

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 807**

51 Int. Cl.:

A01N 37/22 (2006.01)
A01N 43/08 (2006.01)
A01N 43/10 (2006.01)
A01N 43/32 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01N 43/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2004 E 11156730 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2356905**

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

30 Prioridad:

23.10.2003 DE 10349501

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

20.01.2016

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 556 807 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 están compuestas de carboxamidas conocidas por un lado y otros principios activos fungicidas conocidos por otro lado y son muy adecuadas para la lucha contra hongos fitopatógenos indeseados.

Se sabe ya que determinadas carboxamidas tienen propiedades fungicidas: por ejemplo *N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida del documento WO 03/010149 y 3-(trifluorometil)-*N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida del DE-A 103 03 589. La actividad de estas sustancias es buena, sin embargo deja que desear en cantidades de aplicación bajas en muchos casos. Además se sabe ya que numerosos derivados de triazol, derivados de anilina, dicarboximidas y otros heterociclos pueden usarse para la lucha contra hongos (véanse los documentos EP-A 0 040 345, DE-A 22 01 063, DE-A 23 24 010, Pesticide Manual, 9ª edición (1991), páginas 249 y 827, EP-A 0 382 375 y EP-A 0 515 901). Tampoco la acción de estas sustancias es siempre suficiente, sin embargo, en cantidades de aplicación bajas. Además se sabe ya que 1-(3,5-dimetil-isoxazol-4-sulfonil)-2-cloro-6,6-difluoro-[1,3]-dioxolo-[4,5f]-bencimidazol tiene propiedades fungicidas (véase el documento WO 97/06171). Finalmente se sabe también que las halopirimidinas sustituidas tienen propiedades fungicidas (véanse los documentos DE-A1-196 46 407, EP-B-712 396).

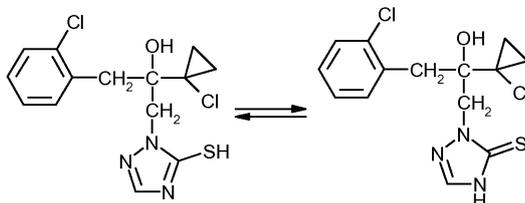
El documento EP-A 0824099 describe derivados de carboxanilida y su uso como fungicida.

El documento WO 2004/005242 describe fenilbenzamidas y su uso como fungicida.

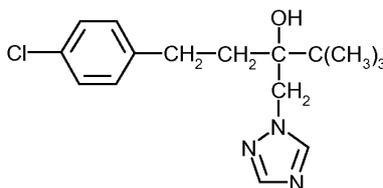
Además se sabe que combinaciones de principios activos de carboxamida y otros fungicidas pueden tener propiedades sinérgicas (véase los documentos JP-A 2001 072507, JP-A 2001 072510, WO 2002/38542, WO 2003/010149).

Ahora se encontraron nuevas combinaciones de principios activos con propiedades fungicidas muy buenas, que contienen

(1-2) *N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (conocida por el documento WO 03/010149) y (3-15) protioconazoles (conocidos por el documento WO 96/16048) de fórmula



o (3-17) tebuconazoles (conocidos por el documento EP-A 0 040 345) de fórmula



Se destacan las combinaciones de principios activos B mencionadas en la siguiente tabla 2:

Tabla 2: Combinaciones de principios activos B

N.º	Carboxamida de fórmula (I)	Triazol de fórmula (III)
B-3	(1-2) <i>N</i> -[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-15) protioconazoles
B-4	(1-2) <i>N</i> -[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxamida	(3-17) tebuconazoles

Las proporciones de mezcla se basan en proporciones en peso. La proporción ha de entenderse como principio

activo de fórmula (I) : componente de mezcla.

Tabla 22: Proporciones de mezcla

Componente de mezcla	Proporción de mezcla preferente	Proporción de mezcla especialmente preferente
Grupo (3): triazoles sin (3-15)	de 50 : 1 a 1 : 50	de 20 : 1 a 1 : 20
(3-15): protioconazoles	de 50 : 1 a 1 : 50	de 10 : 1 a 1 : 20

5 La proporción de mezcla puede seleccionarse en cada caso de modo que se obtiene una mezcla sinérgica. Las proporciones de mezcla entre el compuesto de fórmula (I) y un compuesto de uno de los grupos (3) puede variar también entre los compuestos individuales de un grupo.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención tienen propiedades fungicidas muy buenas y pueden usarse para la lucha contra hongos fitopatógenos, tales como plasmidioformicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos etc.

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

A modo de ejemplo, pero no de manera limitada, se mencionan algunos agentes patógenos de enfermedades fúngicas, que se encuentran en los términos genéricos mencionados anteriormente:

15 especies *Pythium*, tales como por ejemplo *Pythium ultimum*; especies *Phytophthora*, tales como por ejemplo *Phytophthora infestans*; especies *Pseudoperonospora*, tales como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; especies *Plasmopara*, tales como por ejemplo *Plasmopara viticola*; especies *Bremia*, tales como por ejemplo *Bremia lactucae*; especies *Peronospora*, tales como por ejemplo *Peronospora pisi* o *P. brassicae*; especies *Erysiphe*, tales como por ejemplo *Erysiphe graminis*; especies *Sphaerotheca*, tales como por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*; especies *Podosphaera*, tales como por ejemplo *Podosphaera leucotricha*; especies *Venturia*, tales como por ejemplo *Venturia inaequalis*; especies *Pyrenophora*, tales como por ejemplo *Pyrenophora teres* o *P. graminia* (forma conidia: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*); especies *Cochliobolus*, tales como por ejemplo *Cochliobolus sativus* (forma conidia: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*); especies *Uromyces*, tales como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*; especies *Puccinia*, tales como por ejemplo *Puccinia recondita*; especies *Sclerotinia*, tales como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*; especies *Tilletia*, tales como por ejemplo *Tilletia caries*; especies *Ustilago*, tales como por ejemplo *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*; especies *Pellicularia*, tales como por ejemplo *Pellicularia sasakii*; especies *Pyricularia*, tales como por ejemplo *Pyricularia oryzae*; especies *Fusarium*, tales como por ejemplo *Fusarium culmorum*; especies *Botrytis*, tales como por ejemplo *Botrytis cinerea*; especies *Septoria*, tales como por ejemplo *Septoria nodorum*; especies *Leptosphaeria*, tales como por ejemplo *Leptosphaeria nodorum*; especies *Cercospora*, tales como por ejemplo *Cercospora canescens*; especies *Alternaria*, tales como por ejemplo *Alternaria brassicae*; especies *Pseudocercospora*, tales como por ejemplo *Pseudocercospora herpotrichoides*, especies *Rhizoctonia*, tales como por ejemplo *Rhizoctonia solani*.

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

La buena compatibilidad con plantas de los principios activos que pueden usarse en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades de plantas permite un tratamiento de semillas. Los principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse por consiguiente como agente desinfectante.

40 Una gran parte del daño originado por hongos fitopatógenos en plantas de cultivo se produce ya mediante la infestación de la semilla durante el almacenamiento y tras la introducción de la semilla en el suelo así como durante e inmediatamente después de la germinación de las plantas. Esta fase es especialmente crítica, dado que las raíces y los brotes de las plantas en crecimiento son especialmente sensibles y ya un pequeño daño puede conducir a la muerte de toda la planta. Por tanto existe especialmente un gran interés en proteger la semilla y la planta germinada mediante el uso de productos adecuados.

45 La lucha contra hongos fitopatógenos, que dañan plantas tras la emergencia, se realiza en primer lugar mediante el tratamiento del suelo y de las partes de las plantas aéreas con agentes fitosanitarios. Debido a la duda con respecto a una posible influencia de los agentes fitosanitarios sobre el medioambiente y la salud de seres humanos y animales existen para reducir la cantidad de principios activos esparcidos.

La lucha contra hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de la semilla de plantas se conoce desde hace tiempo y es objeto de mejoras constantes. No obstante resultan con el tratamiento de semillas una serie de problemas que no siempre pueden resolverse de manera satisfactoria. De ese modo es deseable desarrollar procedimientos para la protección de la semilla y de la planta germinante, lo que hace redundante o al menos reduce claramente la aplicación adicional de agentes fitosanitarios tras la siembra o tras la emergencia de las plantas. Es deseable además optimizar la cantidad del principio activo usado en el sentido de que se proteja la semilla y la planta germinante frente a la infestación de hongos fitopatógenos de la mejor manera posible, sin embargo sin dañar a la propia planta mediante el principio activo usado. En particular, los procedimientos para el tratamiento de semillas deben incluir también las propiedades fungicidas intrínsecas de las plantas transgénicas, para conseguir una protección óptima de la semilla y también de la planta germinante con un coste mínimo de agentes fitosanitarios.

Por tanto, la presente invención se refiere en particular también a un procedimiento para la protección de las semillas y de las plantas germinantes frente a la infestación de hongos fitopatógenos, tratándose la semilla con un agente de acuerdo con la invención.

La invención se refiere igualmente al uso de los agentes de acuerdo con la invención para el tratamiento de semillas para la protección de la semilla y de la planta germinante frente a hongos fitopatógenos.

Además, la invención se refiere a semillas que se trataron con un agente de acuerdo con la invención para la protección frente a hongos fitopatógenos.

Una de las ventajas de la presente invención es que debido a las propiedades sistémicas especiales de los agentes de acuerdo con la invención, el tratamiento de la semilla con estos agentes no solo protege la propia semilla frente a los hongos fitopatógenos, sino también las plantas que nacen de la misma tras la emergencia. De esta manera puede suprimirse el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

De la misma manera ha de observarse como ventajoso que puedan usarse las mezclas de acuerdo con la invención en particular también en el caso de semillas transgénicas.

Los agentes de acuerdo con la invención son adecuados para la protección de semillas de cualquier tipo de planta que se use en la agricultura, en el invernadero, en los bosques o en la horticultura. A este respecto se trata en particular de semillas de cereales (como trigo, cebada, centeno, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, judía, café, remolacha (por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuete, hortalizas (como tomate, pepino, cebolla y lechuga), césped y plantas ornamentales. Tiene significado especial el tratamiento de la semilla de cereales (como trigo, cebada, centeno y avena), maíz y arroz.

En el contexto de la presente invención se aplica sobre la semilla el agente de acuerdo con la invención solo o en una formulación adecuada. Preferentemente se trata la semilla en un estado en el que es estable de modo que no se produzca ningún daño durante el tratamiento. En general puede realizarse el tratamiento de la semilla en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Habitualmente se usa la semilla que se separó de la planta y se liberó de tubérculos, cáscaras, tallos, envolturas, lana o carne de fruta. Así pueden usarse semillas, por ejemplo, que se cultivaron, se purificaron y se secaron hasta obtener un contenido de humedad inferior al 15 % en peso. Como alternativa pueden usarse también semillas que tras el secado se trataron, por ejemplo, con agua y entonces se secaron de nuevo.

En general, durante el tratamiento de la semilla debe prestarse atención a que la cantidad del agente de acuerdo con la invención y/u otros aditivos aplicados sobre la semilla se seleccione de modo que la germinación de la semilla no se vea afectada o no se dañe la planta que nace de la misma. Esto debe tenerse en cuenta sobre todo con principios activos que pueden mostrar efectos fitotóxicos en cantidades de aplicación determinadas.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden aplicarse directamente, o sea sin contener otros componentes y sin que se hayan diluido. Por regla general se prefiere aplicar los agentes en forma de una formulación adecuada sobre la semilla. Las formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de semillas se conocen por el experto y se describen por ejemplo en los siguientes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son adecuadas también para aumentar el rendimiento de la cosecha. Además son menos tóxicas y presentan una buena compatibilidad con las plantas.

De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de las plantas. Por plantas se entiende a este respecto todas las plantas y poblaciones de las plantas, tales como plantas de cultivo o plantas silvestres deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo que están presentes de manera 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, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que no pueden protegerse o que pueden protegerse mediante la ley de protección de variedades. Por partes de las plantas debe entenderse todas las partes aéreas y subterráneas y órganos de las plantas, tales como brote, hoja, flor y raíz, mencionándose a modo de ejemplo las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y

rizomas. A las partes de las plantas pertenece también el material de cosecha así como material de proliferación vegetativo y generativo, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

5 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de las plantas con los principios activos se realiza directamente o mediante la acción sobre su entorno, hábitat o lugar de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, rociado, vaporización, pulverizado, espolvoreado, extensión y en el caso de material de proliferación, en particular en el caso de semillas, además mediante envolturas de una capa o de múltiples capas.

10 Tal como se mencionó ya anteriormente, pueden tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan las clases de plantas y tipos de plantas que están presentes de manera natural u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tales como hibridación o fusión de protoplastos así como su partes. En otra forma de realización preferente se tratan plantas y tipos de plantas transgénicas, que se obtuvieron mediante procedimientos de tecnología genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (microorganismos modificados genéticamente) y sus partes. El término "partes" o "partes de las plantas" o "partes de plantas" se explicó anteriormente.

15 De manera especialmente preferente se tratan de acuerdo con la invención plantas de los tipos de plantas habituales en el comercio o que se encuentran en uso respectivamente.

20 Según las clases de plantas o los tipos de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, nutrición) pueden producirse también mediante el tratamiento de acuerdo con la invención efectos ("sinérgicos") súper-aditivos. Así son posibles por ejemplo bajas cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un aumento de la acción de las sustancias y agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención, crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o la salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha, que superan los efectos que han de esperarse en realidad.

25 A las plantas o tipos de plantas (obtenidas por tecnología genética) transgénicas que han de tratarse de acuerdo con la invención preferentes pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación por tecnología genética de material genético que confiere a estas plantas propiedades ("rasgos") valiosas especialmente ventajosas. Ciertos ejemplos de tales propiedades son crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o la salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha. Otros ejemplos y ejemplos especialmente destacados de tales propiedades son una elevada defensa de las plantas frente a las plagas microbianas y animales, tales como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una tolerancia elevada de las plantas frente a principios activos herbicidas determinados. Como ejemplos de las plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, así como plantas de fruta (con las frutas manzana, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas frente a insectos mediante toxinas que se producen en las plantas, en particular aquéllas que se generan mediante 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 las plantas (en lo sucesivo "plantas Bt"). Además como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosatos o fosfotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que confieren respectivamente las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden existir en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón, las variedades de soja y las variedades de patata que se venden bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotr® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón y las variedades de soja, que se venden bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosatos, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas de manera convencional para la tolerancia a herbicidas) también se mencionan las variedades que se comercializan bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Naturalmente, estas afirmaciones también valen para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o venideras en el mercado en un futuro con estas propiedades o propiedades ("rasgos") genéticas desarrolladas en un futuro.

60 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden convertirse, dependiendo de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, productos de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, productos granulados, aerosoles,

concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales y sintéticas impregnadas de principios activos así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en masas de envoltura para semilla, así como formulaciones de niebla caliente y fría ULV.

5 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos o de las combinaciones de principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el uso de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes que producen espuma.

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

15 Con vehículos o diluyentes gaseosos licuados se quiere decir aquéllos líquidos que a temperatura normal y bajo presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impulsores de aerosol, tales como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

20 Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo sales de amonio y polvos de rocas naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales fraccionadas o rotas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como productos granulados sintéticos a partir de polvos inorgánicos y orgánicos así como productos granulados a partir de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o que producen espuma se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes aniónicos y no ionógenos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas. Como dispersantes se tienen en cuenta: por ejemplo lejías sulfíticas residuales-lignina y metilcelulosa.

30 Pueden usarse en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros en forma de látex, granos o en polvo sintéticos y naturales, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

35 Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrociano y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

40 El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones habituales en el comercio puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación para combatir plagas animales tales como insectos y acáridos puede encontrarse desde el 0,0000001 % hasta el 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,0001 % y el 1 % en peso. La aplicación se realiza de una manera habitual ajustada a las formas de aplicación.

Las formulaciones para la lucha contra hongos fitopatógenos indeseados contienen en general entre el 0,1 % en peso y el 95 % en peso de principios activos, preferentemente entre el 0,5 % y el 90 %.

45 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, como soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos de pulverización, polvos solubles, productos en polvo y productos granulados listos para su uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo mediante vertido (empapado), riego por goteo, rociado, pulverización, esparcido, espolvoreado, expansión, recubrimiento, extensión, desinfección por vía seca, desinfección con humedad, desinfección en húmedo, desinfección en suspensión, incrustación etc.

50 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden encontrarse en formulaciones habituales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con otros principios activos, tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas.

55 En caso del uso de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden variarse las cantidades de aplicación según cada tipo de aplicación dentro de un intervalo más grande. En el tratamiento de partes de plantas, las cantidades de aplicación de combinación de principios activos se encuentran en general entre 0,1 g/ha y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha. En el tratamiento de las semillas, las cantidades de

aplicación de combinación de principios activos se encuentran en general entre 0,001 g y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semilla. En el tratamiento del suelo, las cantidades de aplicación de combinación principios activos se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g/ha.

- 5 Las combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de concentrados o generalmente formulaciones habituales tales como polvos, productos granulados, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o agente de fijación, repelente al agua, eventualmente secantes y estabilizadores UV y eventualmente colorantes y pigmentos así como otros coadyuvantes de procesamiento.

10 La buena acción fungicida de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se deduce de los siguientes ejemplos. Mientras que los principios activos individuales presentan debilidades en la acción fungicida, las combinaciones muestran una acción que supera una suma de acción simple.

15 Entonces existe siempre un efecto sinérgico en caso de fungicidas, cuando la acción fungicida de las combinaciones de principios activos es mayor que la suma de las acciones de los principios activos aplicados individualmente.

La acción fungicida que ha de esperarse de una combinación dada de dos principios activos puede calcularse según S.R. Colby ("Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 1967, 15, 20-22) tal como sigue:

cuando

- 20 X significa el *grado de acción* con el uso del principio activo A en una cantidad de aplicación de \underline{m} g/ha,
 Y significa el *grado de acción* con el uso del principio activo B en una cantidad de aplicación de \underline{n} g/ha y
 E significa el *grado de acción* con el uso de los principios activos A y B en cantidades de aplicación de \underline{m} y \underline{n} g/ha,

entonces es

25
$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

A este respecto se determina el grado de acción en %. El 0 % significa un grado de acción que corresponde a aquel del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna infestación.

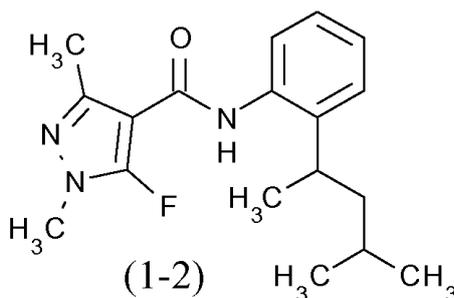
30 Si la acción fungicida real es mayor que la calculada, entonces la combinación es súper-aditiva en su acción, es decir existe un efecto sinérgico. En este caso, el grado de acción observado en realidad debe ser mayor que el valor calculado a partir de la fórmula indicada anteriormente para el grado de acción (E) esperado.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. La invención no está limitada, sin embargo, a los ejemplos.

Ejemplos de aplicación

35 En los ejemplos de aplicación expuestos a continuación se sometieron a prueba respectivamente mezclas de las siguientes carboxamidas de fórmula general (I) (grupo 1) con los componentes de mezcla indicados respectivamente (véase anteriormente fórmulas estructurales).

Las carboxamidas usadas de fórmula (I):



Ejemplo A

Prueba de *Erysiphe* (cebada) / curativa

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

5 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo o combinación de principios activos con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 Para someter a prueba la actividad curativa se espolvorean las plantas jóvenes con esporas de *Erysiphe graminis* f.sp. *hordei*. 48 horas tras la inoculación se rocían las plantas con la preparación de principios activos en la cantidad de aplicación indicada.

Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad del aire relativa de aproximadamente el 80 %, para favorecer el desarrollo de pústulas de oídio.

15 La evaluación se realiza 6 días tras la inoculación. A este respecto significa el 0 % un grado de acción que corresponde al del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna infestación.

De la siguiente tabla se deduce de manera unívoca que la acción encontrada de la combinación de principios activos de acuerdo con la invención es mayor que la calculada, es decir que existe un efecto sinérgico.

Tabla A

Prueba de <i>Erysiphe</i> (cebada) / curativa			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de acción en %	
		hall.*	calc.**
(1-2)	25	0	
(3-15) protioconazoles	25	22	
(1-2) + (3-15) protioconazoles (1:1)	25 + 25	67	22
* hall.= acción hallada ** calc. = acción calculada según la fórmula Colby			

20 Ejemplo B

Prueba de *Pyrenophora teres* (cebada) / curativa

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida
 Emulsionante : 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

25 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo o combinación de principios activos con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30 Para someter a prueba la actividad curativa se rocían plantas jóvenes con una suspensión de conidia de *Pyrenophora teres*. Las plantas permanecen durante 48 horas a 20 °C y el 100 % de humedad del aire relativa en una cabina de incubación. A continuación se rocían las plantas con la preparación de principios activos en la cantidad de aplicación indicada.

Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad del aire relativa de aproximadamente el 80 %.

La evaluación se realiza 12 días tras la inoculación. A este respecto significa el 0 % un grado de acción que corresponde al del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna

infestación.

De la siguiente tabla se deduce de manera unívoca que la acción encontrada de la combinación de principios activos de acuerdo con la invención es mayor que la calculada, es decir que existe un efecto sinérgico.

Tabla B

Prueba de <i>Pyrenophora teres</i> (cebada) / curativa			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de acción en %	
		hall.*	calc.**
(1-2)	62,5	71	
	25	29	
(3-17) tebuconazoles	25	29	
(1-2) + (3-17) tebuconazoles (1:1)	25 + 25	57	50
* hall.= acción hallada			
** calc. = acción calculada según la fórmula Colby			

5 Ejemplo G

Prueba de *Sphaerotheca fuliginea* (pepino) / protectora

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
 24,5 partes en peso de dimetilacetamida
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquil-aril-poliglicol éter

10 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 Para someter a prueba la actividad protectora se rocían plantas jóvenes con la preparación de principios activos en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del revestimiento de pulverización se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se colocan entonces a aproximadamente 23 °C y una humedad del aire relativa de aproximadamente el 70 % en el invernadero.

La evaluación se realiza 7 días tras la inoculación. A este respecto significa el 0 % un grado de acción que corresponde al del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa ninguna infestación.

20 De la siguiente tabla se deduce de manera unívoca que la acción encontrada de la combinación de principios activos de acuerdo con la invención es mayor que la calculada, es decir que existe un efecto sinérgico.

Tabla G

Prueba de <i>Sphaerotheca fuliginea</i> (pepino) / protectora			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de acción en %	
		hall. *	calc. *
(1-2)	4	20	
	2	30	
	1	18	
	0,5	0	
(3-15) protioconazoles	1	43	

(continuación)

Prueba de <i>Sphaerotheca fuliginea</i> (pepino) / protectora			
Principios activos	Cantidad de aplicación de principio activo en g/ha	Grado de acción en %	
		hall. *	calc. *
(3-17) tebuconazoles	2	10	
(1-2) + (3-15) protioconazoles (1:1)	1 + 1	90	53
(1-2) + (3-17) tebuconazoles (1:1)	2 + 2	80	37
* hall. = acción hallada ** calc. = acción calculada según la fórmula Colby			

REIVINDICACIONES

1. Combinaciones de principios activos fungicidas sinérgicas que contienen la carboxamida (1-2) *N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida (grupo 1) y al menos un principio activo del grupo (3), seleccionándose los principios activos de la siguiente lista:

- 5 (3-15) protioconazoles
 (3-17) tebuconazoles,

caracterizadas porque el principio activo de fórmula (1-2) se encuentra con respecto a los principios activos (3-15) o (3-17) en la siguiente proporción de mezcla expresada en proporciones en peso: 50:1 a 1:50.

10 2. Uso de combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 para la lucha contra hongos fitopatógenos indeseados.

3. Uso de combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de semillas.

4. Uso de combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de plantas transgénicas.

15 5. Uso de combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de semillas de plantas transgénicas.

6. Procedimiento para la lucha contra hongos fitopatógenos indeseados, **caracterizado porque** se aplican combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 sobre los hongos fitopatógenos indeseados y/o su hábitat y/o la semilla.

20 7. Procedimiento para la preparación de agentes fungicidas, **caracterizado porque** se mezclan combinaciones de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

8. Semilla que se trató con una combinación de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1 y que presenta una masa de envoltura que contiene una combinación de principios activos de acuerdo con la reivindicación 1.