

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 331**

51 Int. Cl.:
A01N 35/04 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09157219 .8**
96 Fecha de presentación: **19.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **2080433**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **MEZCLAS FUNGICIDAS.**

30 Prioridad:
21.03.2002 DE 10212704

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

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

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

ES 2 369 331 T3

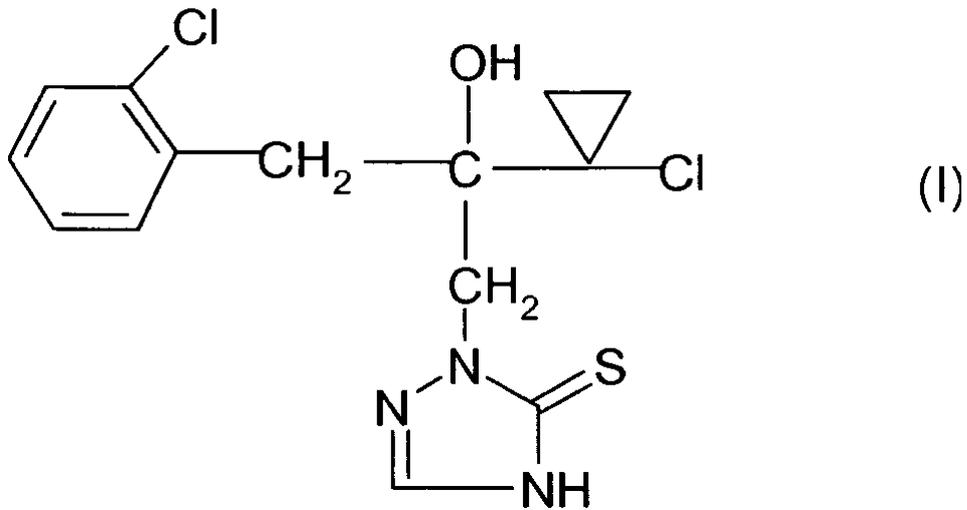
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Mezclas fungicidas

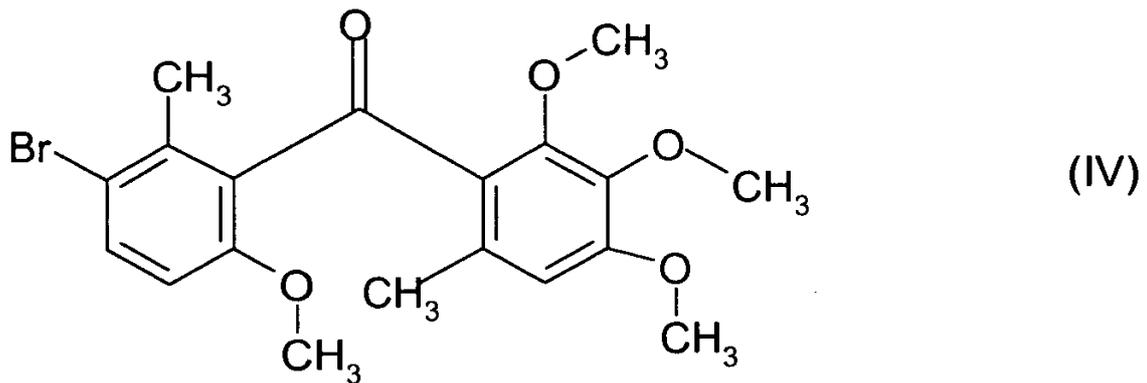
La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen

5 (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazoles) de la fórmula I, o sus sales o aductos



(protioconazol)

(4) metrafenonas de la fórmula IV



10

en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

La invención se refiere además a un procedimiento para el combate de hongos nocivos con mezclas de compuestos I con un compuesto IV, y al empleo de compuestos I con un compuesto IV para la obtención de tales mezclas, así como a agentes que contienen estas mezclas.

15 El protioconazol de la fórmula I, la 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona, es conocido ya por la WO 96/16048.

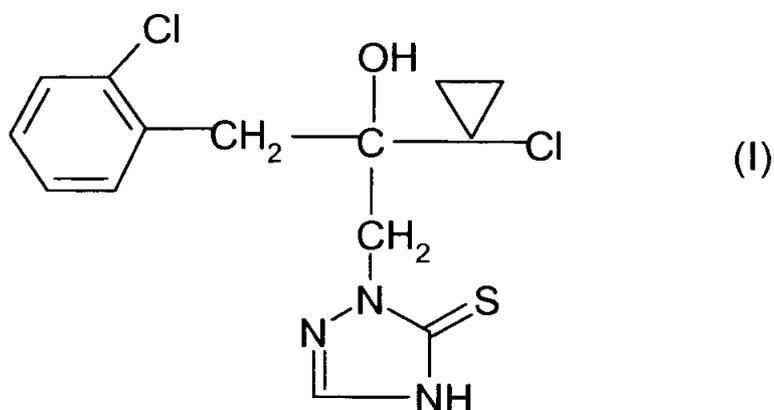
Por la WO 98/47367 es conocida una serie de combinaciones de productos activos de protioconazoles con una pluralidad de otros compuestos fungicidas.

Metrafenona de la fórmula IV es conocida, y se describe en la EP-A-727 141, la EP-A 897 904, la EP-A 897 255 y la EP-A-967 196.

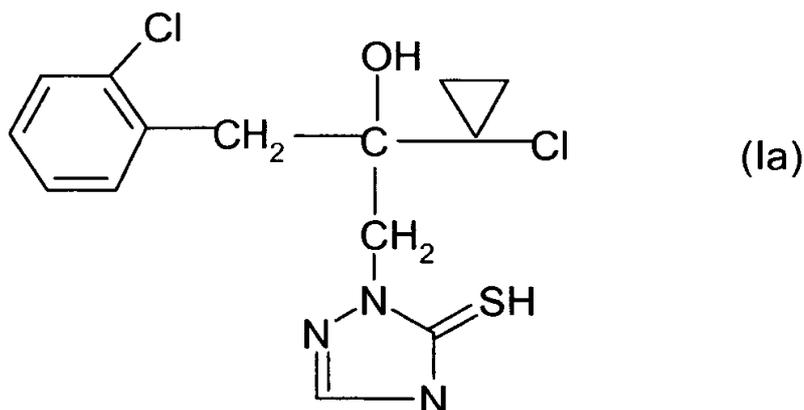
5 Con respecto a una reducción de las cantidades de aplicación y a una ampliación del espectro de acción de los compuestos I y IV conocidos, la presente invención tomaba como base mezclas que presentan una acción mejorada contra hongos nocivos con cantidad total reducida en productos activos dispersados (mezclas sinérgicas).

Correspondientemente se encontró la mezcla de protioconazoles definida al inicio con al menos otro fungicida. Además se descubrió que, con aplicación simultánea común o separada de los compuestos I y al menos uno de los compuestos IV a XXI, o en el caso de aplicación de compuestos I y al menos uno de los compuestos IV a XXI sucesivamente, se puede combatir los hongos nocivos mejor que con los compuestos aislados.

10 La 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona de la fórmula I es conocida por la WO 96 16 048. El compuesto se puede transformar en la forma "tiono" de la fórmula

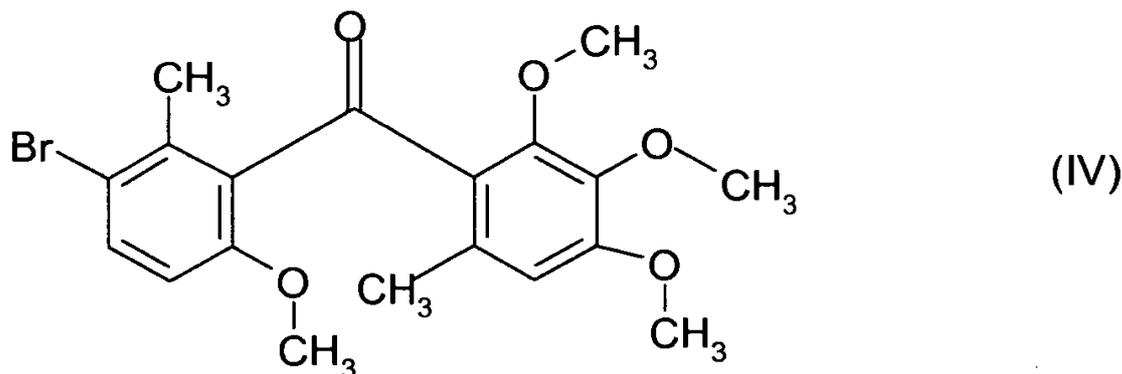


o en la forma "mercapto" tautómera de la fórmula



15 Por motivos de sencillez se indica sólo la forma "tiono" en cada caso.

La metrafenona de la fórmula IV



es conocida por la EP-A-727 141, la EP-A-897 904, la EP-A-899 255 y la EP-A-967 196.

Debido al carácter básico de los átomos de nitrógeno contenidos en el compuesto I, éste es apto para formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos, o con iones metálicos.

- 5 Son ejemplos de ácidos inorgánicos hidrácidos halogenados, como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

Como ácidos orgánicos entran en consideración, a modo de ejemplo, ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcanoicos, como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, así como ácido glicólico, ácido tiocianico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o arildisulfónicos (restos aromáticos, como fenilo y naftilo, que portan uno o dos grupos ácido sulfónico), ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (restos aromáticos, como fenilo y naftilo, que portan uno o dos restos ácido fosfórico), pudiendo portar los restos alquilo, o bien arilo, otros substituyentes, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

Como iones metálicos entran en consideración en especial los iones de los elementos del segundo grupo principal, en especial calcio y magnesio, del tercer y cuarto grupo principal, en especial aluminio, estaño y plomo, así como del primer al octavo grupo secundario, en especial cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y otros. Son especialmente preferentes los iones metálicos de los elementos de los grupos secundarios del cuarto período. Los metales se pueden presentar en este caso en las diversas valencias que les corresponden.

En la preparación de las mezclas se emplean preferentemente los productos activos puros I y IV, a los que se puede añadir, en caso necesario, otros productos activos contra hongos nocivos u otros parásitos, como insectos, arácnidos o nemátodos, o también productos activos herbicidas o reguladores del crecimiento, o fertilizantes.

- 25 Las mezclas de compuesto I con un compuesto IV, o bien el compuesto I y IV, aplicadas de manera simultánea, conjunta o separada, se distinguen por una extraordinaria acción contra un ancho espectro de hongos fitopatógenos, en especial de la clase de ascomicetes, basidiomicetes, ficomicetes y deuteromicetes. En parte presentan eficacia sistémica y, por lo tanto, se pueden emplear también como fungicidas de hojas y suelo.

30 Tienen un significado especial para el combate de una pluralidad de hongos en diversas plantas de cultivo, como algodón, hortalizas (por ejemplo pepinos, habas, tomates, patatas y cucurbitáceas), cebada, hierba, avena, plátanos, café, maíz, plantas frutales, arroz, centeno, soja, vid, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar, así como en una pluralidad de semillas.

En especial son apropiados para el combate de los siguientes hongos fitopatógenos: Blumeria graminis (mildiu) en cereales, Erysiphe cichoracearum y Spaerotheca fuliginea en cucurbitáceas, Podosphaera leucotricha en manzanas, Uncinula necator en vid, tipos de Ustilago en cereales y caña de azúcar, Venturia inaequalis (roña) en manzanas, tipos de Helminthosporium en cereales, Septoria nodorum en trigo, Botrytis cinerea (moho gris) en fresas, verduras, plantas ornamentales y vid, Cercospora arachidicola en cacahuetes, Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada, Pyricularia oryzae en arroz, Phytophthora infestans en patatas y tomates, Plasmopara viticola en vid, tipos de Pseudoperonospora en lúpulo y pepinos, tipos de Alternaria en verduras y frutas, tipos de Mycosphaerella en plátanos, así como tipos de Fusarium y Verticillium.

El compuesto I y un compuesto IV se pueden aplicar de manera simultánea, y precisamente de manera conjunta o por separado, o sucesivamente, no teniendo generalmente repercusión el orden sobre el éxito del tratamiento en el caso de aplicación separada.

5 Los compuestos I y IV se aplican habitualmente en una proporción ponderal de 20 : 1 a 1 : 20, en especial 10 : 1 a 1 : 1, preferentemente 5 : 1 a 1 : 5.

Las cantidades de aplicación de mezclas según la invención se sitúan, sobre todo en áreas de cultivo agrícolas, según tipo de efecto deseado, en 0,01 a 8 kg/ha, preferentemente 0,1 a 5 kg/ha, en especial 0,1 a 3,0 kg/ha.

En este caso, las cantidades de aplicación para los compuestos I se sitúan en 0,01 a 1 kg/ha, preferentemente 0,05 a 0,5 kg/ha, en especial 0,05 a 0,3 kg/ha.

10 Las cantidades de aplicación para los compuestos IV se sitúan correspondientemente en 0,01 a 1 kg/ha, preferentemente 0,02 a 0,5 kg/ha, en especial 0,05 a 0,3 kg/ha.

En el tratamiento de semillas se emplean en general cantidades de aplicación de mezcla de 0,001 a 250 g/kg de semillas, preferentemente 0,01 a 100 g/kg, en especial 0,01 a 50 g/kg.

15 En tanto se deban combatir hongos nocivos patógenos para plantas, la aplicación separada o conjunta de compuesto I y un compuesto IV, o de mezclas de compuesto I con un compuesto IV, se efectúa mediante pulverizado o espolvoreo de semillas, plantas, o suelos, antes o después del sembrado de las plantas, o antes o después del crecimiento de las plantas.

20 Las mezclas fungicidas sinérgicas según la invención, o bien el compuesto I y un compuesto IV, se pueden aplicar, a modo de ejemplo, en forma de disoluciones pulverizables directamente, polvos y suspensiones, o en forma de suspensiones de alto porcentaje, acuosas, oleaginosas o de otro tipo, dispersiones, emulsiones, dispersiones oleaginosas, pastas, agentes de espolvoreo, agentes de dispersión o granulados, y aplicar mediante pulverizado, nebulizado, espolvoreo, dispersión o riego. La forma de aplicación es dependiente del fin de empleo; en cualquier caso, debe garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible de mezcla según la invención.

25 Las formulaciones se obtienen de modo conocido en sí, por ejemplo mediante adición de disolventes y/o sustancias soporte. A las formulaciones se añaden habitualmente aditivos inertes, como agentes emulsionantes o agentes dispersantes.

30 Como sustancias tensioactivas entran en consideración las sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignin-, fenol-, naftalin- y dibutilnaftalinsulfónico, así como de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo y alquilarilo, sulfatos de alquilo, lauriléter y alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados, o éteres glicólicos de alcohol graso, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftalina, o bien de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isoocil-, octil- o nonilfenol etoxilado, poliglicoléter de alquilfenol o tributilfenilo, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaquíler o polioxipropileno, poliglicoleteracetato de alcohol láurico, éster de sorbita, lixiviaciones sulfúricas de lignina o metilcelulosa.

35 Se pueden obtener agentes pulverulentos, de dispersión y espolvoreo mediante mezclado o molturado conjunto de compuesto I y un compuesto IV, o de la mezcla de compuesto I con un compuesto IV con una sustancia soporte sólida.

40 Habitualmente se obtienen granulados (por ejemplo granulados de revestimiento, impregnado u homogéneos) mediante unión del producto activo o de los productos activos a una sustancia soporte sólida.

45 Como cargas, o bien sustancias soporte sólidas, sirven, a modo de ejemplo, tierras minerales, como gel de sílice, ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, creta, bol, loess, arcilla, dolomita, tierras de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molturados, así como agentes fertilizantes, como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas, y productos vegetales, como harina de cereales, harina de cortezas de árbol, madera y cáscaras de nuez, polvo de celulosa, u otras sustancias soporte sólidas.

50 Las formulaciones contienen en general un 0,1 a un 95 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 90 % en peso de uno de compuesto I y un compuesto IV, o de mezcla de compuesto I con un compuesto IV. Los productos activos se emplean en este caso en una pureza de un 90 % a un 100 %, preferentemente un 95 % a un 100 % (según espectro de NMR o HPLC).

La aplicación de compuesto I con un compuesto IV, o de mezclas, o de las correspondientes formulaciones, se efectúa de modo que se trata los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con una cantidad eficaz como fungicida de mezcla, o bien de compuesto I con un compuesto IV en el caso de distribución separada.

5

La aplicación se puede efectuar antes o después del ataque debido a los hongos nocivos.

Ejemplo de aplicación

10 La acción sinérgica de las mezclas según la invención se pudo mostrar mediante los siguientes ensayos:

los productos activos se elaboraron por separado o conjuntamente como emulsión al 10 % en una mezcla constituida por un 85 % en peso de ciclohexanona y un 5 % en peso de emulsionante, y se diluyeron con agua correspondientemente a la concentración deseada.

15

La valoración se efectuó mediante determinación de las superficies de hoja atacadas en porcentaje. Estos valores porcentuales se transformaron en grados de acción. El grado de acción (W) se determinó según la fórmula de Abbot como sigue:

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

20 α corresponde al ataque fúngico de plantas tratadas en %, y

β corresponde al ataque fúngico de plantas (de control) no tratadas en %.

En el caso de un grado de acción de 0, el ataque de plantas tratadas corresponde al de plantas de control no tratadas; en el caso de un grado de acción de 100, las plantas tratadas no presentan ataque.

25

Los grados de acción de mezclas de productos activos a esperar se determinaron según la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se compararon con los grados de acción observados.

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

30

E grado de acción a esperar, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo de mezcla de productos activos A y B en las concentraciones a y b,

35

x el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo de producto activo A en la concentración a,

y el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo de producto activo B en la concentración b.

40 Ejemplo de aplicación 1: eficacia contra mildiú de trigo ocasionada por Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici

Se pulverizaron hasta goteo hojas de brotes de trigo de la especie "Kanzler", cultivadas en macetas, con un preparado acuoso de productos activos, que se elaboró a partir de una disolución madre constituida por un 10 % de producto activo, un 85 % de ciclohexanona y un 5 % de agente emulsionante, y 24 horas tras el secado de la capa de pulverizado se espolvorearon con esporas de mildiú de trigo (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici). Las plantas de ensayo se colocaron a continuación en el invernadero a temperaturas entre 20 y 24°C, y en un 60 a un 90 % de humedad relativa del aire. Tras 7 días se determinó la medida de desarrollo de mildiú visualmente en % de ataque de superficie de hojas total.

45

50 Los valores de fracción porcentual de superficies de hoja atacadas se transformaron en grados de acción como % de control no tratado. Grado de acción 0 es el mismo ataque que en el control no tratado, grado de acción 100 es un 0 % de ataque. Los grados de acción a esperar para combinaciones de productos activos se determinaron según la fórmula de Colby citada anteriormente, y se compararon con los grados de acción observados.

55

Tabla 1

Producto activo	Concentración de producto activo en el caldo de pulverizado en ppm	Grado de acción en % de control no tratado
Control (no tratado)	(90 % de ataque)	0
Compuesto I = protioconazol	4	42
	1	0
	0,25	0
Compuesto IV = metrafenona	0,06	53
	0,015	30

Tabla 2

Combinaciones según la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado *)
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 0,25 + 0,06 ppm de mezcla 4 : 1	65	53
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 1 + 0,06 ppm de mezcla 16 : 1	65	53
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 0,25 + 0,015 ppm de mezcla 16 : 1	42	30

*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby

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

10 Ejemplo de aplicación 2: eficacia protectora contra mildú de pepino ocasionada por Sphaerotheca fuliginea

Se pulverizaron hasta goteo brotes de pepino de la especie "serpiente china", cultivados en maceta, en estadio de hojas de germinación, con preparado acuoso de productos activos, que se elaboró a partir de una disolución madre constituida por un 10 % de producto activo, un 85 % de ciclohexanona, y un 5 % de agente emulsionante. 20 horas tras el secado de la capa de pulverizado se inocularon las plantas con una suspensión acuosa de esporas de mildú de pepino (Sphaerotheca fuliginea). A continuación se cultivaron las plantas en invernadero a temperaturas entre 20 y 24°C, y en un 60 a un 80 % de humedad relativa del aire durante 7 días. Después se determinó la medida del desarrollo de mildú visualmente en ataque en % de superficie de hojas de germinación.

Los valores fracción porcentual de superficies de hoja atacadas determinados visualmente se transformaron en grados de acción como % de control no tratado. Grado de acción 0 es el mismo ataque que en el control no tratado, grado de acción 100 es un 0 % de ataque. Los grados de acción a esperar para combinaciones de productos activos se determinaron según la fórmula de Colby citada anteriormente, y se compararon con los grados de acción observados.

Tabla 3

Producto activo	Concentración de producto activo en el caldo de pulverizado en ppm	Grado de acción en % de control no tratado
Control (no tratado)	(90 % de ataque)	0
Compuesto I = protioconazol	1	78
	0,25	56
Compuesto IV = metrafenona	0,06	0
	0,015	0

Tabla 4

Combinaciones según la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado *)
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 0,25 + 0,06 ppm de mezcla 4 : 1	78	56
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 1 + 0,06 ppm de mezcla 16 : 1	94	78
Compuesto I = protioconazol + compuesto IV Metrafenona 0,25 + 0,015 ppm de mezcla 16 : 1	78	56

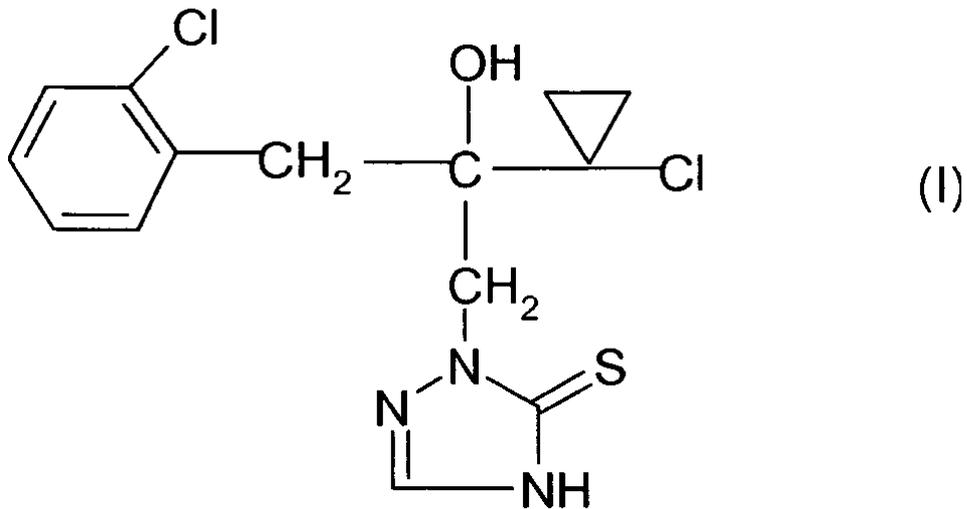
*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby

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

REIVINDICACIONES

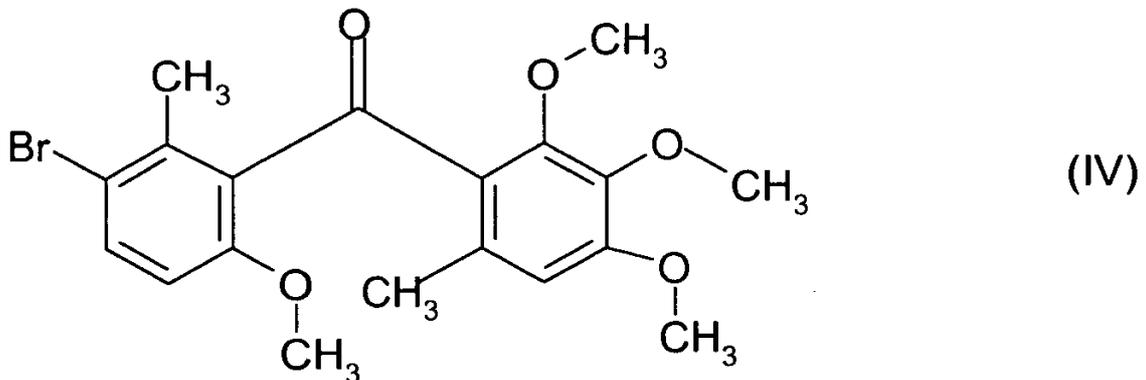
1.- Mezcla fungicida que contiene

- 5 (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazoles) de la fórmula I, o sus sales o aductos



(protioconazol)

(4) metrafenonas de la fórmula IV



10

en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

2.- Mezcla fungicida según la reivindicación 1, caracterizada porque la proporción ponderal de protioconazoles de la fórmula I respecto a metrafenona (IV) asciende a 20 : 1 a 1 : 20.

- 15 3.- Procedimiento para el combate de hongos nocivos, caracterizado porque se trata los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con la mezcla fungicida según la reivindicación 1.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se distribuye el compuesto de la fórmula I según la reivindicación 1 y metrafenona (IV) simultáneamente, y precisamente de manera conjunta o por separado, o sucesivamente.

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

6.- Agentes fungicidas que contienen la mezcla fungicida según la reivindicación 1, así como un soporte sólido o líquido.