, en particular por lo un principio activo fungicida, por ejemplo uno o varios, por ejemplo 1 o 2 principios activos de los grupos A) a F) antes mencionados y dado el caso uno o varios soportes adecuados para la agricultura. Considerando una reducción de las cantidades de aplicación, estas mezclas son de interés puesto que muchas muestran un efecto mejorado contra hongos del deterioro, en particular para determinadas indicaciones, en

45 reducidas cantidades totales de principios activos aplicados. Mediante aplicación conjunta simultánea o separada de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo de los grupos A) a I) puede aumentarse la eficacia fungicida en una medida más que aditiva.

50 En el sentido de esta inscripción, aplicación conjunta significa que la mezcla acorde con la invención del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II provista con por lo menos otro principio activo, esta presente simultáneamente en la localización objetivo (es decir el hongo que causa deterioro en las plantas y que va a ser combatido y su hábitat como plantas infestadas, materiales vegetales de propagación, en particular semillas, suelo, materiales o espacios así como las plantas que van a ser protegidas antes del ataque por hongos, materiales vegetales de propagación, en particular semillas, suelo, materiales o espacios) en una cantidad suficiente para un

55 control eficaz del crecimiento del hongo. Esto puede alcanzarse mediante la aplicación simultánea conjuntamente de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II, la mezcla ésta provista con por lo menos otro principio activo, en una aplicación conjunta de principio activo o en por lo menos dos aplicaciones separadas de principio activo o que se apliquen los principios activos uno después de otro en el lugar objetivo, donde se elige el intervalo de tiempo de las aplicaciones individuales de principio activo de modo que el principio activo aplicado primero esta presente en suficiente cantidad en el lugar objetivo, en el momento de la aplicación del (de los) otro (s) principio (s) activo (s). El orden en el tiempo de aplicación de los principios activos es de importancia secundaria.

60 En las mezclas binarias acordes con la invención, es decir preparaciones acordes con la invención que contienen mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II, la relación en peso del compuesto I al compuesto II depende de las propiedades de los respectivos principios activos, comúnmente esta en el rango de

1:100 a 100:1, frecuentemente en el rango de 1:50 a 50:1, preferiblemente en el rango de 1:20 a 20:1, en particular en el rango de 1:10 a 10:1.

En mezclas terciarias, es decir preparaciones acordes con la invención que contienen mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II y otro principio activo como por ejemplo de los grupos A) a I), la relación de peso de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II al otro principio activo depende de las propiedades de los respectivos principios activos, preferiblemente esta en el rango de 1:50 a 50:1 y en particular en el rango de 1:10 a 10:1. La relación en peso de mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II al segundo otro principio activo esta preferiblemente en el rango de 1:50 a 50:1, en particular en el rango de 1:10 a 10:1.

Los componentes de las composiciones acordes con la invención pueden ser empacados en forma individual o ya mezclados o como partes según el principio de caja de construcción (paquete de partes), y ser reutilizados.

En una modificación de la invención, los paquetes (cajas de construcción) pueden contener uno o varios, también todos, los componentes que pueden ser empleados para la producción de una composición agroquímica acorde con la invención. Por ejemplo, estas partes pueden contener uno o varios componente(s) de fungicida y/o un componente-adyuvante y/o un componente-insecticida y/o un componente-regulador de crecimiento y/o un herbicida. Pueden combinarse mutuamente uno o varios componentes o estar presentes formulados previamente. En las modificaciones en las cuales más de dos componentes están proporcionados en un paquete, pueden combinarse mutuamente los componentes y estar presentes embalados en una vasija individual o como un recipiente, frasco, lata, bolsa, saco o bidón. En otras modificaciones pueden embalarse por separado dos o más componentes de un paquete, es decir no formulados previamente o mezclados. Los paquetes pueden contener una o varias vasijas aparte como recipientes, frascos, latas, sacos, bolsas o bidones, donde cada una de estas vasijas contiene un componente separado de la composición agroquímica. Los componentes de las composiciones acordes con la invención pueden ser embalados individualmente o ya mezclados o como partes según el principio de caja de construcción ("paquete de partes"), y ser reutilizados. En ambas formas, para la producción de la mezcla acorde con la invención, puede emplearse un componente separado o junto con el otro componente o como integrante de un "paquete de partes" acorde con la invención.

El aplicador usa la composición acorde con la invención comúnmente para la aplicación en un equipo de dosificación previa, en el pulverizador portátil, en el tanque de pulverización o en el avión de atomización. En esto, se lleva la composición agroquímica con agua y/o tampón a la concentración deseada de aplicación, donde dado el caso se añaden otras sustancias auxiliares y de este modo se obtiene el caldo de atomización listo para aplicación o bien la composición agroquímica acorde con la invención. Comúnmente se aplican 50 a 500 litros del caldo de atomización listo para aplicación, por hectárea de superficie agrícola útil, preferiblemente 100 a 400 litros.

Según una forma de operar, el aplicador puede mezclar por sí mismo en el tanque de atomización componentes individuales, como por ejemplo partes de un paquete o de una mezcla binaria o terciaria de la composición acorde con la invención, y dado el caso añadir otras sustancias auxiliares (mezcla en tanque).

En otra forma de operar, el aplicador puede mezclar en el tanque de atomización tanto componentes individuales de la composición acorde con la invención como también componentes previamente premezclados, por ejemplo componentes que contienen las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II y principios activos de los grupos A) a I), y dado el caso añadir otras sustancias auxiliares (mezcla en tanque).

En otra forma de operar, el usuario puede aplicar tanto componentes individuales de la composición acorde con la invención como también componentes parcialmente mezclados previamente, por ejemplo componentes que contienen mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II y/o principios activos de los grupos A) a I), conjuntamente (por ejemplo como mezcla en tanque) o uno después de otro.

Se prefieren composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II (componente 1) con por lo menos un principio activo del grupo A) (componente 2) de las estrobilurinas y particularmente elegido de entre azoxiestrobina, dimoxiestrobina, fluoxaestrobina, cresoxim-metilo, oriesastrobina, picoxisestrobina, piraclorastrobina y trifloxisestrobina.

También se prefieren composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo B) (componente 2) de las carboxamidas y elegido particularmente de entre Fenhexamid, Metalaxyl, Mefenoxam, Ofurace, Dimethomorph, Flumorph, Fluopicolid (Picobenzamid), Zoxamid, Carpropamid y Mandipropamid.

También se prefieren composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo C) (componente 2) de los azoles y particularmente elegido Cyproconazol, Difenconazol, Epoxiconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Triadimefón, Triadimenol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triticonazol, Procloroaz, Cyazofamid, Benomyl, Carbendazim y Ethaboxam.

También se prefieren composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo D) (componente 2) de los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y particularmente elegido de entre Fluazinam, Cyprodinil, Fenarimol, Mepanipyrim, Pyrimethanil, Triforin, Fludioxonil, Fodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph, Fenpropidin, Iprodion, Vinclozolin, Famoxadon, Fenamidon, Probenazol, Proquinazid, Acibenzolar-S-metil, Captafol, Folpet, Fenoxanil y Quinoxifen.

También se prefieren composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo E) (componente 2) de los carbamatos y particularmente elegido de entre Mancozeb, Metiram, Propineb, Thiram, Iprovalicarb, Flubenthiavalicarb y Propamocarb.

Se prefieren también composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II con por lo menos un principio activo elegido de entre los fungicidas del grupo F) (componente 2) y particularmente elegidos de entre Dithianon, sales de Fentin, como acetato de Fentin, Fosetyl, Fosetyl-aluminio, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> y sus sales, Clorothalonil, Dichlofluanid, Thiophanat-metilo, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, azufre, Cymoxanil, Metrafenon, Spiroxamin y 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina.

Los componentes mencionados anteriormente como principios activos A) a I), su producción y su acción contra los hongos de deterioro son conocidos (ver: <http://www.atanwood.net/pesticides/>); ellos son obtenibles comercialmente. Los compuestos nombrados según IUPAC, su producción y su efecto fungicida son asimismo conocidos (por ver Can. J. Plant Sci. 48 (6), 587-94, 1968; EP-A 141 317; EP-A 152 031; EP-A 226 917; EP-A 243 970; EP-A 256 503; EP-A 428 941; EP-A 532 022; EP-A 1 028 125; EP-A 1 035 122; EP-A 1 201 648; EP-A 1 122 244, JP 2002316902; DE 19650197; DE 10021412; DE 102005009458; US 3,296,272; US 3,325,503; WO 98/46608; WO 99/14187; WO 99/24413; WO 99/27783; WO 00/29404; WO 00/46148; WO 00/65913; WO 01/54501; WO 01/56358; WO 02/22583; WO 02/40431; WO 03/10149; WO 03/11853; WO 03/14103; WO 03/16286; WO 03/53145; WO 03/61388; WO 03/66609; WO 03/74491; WO 04/49804; WO 05/120234; WO 05/123689; WO 05/123690; WO 05/63721; WO 05/87772; WO 05/87773; WO 06/15866; WO 06/87325; WO 06/87343; WO 07/82098; WO 07/90624).

La producción de las composiciones para mezcla de principios activos ocurre de manera conocida en forma de composiciones que contienen, aparte de los principios activos, un solvente o soporte líquido, por ejemplo en la forma como se indicó para composiciones de las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II.

En relación con los aditivos comunes para tales composiciones, se remite a las observaciones sobre las composiciones que contienen las mezclas del compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II.

Las composiciones para mezclas de principios activos son adecuadas como fungicidas para combatir los hongos de deterioro. Ellas se distinguen por una eficacia sobresaliente contra un amplio espectro de hongos patógenos a las plantas incluyendo patógenos originarios del suelo, los cuales en particular provienen de las clases de plasmiodiophoromicetos, peronosporomicetos (sin. oomicetos), quitridiomomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos (sin. fungi imperfecti). Además se remite a las observaciones sobre la eficacia de las mezclas del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II y las composiciones que contienen la mezcla del compuesto de la fórmula I y del compuesto de la fórmula II.

### Ejemplos de aplicación

El efecto fungicida en los compuestos y las mezclas se muestra mediante los siguientes ensayos:

#### Principio Activo

Los principios activos fueron preparados por separado o conjuntamente como una solución madre con 25 mg de principio activo, la cual fue completada hasta 10 ml con una mezcla de acetona y/o DMSO y el emulsificante Wettol EM 31 (humectante con efecto emulsificante y efecto dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) en la relación de volumen solvente-emulsificante de 99 a 1. A continuación se completó hasta 100 ml con agua. Esta solución madre fue diluida con la mezcla descrita de solvente-emulsificante-agua hasta la concentración de principio activo indicada abajo.

**Ejemplo de aplicación 1** - eficacia contra la costra sobre hojas de manzana, causada por *Venturia inaequalis* a 1 día de aplicación protectora (Ventin P1)

Se atomizaron hasta humedecimiento, hojas de plantas de manzana con suspensión acuosa en la concentración de principio activo indicada abajo. Al día siguiente se inocularon las plantas tratadas con una suspensión acuosa de esporas de *Venturia inaequalis*. Después se colocaron las plantas de manzana primero por 24 horas en una cámara

saturada con vapor de agua a 24° C y a continuación por 21 días en el invernadero a temperaturas entre 20 y 24° C. Después se determinó visualmente la magnitud del desarrollo de ataque sobre el lado superior de las hojas.

- 5 Los valores determinados para la fracción porcentual de ataque sobre las hojas fueron convertidos en % de grado de efecto de los controles no tratados. Grado de efecto 0 significa igual ataque que en controles no tratados; grado de efecto 100 es ataque del 0 %. Los grados de efecto esperables para combinaciones de principios activos fueron determinados de acuerdo con la fórmula de Colby (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) y comparados con los grados de efecto observados.
- 10 Los valores determinados visualmente para las fracciones porcentuales de superficies atacadas de hojas fueron convertidos en grados de efecto como % de los controles no tratados:

Tabla 1

Principio activo/Combinación de principio activo	Conc. (µm)	Relación	Efecto observado (%)	Efecto calculado según Colby (%)	Sinergismo	Extensión del sinergismo (%)
No tratado			81 % de ataque			
Pyrimethanil	4 1		52 0			
Metiram	16 4		0 0			
Pyrimethanil Metiram	4 16	1:4	95	52	Sí	43
Pyrimethanil Metiram	1 4	1:4	98	0	Sí	98

- 15 El grado de efecto (W) es calculado según la fórmula de Abbot como sigue:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

$\alpha$  Corresponde al ataque por el hongo de las plantas tratadas en % y

$\beta$  corresponde al ataque por el hongo de las plantas no tratadas (plantas de control) en %

- 20 A un grado de efecto de 0 corresponde un ataque de las plantas tratadas del de las plantas de control no tratadas; a un grado de efecto de 100 las plantas tratadas no exhiben ningún ataque.

El grado de efecto esperable para combinaciones de principio activo fue determinado según la fórmula de Colby (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) y comparado con el grado observado de efecto.

- 25

Fórmula de Colby:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 30 E grado de efecto esperable expresado en % de los controles no tratados, mediante el empleo de la mezcla de los principios activos A y B en las concentraciones a y b
- x el grado efecto, expresado en % de los controles no tratados, por empleo del principio activo A en una concentración a
- 35 y el grado de efecto, expresado en % de los controles no tratados, por empleo del principio activo B en la concentración b

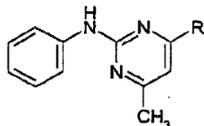
De los resultados de los ensayos en las tablas 1 y 2 se sigue que las mezclas acordes con la invención, debido al sinergismo, son considerablemente más efectivas de lo que se predice según la fórmula de Colby.

- 40

## REIVINDICACIONES

1. Mezclas fungicidas que contienen como componentes activos:

5 1) un derivado de la pirimidina de la fórmula I



en la cual R representa metilo,

y

10

2) Metiram II

en una cantidad sinérgicamente eficaz.

15 2. Mezclas fungicidas según la reivindicación 1, que contienen el compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II en una relación en peso de 100:1 a 1:100.

3. Mezclas fungicidas según las reivindicaciones 1 a 2, que contienen otro principio activo.

20 4. Agente fungicida que contiene una sustancia de soporte sólida o líquida y una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3.

25 5. Método para combatir los hongos de deterioro patógenos a las plantas, **caracterizado porque** los hongos, su hábitat o las plantas, los suelos o semillas que van a protegerse antes del ataque, son tratados con una cantidad sinérgicamente eficaz del compuesto I y del compuesto II según la reivindicación 1.

6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado porque** los compuestos I y II según la reivindicación 1 son aplicados simultáneamente, y concretamente en forma conjunta o separada o uno después de otro.

30 7. Método según las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque los compuestos 1 y II son aplicados según la reivindicación 1 o la mezcla es aplicada según una de las reivindicaciones 1 a 4 en una cantidad de 5 g/ha a 2000 g/ha.

35 8. Método según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** los compuestos I y II son aplicados según la reivindicación 1 o la mezcla es aplicada según una de las reivindicaciones 1 a 3 en una cantidad de 1 a 1000 g/100 kg de semilla.

9. Método según una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** se combaten las categorías Phakopsara.

40 10. Semillas que contienen una mezcla según la reivindicación 1 en una cantidad de 1 a 1000 g/100 kg.

11. Empleo de los compuestos I y II según la reivindicación 1 para la producción de un agente según la reivindicación 4.