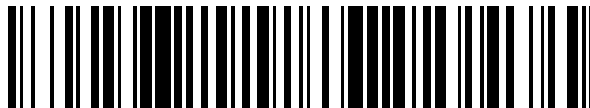


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 335**

51 Int. Cl.:

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2004 E 10163282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2229815**

54 Título: **Combinaciones sinérgicas de principios activos fungicidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2013

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
BCS-BPA-LP-PL Gebäude 6100 Alfred-Nobel-
Strasse 50
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE, DR.;;
DAHMEN, PETER, DR.;;
DUNKEL, RALF, DR.;;
ELBE, HANS-LUDWIG, DR.;;
SUTY-HEINZE, ANNE y
RIECK, HEIKO, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 424 335 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

Combinaciones sinérgicas de principios activos fungicidas

La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de principios activos que se componen por una parte de bixafeno y por otra parte de triazoles conocidos y son muy adecuados para combatir hongos fitopatógenos no

5

Ya se conoce que determinadas carboxamidas poseen propiedades fungicidas. De este modo se conocen, por ejemplo, *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida del documento DE-A 10215292, 3-(trifluorometil)-*N*-{3'-fluoro-4'-[(*E*)-(metoxiimino)metil]-1,1'-bifenil-2-il}-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida del documento WO 02/08197, así como *N*-(3',4'-dicloro-1,1'-bifenil-2-il)-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida del documento WO 00/14071. La actividad de estas sustancias es buena pero deja que desear a bajas cantidades de aplicación en muchos casos. Además ya se conoce que varios derivados de triazol, derivados de anilina, dicarboxamidas y otros heterociclos se pueden usar para combatir hongos (véanse los documentos EP-A 0040345, DE-A 2201063, DE-A 2324010, Pesticide Manual, 9ª edición (1991), páginas 249 y 827, EP-A 0382375 y EP-A 0515901). También el efecto de estas sustancias no es siempre suficiente a bajas cantidades de aplicación. Además ya se conoce que 1-(3,5-dimetil-isoxazol-4-sulfonil)-2-cloro-6,6-difluoro-[1,3,1-dioxolo-[4,5f]-bencimidazol posee propiedades fungicidas (véase el documento WO 97/06171). Además se conoce también que halogenopirimidinas sustituidas poseen propiedades fungicidas (véanse los documentos DE-A1-19646407, EP-B-712396). Además se conocen mezclas fungicidas basadas en un compuesto amida de fórmula I (A-CO-NR¹R²) y un derivado de azol (documento WO 99/31979). La definición de la fórmula I genérica (A-CONR¹R²) en el documento WO 99/31979 comprende un gran número de posibles compuestos. Solo en una de muchas definiciones posibles A es un resto pirazolilo. La definición de R² como resto bifenilo es igualmente solo una de muchas posibilidades descritas en el documento D1. La diferencia frente al documento D1 no se encuentra solo en las fuertes desviaciones estructurales del asociado de combinación (1-1) de acuerdo con la invención frente a los compuestos amida preferidos en el documento D1 sino también en desviaciones en la elección del asociado de combinación de triazol. El asociado de combinación de triazol reivindicado en la presente invención (3-15) protioconazol y (3-21) bitertanol no se dan a conocer en el documento D1. Finalmente el documento WO 03/070705 A1 da a conocer carboxamidas de fórmula I, entre otras la carboxamida *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (bixafeno). Se cita la posibilidad de mezcla de carboxamidas con otros fungicidas conocidos, pero no se dan a conocer combinaciones específicas de bixafeno y azoles.

10

15

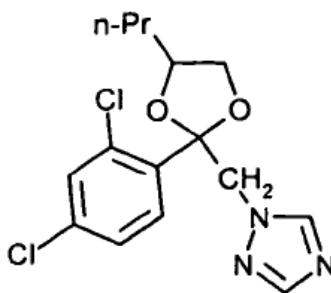
20

25

30

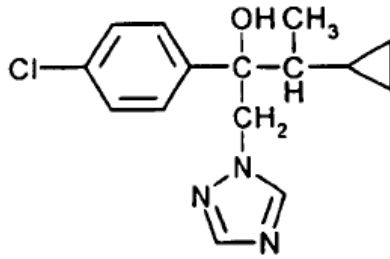
Se han encontrado ahora nuevas combinaciones de principios activos con muy buenas propiedades fungicidas, que contienen la carboxamida (1-1) *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (conocida del documento WO 03/070705) y al menos un principio activo, que se selecciona del grupo (3):

(3-3) propiconazol (conocido del documento DE-A 2551560) de fórmula

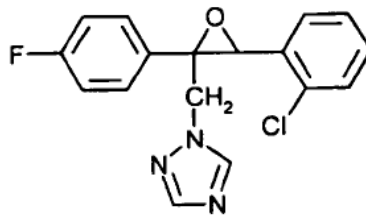


35

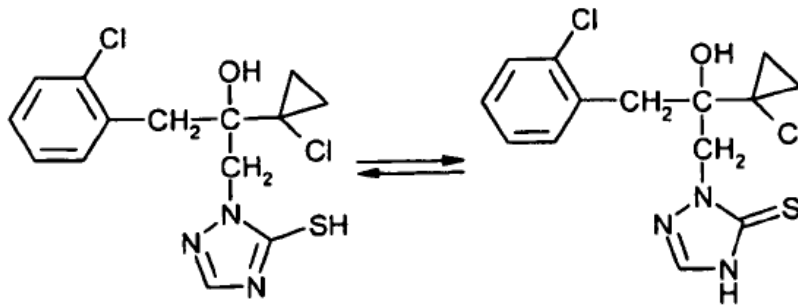
(3-6) ciproconazol (conocido del documento DE-A 3406993) de fórmula



(3-12) epoxiconazol (conocido del documento EP-A 0196038) de fórmula

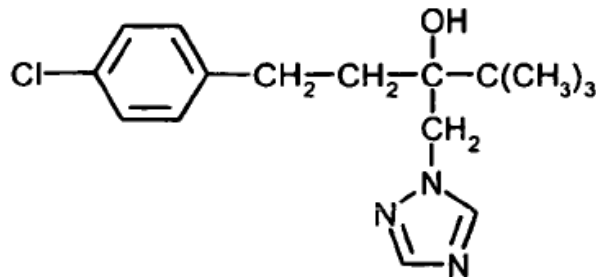


(3-15) protioconazol (conocido del documento WO 96/16048) de fórmula

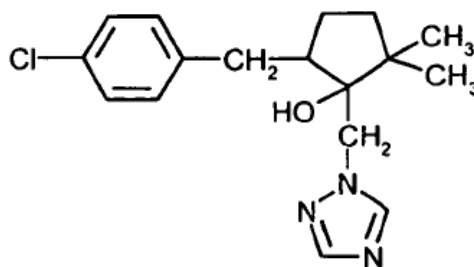


5

(3-17) tebuconazol (conocido del documento EP-A 0040345) de fórmula

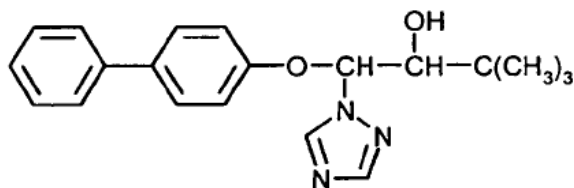


(3-19) metconazol (conocido del documento EP-A 0329397) de fórmula



10 y

(3-21) bitertanol (conocido del documento DE-A 2324010) de fórmula



Las combinaciones de principios activos B contienen además de la carboxamida (1-1) *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida también un triazol que se selecciona de la siguiente lista:

5

(3-3) propiconazol,

(3-6) ciproconazol,

(3-12) epoxiconazol,

(3-15) protioconazol,

10

(3-17) tebuconazol,

(3-19) metconazol y

(3-21) bitertanol.

Son de destacar las combinaciones de principios activos B indicadas en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2: combinaciones de principios activos B

Nº	Carboxamida de fórmula (I)	Azol de fórmula (III)
B-1	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-3) propiconazol
B-2	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-6) ciproconazol
B-3	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-15) protioconazol
B-4	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-17) tebuconazol
B-5	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-21) bitertanol
B-43	(1-1) <i>N</i> -(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-19) metconazol

15

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otros componentes de mezcla de efecto fungicida.

20

Si los principios activos en las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención están presentes en determinadas relaciones de peso, el efecto sinérgico se muestra con especial claridad. Sin embargo las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general las combinaciones de acuerdo con la invención contienen el principio activo *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida y un asociado de mezcla del grupo (3) en las relaciones de mezcla indicadas a modo de ejemplo en la tabla 21 siguiente.

25

Las relaciones de mezcla se basan en las relaciones en peso. La relación se tiene que entender como principio activo de fórmula (I) : asociado de mezcla.

Tabla 21: relaciones de mezcla

Asociado de mezcla	Relación de mezcla preferida	Relación de mezcla especialmente preferida
Grupo (3): triazol sin (3-15)	50 : 1 a 1 : 50	20 : 1 a 1 : 20
(3-15): protioconazol	50 : 1 a 1 : 50	10 : 1 a 1 : 20

5 La relación de mezcla se tiene que seleccionar en cada caso de modo que se obtenga una mezcla sinérgica. Las relaciones de mezcla entre la carboxamida (1-1) *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (bixafeno) y un asociado de mezcla del grupo (3) pueden variar también entre los compuestos individuales de un grupo.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención poseen muy buenas propiedades fungicidas y se pueden usar para combatir hongos fitopatógenos como plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, cigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos y similares.

10 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son muy especialmente adecuadas para combatir *Erysiphe graminis*, *Purenophora teres* y *Leptosphaeria nodorum*.

A modo de ejemplo, pero de forma no limitativa, son de mencionar algunos agentes patógenos de enfermedades fúngicas, que se encuentran en los términos citados anteriormente:

15 especies de *Pythium*, como por ejemplo *Pythium ultimum*; especies de *Phytophthora*, como por ejemplo *Phytophthora infestans*; especies de *Pseudoperonospora*, como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; especies de *Plasmopara*, como por ejemplo *Plasmopara viticola*; especies de *Bremia*, como por ejemplo *Bremia lactucae*; especies de *Peronospora*, como por ejemplo *Peronospora pisi* o *P.brassicae*; especies de *Erysiphe*, como por ejemplo *Erysiphe graminis*; especies de *Sphaerotheca*, como por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*; especies de *Podosphaera*, como por ejemplo *Podosphaera leucotricha*; especies de *Venturia*, como por ejemplo *Venturia inaequalis*; especies de *Pyrenophora*, como por ejemplo *Pyrenophora teres* o *P. graminea* (forma de conidios: *Drechslera*, *Syn: Helminthosporium*); especies de *Cochliobolus*, como por ejemplo *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, *Syn: Helminthosporium*); especies de *Uromyces*, como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*; especies de *Puccinia*, como por ejemplo *Puccinia recondita*; especies de *Sclerotinia*, como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*; especies de *Tilletia*, como por ejemplo *Tilletia caries*;

20 especies de *Ustilago*, como por ejemplo *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*; especies de *Pellicularia*, como por ejemplo *Pellicularia sasakii*; especies de *Pyricularia*, como por ejemplo *Pyricularia oryzae*; especies de *Fusarium*, como por ejemplo *Fusarium culmorum*; especies de *Botrytis*, como por ejemplo *Botrytis cinerea*; especies de *Septoria*, como por ejemplo *Septoria nodorum*; especies de *Leptosphaeria*, como por ejemplo *Leptosphaeria nodorum*; especies de *Cercospora*, como por ejemplo *Cercospora canescens*; especies de *Alternaria*, como por ejemplo *Alternaria brassicae*; especies de *Pseudocercospora*, como por ejemplo *Pseudocercospora herpetchoides*, especies de *Rhizoctonia*, como por ejemplo *Rhizoctonia solani*.

35 La buena tolerancia de las plantas a las combinaciones de principios activos en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades de plantas permite un tratamiento de plantas completas (partes aéreas de plantas y raíces), de plantas y semillas, y del suelo. Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar para la aplicación en hojas o también como agente desinfectante.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son adecuadas también para el aumento del rendimiento de cosecha. Estas son además de baja toxicidad y presentan una buena compatibilidad con plantas.

40 De acuerdo con la invención se pueden tratar todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entienden, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de variedades o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta deben entenderse todas las partes y órganos de la

45 planta aéreas y subterráneas, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen a las partes de planta también productos de cosecha así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo

esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante exposición a su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, y en material reproductivo, especialmente en semillas, además mediante envolturas de una o varias capas.

Como ya se ha citado anteriormente, pueden tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan tipos de plantas y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" se aclararon anteriormente.

De forma especialmente preferida, se tratan plantas de acuerdo con la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso.

Según el tipo de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento de acuerdo con la invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de plantas, mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia a la sequía o frente al contenido de agua o sales del suelo, mayor rendimiento de floración, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

Pertencen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas de acuerdo con la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a sequedad o frente al contenido de sal de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza así como plantas frutales (con los frutos manzana, peras, cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos por toxinas que se generan en las plantas, especialmente aquellas que son producidas en las plantas por el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan además especialmente la defensa elevada de las plantas frente a determinados principios activos, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas ("rasgos") pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan con las referencias comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicida, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las referencias comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfinotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicida (criadas convencionalmente con tolerancia a herbicida), se citan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se pueden transformar en función de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas en las formulaciones habituales, como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, productos en polvo, espumas, pastas, polvos solubles, gránulos, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en materiales de envoltura para semillas, así como formulaciones para nebulización en frío o en caliente de ULV.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos o de las combinaciones de principios activos con diluyentes, como disolventes líquidos en gases licuados bajo presión, y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, como agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes.

En el caso de uso de agua como diluyente se pueden usar por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafina, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Con diluyentes o vehículos en forma de gas licuados se entienden aquellos líquidos que se encuentran en forma de gas a temperatura normal y a presión normal, por ejemplo, gases propelentes para aerosol, como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

Se tienen en cuenta como vehículos sólidos: por ejemplo, sales de amonio y polvos de rocas naturales como caolín, arcilla, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticos como ácido silícico de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio. Como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo, agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como éster de ácido graso y polioxietileno, éteres de alcohol graso y polioxietileno, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión se tienen en cuenta: lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Se pueden usar en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalina y lecitina y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de metalftalocianina y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación para combatir parásitos animales como insectos y acáridos puede encontrarse en 0,0000001 hasta 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,00001 y 1 % en peso. La aplicación se lleva a cabo en una de las formas habituales ajustadas a las formas de aplicación.

Las formulaciones para combatir hongos fitopatógenos no deseados contienen en general entre el 0,01 y el 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,5 y el 90 %.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, como soluciones listas para uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos para pulverizar, polvos solubles, productos en polvo para espolvoreo y gránulos. La aplicación se lleva a cabo de forma habitual, por ejemplo, mediante vertido (brebajes), humectación con gotas, rociado, pulverización, esparcido, espolvoreo, espumación, pintado, extendido, desinfección en seco, desinfección en húmedo, desinfección en mojado, desinfección con lodo, incrustación y similares.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden presentarse en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclado con otros principios activos como insecticidas, atractores, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas,

sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas.

5 En el uso de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención como fungicidas se pueden variar las cantidades de aplicación según cada tipo de aplicación dentro de un amplio intervalo. En el tratamiento de partes de plantas se encuentran las cantidades de aplicación de la combinación de principios activos en general entre 0,1 y 10000 g/ha, preferiblemente entre 10 y 10.000 g/ha. En el tratamiento de semillas se encuentran las cantidades de aplicación de la combinación de principios activos en general entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferiblemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semilla. En el tratamiento del suelo se encuentran las cantidades de aplicación de la combinación de principios activos en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferiblemente entre 1 y 5.000 g/ha.

10 Las combinaciones de principios activos se pueden usar como tales, en forma de concentrados o formulaciones habituales generales como polvos, gránulos, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

15 Las formulaciones citadas se pueden preparar de forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionantes, dispersantes y/o aglutinantes o agentes de fijación, repelente de agua, dado el caso agentes de secado y estabilizadores frente a radiación UV y dado el caso colorantes y pigmentos así como otros coadyuvantes de procesamiento.

El buen efecto fungicida de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se evidencia en los siguientes ejemplos. Mientras que los principios activos individuales presentan en el efecto fungicida debilidades, las combinaciones muestran un efecto que supera una suma simple de efectos.

20 Siempre se presenta un efecto sinérgico en fungicidas si el efecto fungicida de las combinaciones de principios activos es mayor que la suma de efectos de los principios activos aplicados individualmente.

El efecto fungicida que se espera para una combinación dada de dos principios activos se puede calcular como sigue, según S.R. Colby ("Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15 (1967), 20-22):

si

25 Xsignifica el grado de efecto con uso del principio activo A en una cantidad de aplicación de \underline{m} g/ha,

Y significa el grado de efecto con uso del principio activo B en una cantidad de aplicación de \underline{n} g/ha, y

E significa el grado de efecto con uso de los principios activos A y B en cantidades de aplicación de \underline{m} y \underline{n} g/ha,

entonces:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

30 A este respecto se determina el grado de efecto en %. 0 % significa un grado de efecto que corresponde al del control, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

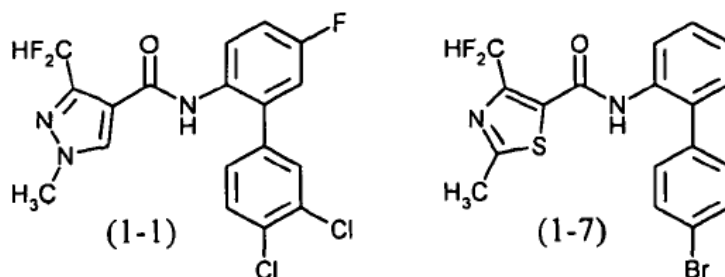
Si el efecto fungicida real es mayor que el calculado, entonces la combinación es sobreaditiva en cuanto a su efecto, es decir, presenta un efecto sinérgico. En este caso el grado de efecto realmente observado debe ser mayor que el valor calculado a partir de la fórmula indicada anteriormente para el grado de efecto (E) esperado.

35 La invención se aclara con los siguientes ejemplos. Sin embargo la invención no se ve limitada a los ejemplos.

Ejemplos de aplicación

En los ejemplos de aplicación indicados a continuación se ensayaron respectivamente mezclas de las siguientes carboxamidas de fórmula general (I) (grupo 1) con los asociados de mezcla indicados respectivamente (fórmulas estructurales, véase anteriormente).

40 Carboxamidas usadas de fórmula (I):



Ejemplo A (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Pyrenophora teres* (cebada) / curativo

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

5 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo o combinación de principios activos con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

10 Para comprobar la actividad curativa se pulverizan plantas jóvenes con una suspensión de conidios de *Pyrenophora teres*. Las plantas permanecen 48 horas a 20 °C y el 100 % de humedad relativa en una cabina de incubación. A continuación se pulverizan las plantas con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada.

Se colocan las plantas en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 80 %.

15 12 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla A

Ensayo de <i>Pyrenophora teres</i> (cebada) / curativo			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	25	43	
(2-2) Fluoxaestrobina	25	0	
(3-17) Tebuconazol	25	29	
(1-1) + (2-2) Fluoxaestrobina (1:1)	25 + 25	71	43
(1-1) + (3-17) Tebuconazol (1:1) (de acuerdo con la invención)	25 + 25	71	60
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

20

Ejemplo B (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Erysiphe* (cebada) / protector

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo o combinación de principios activos con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Para comprobar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización se espolvorean las plantas con esporas de *Erysiphe graminis f.sp.hordei*.

10 Se colocan las plantas en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 80 % para favorecer el desarrollo de pústulas de mildú.

6 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

15 De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla B

Ensayo de <i>Erysiphe</i> (cebada) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	12,5	0	
(2-4) Trifloxiestrobina	12,5	78	
(3-15) Protioconazol	12,5	67	
(1-1) + (2-4) Trifloxiestrobina (1:1)	12,5 + 12,5	94	78
(1-1) + (3-15) Protioconazol (1:1) (de acuerdo con la invención)	12,5 + 12,5	89	67
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo C (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Puccinia* (trigo) / curativo

20 Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

25 Para comprobar la actividad curativa se pulverizan plantas jóvenes con una suspensión de conidios de *Puccinia recondita*. Las plantas permanecen 48 horas a 20 °C y 100 % de humedad relativa en una cabina de incubación.

A continuación se pulverizan las plantas con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada.

Se colocan las plantas en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 80 % para favorecer el desarrollo de pústulas de podredumbre.

8 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

- 5 De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla C

Ensayo de <i>Puccinia</i> (trigo) / curativo			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	62,5	22	
(19-10) Espiroxamina	62,5	0	
(6-14)	62,5	44	
(6-11)	62,5	0	
(2-11) Picoxiestrobina	62,5	78	
(1-1) + (19-10) Espiroxamina (1:1)	62,5 + 62,5	100	22
(1-1) + (6-14) (1:1)	62,5 + 62,5	67	57
(1-1) + (6-11) (1:1)	62,5 + 62,5	44	22
(1-1) + (2-11) Picoxiestrobina (1:1)	62,5 + 62,5	89	83
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo D (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Gibberella zeae* (cebada) / curativo

- 10 Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

- 15 Para comprobar la actividad curativa se pulverizan plantas jóvenes con una suspensión de conidios de *Gibberella zeae*. Las plantas permanecen 24 horas a 20 °C y el 100 % de humedad relativa en una cabina de incubación. A continuación se pulverizan las plantas con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización las plantas permanecen en el invernadero en cajas de incubación translúcidas a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 100 %.

- 20 6 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

25

Tabla D

Ensayo de <i>Gibberella zae</i> (cebada) / curativo			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	62,5	40	
(2-12) Piraclostrobina	62,5	80	
(3-12) Epoxiconazol	62,5	0	
(1-1) + (2-12) Piraclostrobina (1:1)	62,5 + 62,5	90	88
(1-1) + (3-12) Epoxiconazol (1:1) (de acuerdo con la invención)	62,5 + 62,5	60	40
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo E (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Sphaerotheca fuliginea* (pepino) / protector

5 Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Para comprobar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización se inoculan las plantas con una suspensión de esporas acuosa de *Sphaerotheca fuliginea*.

15 Se colocan las plantas en un invernadero a aproximadamente 23 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 70 %.

7 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

20 De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla E

Ensayo de <i>Sphaerotheca fuliginea</i> (pepino) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**

ES 2 424 335 T3

(continuación)

(1-1)	4	30	
	2	36	
	1	16	
	0,5	0	
(1-7)	2	0	
	1	0	
	0,5	0	
(2-1) Azoxiestrobina	0,5	20	
(2-2) Fluoxaestrobina	1	0	
(2-4) Trifloxiestrobina	2	10	
(2-12) Piracloestrobina	2	0	
(3-15) Protiokonazol	1	43	
(3-17) Tebuconazol	1	10	
(3-21) Bitertanol	1	0	
(4-2) Tolilfluánida	20	0	
(6-6) Fenhexamida	20	0	
(6-14) Pentiopirad	4	0	
(7-1) Mancozeb	20	0	
(7-4) Propineb	20	11	
(9-3) Pirimetanilo	20	0	
(12-4) Iprodiona	20	0	
(19-2) Clorotalonilo	20	0	
(19-10) Espiroxamina	20	0	
(22-1)	2	11	
(22-2)	1	22	
(1-1) + (2-1) Azoxiestrobina (1:1)	0,5 + 0,5	87	20
(1-7) + (2-1) Azoxiestrobina (1:1)	0,5 + 0,5	63	20
(1-1) + (2-2) Fluoxaestrobina (1:1)	1 + 1	95	16
(1-7) + (2-2) Fluoxaestrobina (1:1)	1 + 1	92	0
(1-1) + (2-4) Trifloxiestrobina (1:1)	2 + 2	57	42
(1-7) + (2-4) Trifloxiestrobina (1:1)	2 + 2	93	10
(1-1) + (2-12) Piracloestrobina (1:1)	2 + 2	53	36

(continuación)

(1-1) + (3-15) Protioconazol (1:1) (de acuerdo con la invención)	1 + 1	70	52
(1-1) + (3-17) Tebuconazol (1:1) (de acuerdo con la invención)	1 + 1	90	24
(1-1) + (3-21) Bitertanol (1:1) (de acuerdo con la invención)	1 + 1	50	16
(1-1) + (4-2) Tolilfluanida (1:10)	2 + 20	98	36
(1-1) + (6-6) Fenhexamida (1:10)	2 + 20	85	36
(1-1) + (6-14) Pentiopirad (1:1)	4 + 4	82	30
(1-1) + (7-1) Mancozeb (1:10)	2 + 20	93	36
(1-1) + (7-4) Propineb (1:10)	2 + 20	65	43
(1-1) + (9-3) Pirimetanilo (1:10)	2 + 20	96	36
(1-1) + (12-4) Iprodiona (1:10)	2 + 20	74	36
(1-1) + (19-2) Clorotalonilo (1:10)	2 + 20	91	36
(1-1) + (19-10) Espiroxamina (1:10)	2 + 20	100	36
(1-1) + (22-1) (1:1)	2 + 2	67	43
(1-1) + (22-2) (1:1)	1 + 1	94	34
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo F (ejemplo comparativo)**Ensayo de *Alternaria solani* (tomate) / protector**

5 Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Para comprobar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización se inoculan las plantas con una suspensión de esporas acuosa de *Alternaria solani*.

15 Se colocan luego las plantas en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y el 100 % de humedad relativa.

3 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios

activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla F

Ensayo de <i>Alternaria solani</i> (tomate) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	1	61	
	0,5	42	
(1-7)	1	63	
	0,5	28	
(2-3)	0,5	22	
(3-3) Propiconazol	0,5	3	
(5-3) Bentiavalicarb	1	5	
(8-4) Metalaxilo-M	0,5	7	
(8-5) Benalaxilo-M	0,5	14	
(1-7) + (2-3) (1:1)	0,5 + 0,5	67	44
(1-7) + (3-3) Propiconazol (1:1)	0,5 + 0,5	56	30
(1:1) + (5-3) Bentiavalicarb (1:1)	1 + 1	77	63
(1:1) + (8-4) Metalaxilo-M (1:1)	0,5 + 0,5	62	46
(1:1) + (8-5) Enafaxilo-M (1:1)	0,5 + 0,5	67	50
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo G (ejemplo comparativo)

5 **Ensayo de *Phytophthora infestans* (tomate) / protector**

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

15 Para comprobar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización se inoculan las plantas con una suspensión de esporas acuosa de *Phytophthora infestans*. Se colocan luego las plantas en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y el 100 % de humedad relativa.

3 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla G

Ensayo de <i>Phytophthora infestans</i> (tomate) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	10	0	
	5	0	
	1	0	
	0,5	0	
(4-2) Tolilfluánida	10	0	
(5-1) Iprovalicarb	10	64	
	5	61	
(5-3) Bentiavalicarb	0,5	56	
(19-13) Fenamidona	0,5	41	
(1-1) + (4-2) Tolilfluánida (1:10)	1 + 10	51	0
(1-1) + (5-1) Iprovalicarb (1:1)	10 + 10	88	64
	5 + 5	77	61
(1-1) + (5-3) Bentiavalicarb (1:1)	0,5 + 0,5	73	56
(1-1) + (19-13) Fenamidona (1:1)	0,5 + 0,5	51	41
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

5 Ejemplo H (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Botrytis cinerea* (haba) / protector

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

- 15 Para comprobar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada. Tras secado de la capa de pulverización se disponen en cada hoja 2 pequeñas piezas de ágar para crecimiento de *Botrytis cinerea*. Las plantas inoculadas se disponen en una cámara oscurecida a aproximadamente 20 °C y el 100 % de humedad relativa.

2 días después de la inoculación se evalúa el tamaño de las manchas de infestación sobre las hojas. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de

efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla H

Ensayo de <i>Botrytis cinerea</i> (haba) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	5	54	
(9-3) Pirimetanilo	5	4	
(12-4) Iprodiona	5	13	
(1-1) + (9-3) Pirimetanilo (1:1)	5 + 5	92	56
(1-1) + (12-4) Iprodiona (1:1)	5 + 5	100	60
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

5

Ejemplo I (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Alternaria mali* (in vitro) / placas de microtítulos

El microensayo se lleva a cabo en placas de microtítulos con caldo de patata-dextrosa (PDB) como medio de ensayo líquido. La evaluación de los principios activos se realiza como a.i. técnico disuelto en acetona.

10 Para la inoculación se usa una suspensión de esporas de *Alternaria mali*. Después de 5 días de incubación en oscuridad y con agitación (10 Hz) se determina la transmisión de luz en cada cavidad rellena de las placas de microtítulos con ayuda de un espectrofotómetro.

A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al crecimiento en los controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa crecimiento fúngico alguno.

15 De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla I

Ensayo de <i>Alternaria mali</i> (in vitro) / placas de microtítulos			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en ppm	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	0,03	51	
	0,003	25	
(10-3) Carbendazim	0,03	15	
(19-3) Fenamidona	0,003	2	
(20-1) Pencicurón	0,003	11	
(1-1) + (10-3) Carbendazim (1:1)	0,03 + 0,03	79	59

(continuación)

(1:1) + (19-3) Fenamidona (1:)	0,003 + 0,003	35	27
(1:1) + (20-1) Pencicurón (1:1)	0,003 + 0,003	67	33
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo J (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Rhizoctonia solani* (in vitro) / placas de microtítulos

- 5 El microensayo se lleva a cabo en placas de microtítulos con caldo de patata-dextrosa (PDB) como medio de ensayo líquido. La evaluación de los principios activos se realiza como a.i. técnico disuelto en acetona.

Para la inoculación se usa una suspensión de micelas de *Rhizoctonia solani*. Después de 5 días de incubación en oscuridad y con agitación (10 Hz) se determina la transmisión de luz en cada cavidad rellena de las placas de microtítulos con ayuda de un espectrofotómetro.

- 10 A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al crecimiento en los controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa crecimiento fúngico alguno.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla J

Ensayo de <i>Rhizoctonia solani</i> (in vitro) / placas de microtítulos			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en ppm	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	0,3	80	
	0,1	40	
(17-1) Fosetilo-Al	0,3	24	
(11-2) Propamocarb	0,1	25	
(1-1) + (17-1) Fosetilo-Al (1:1)	0,3 + 0,3	98	85
(1-1) + (11-2) Propamocarb (1:1)	0,1 + 0,1	88	55
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

15

Ejemplo K (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Septoria tritici* (in vitro) / placas de microtítulos

El microensayo se lleva a cabo en placas de microtítulos con caldo de patata-dextrosa (PDB) como medio de ensayo líquido. La evaluación de los principios activos se realiza como a.i. técnico disuelto en acetona.

- 20 Para la inoculación se usa una suspensión de esporas de *Septoria tritici*. Después de 7 días de incubación en oscuridad y con agitación (10 Hz) se determina la transmisión de luz en cada cavidad rellena de las placas de microtítulos con ayuda de un espectrofotómetro.

A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al crecimiento en los controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa crecimiento fúngico alguno.

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

5

Tabla K

Ensayo de <i>Septoria tritici</i> (in vitro) / placas de microtítulos			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en ppm	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	0,01	15	
(14-3) Triazóxido	0,01	29	
(1:1) + (14-3) Triazóxido (1:1)	0,01 + 0,01	69	40
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo L (ejemplo comparativo)

Ensayo de *Sphaerotheca fuliginea* (pepinillo) / protector

10

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se homogeniza la sustancia que se va a ensayar en una mezcla de acetona/Tween/agua. Se diluye la suspensión con agua a la concentración deseada.

Se siembran plantas de pepinillo (*Vert petit* de la variedad Paris) en tiestos sobre sustrato de turba/tierra puzolánica 50/50 y se crían a 20 °C/23 °C. En el estadio de 2 hojas se pulverizan las plantas con el preparado de principio activo en la cantidad de aplicación dada.

15

Para comprobar la actividad protectora se pulverizan las plantas después de 24 h con una suspensión de esporas acuosa de *Sphaerotheca fuliginea* (100000 esporas/ml). Las plantas se mantienen a continuación a 20 °C/25 °C y el 60/70 % de humedad relativa.

21 días después de la inoculación se realiza la evaluación. A este respecto 0 % significa un grado de efecto correspondiente al de los respectivos controles, mientras que un grado de efecto del 100 % significa que no se observa infestación alguna.

20

De la tabla siguiente se evidencia inequívocamente que el efecto encontrado de la combinación de principios activos es mayor que el calculado, es decir, que presenta un efecto sinérgico.

Tabla L

Ensayo de <i>Sphaerotheca fuliginea</i> (pepinillo) / protector			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en ppm	Grado de efecto en %	
		Enc.*	Calc.**
(1-1)	8	60	
(6-2) Boscalida	8	50	
(1:1) + (6-2) Boscalida (1:1)	8 + 8	98	80
* Enc. = efecto encontrado			
** Calc. = efecto calculado según la fórmula de Colby			

REIVINDICACIONES

1. Combinaciones sinérgicas de principios activos fungicidas que contienen carboxamida (1-1) *N*-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (grupo 1) y al menos triazol, seleccionados del grupo constituido por
- 5 (3-3) propiconazol,
(3-6) ciproconazol,
(3-12) epoxiconazol,
(3-15) protioconazol,
(3-17) tebuconazol,
10 (3-19) metconazol y
(3-21) bitertanol.
2. Uso de combinaciones de principios activos según la reivindicación 1 para combatir hongos fitopatógenos no deseados.
- 15
3. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos no deseados, caracterizado porque se aplican combinaciones de principios activos según la reivindicación 1 sobre los hongos fitopatógenos no deseados y/o su hábitat.
- 20
4. Procedimiento para la preparación de agentes fungicidas, caracterizado porque se mezclan combinaciones de principios activos según la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.