

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 443**

51 Int. Cl.:

A01N 47/24 (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: **26.02.2003** **E 08153111 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 1929868**

54 Título: **Mezclas fungicidas a base de protioconazol y un derivado de estrobilurina**

30 Prioridad:

01.03.2002 DE 10208838

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

11.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
VON-GAGERN-STR.2
64646, HEPPENHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**AMMERMANN, EBERHARD;
STIERL, REINHARD;
LORENZ, GISELA;
STRATHMANN, SIEGFRIED;
SCHELBERGER, KLAUS;
SPADAFORA, V. JAMES y
CHRISTEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 623 443 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 a base de protioconazol y un derivado de estrobilurina

La invención se refiere a una mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1, a un procedimiento para combatir hongos dañinos de acuerdo con la reivindicación 2 y a un producto fungicida de acuerdo con la reivindicación 5.

- 5 El compuesto de la fórmula I, la 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) ya se conocen del documento WO 96/16048.

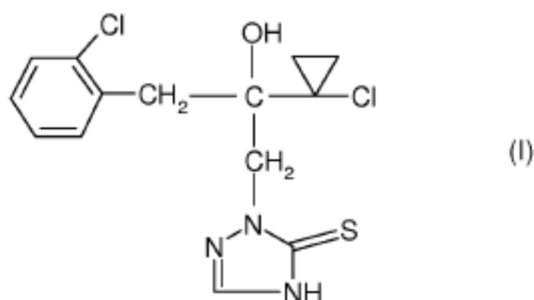
Del documento WO 98/47367 se conoce una serie de combinaciones de protioconazol con una gran cantidad de otros compuestos fungicidas.

- 10 El derivado de estrobilurina de la fórmula IV piraclostrobina ya se conoce y se describe en el documento EP-A-0 804 421.

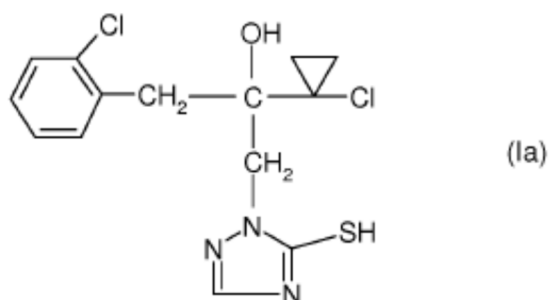
En cuanto a una disminución de las cantidades de aplicación y un mejoramiento del espectro de acción de los compuestos conocidos I, IV, la presente invención tenía por objeto fundamental mezclas que presentaran un efecto mejorado contra los hongos dañinos (mezclas sinérgicas) a una cantidad total reducida de ingredientes activos aplicados.

- 15 Por consiguiente, ha sido encontrada la mezcla definida al principio de protioconazol con al menos un derivado de estrobilurina. Además, ha sido encontrado que con una aplicación simultánea, más precisamente en conjunto o por separado, del compuesto I y del compuesto IV, o del compuesto I del compuesto IV sucesivamente, pueden combatirse mejor los hongos dañinos que con los compuestos individuales solos.

- 20 La 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona de la fórmula I se conocen del documento WO 96-16 048. El compuesto puede estar presente en la forma "tione" de la fórmula o

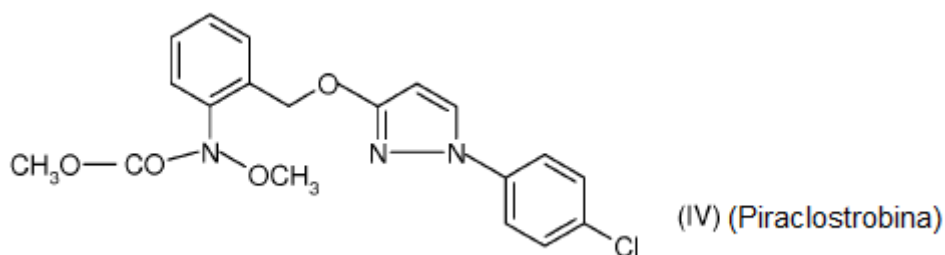


en la forma "mercapto" tautomérica de la fórmula.



Por motivos de simplicidad se expone respectivamente sólo la forma "tione".

- 25 La piraclostrobina de la fórmula IV



es conocida del documento EP-A 0 804 421.

Los compuestos I y IV, debido al carácter básico de los átomos de nitrógeno contenidos en ellos, son capaces de formar sales o productos de adición con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos.

- 5 Ejemplos de ácidos inorgánicos son ácidos halohídricos como ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

- 10 Como ácidos orgánicos se consideran a manera de ejemplo ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcanoicos tales 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 residuos de alquilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o arildisulfónicos (residuos aromáticos como fenilo y naftilo que llevan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con residuos alquilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o arildifosfónicos (residuos aromáticos como fenilo y naftilo que llevan uno o dos residuos de ácido fosfórico), y los residuos alquilo o arilo pueden llevar otros sustituyentes, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.
- 15

- 20 Como iones metálicos se consideran principalmente los iones de los elementos del segundo grupo principal, principalmente calcio y magnesio, del tercero y cuarto grupos principales, principalmente de aluminio, estaño y plomo, así como del primero al octavo subgrupo, principalmente cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc y otros. Particularmente se prefieren los iones metálicos de los elementos de los subgrupos del cuarto periodo. En este caso los metales pueden estar presentes en las diferentes valencias que les corresponden.

Se prefieren mezclas de protioconazol con piraclostrobin de la fórmula IV.

En la preparación de las mezclas preferiblemente se emplean los ingredientes activos puros I y IV, a los cuales pueden agregarse otros ingredientes activos contra hongos dañinos o contra otras plagas como insectos, arácnidos o nemátodos o también ingredientes activos herbicidas o reguladores del crecimiento o fertilizantes.

- 25 Las mezclas del compuesto I con el compuesto IV o del compuesto I con el compuesto IV aplicados al mismo tiempo, juntos o separados, se caracterizan por una acción sobresaliente contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, sobre todo de la clase de los ascomicetes, basidiomicetes, ficomicetes y deuteromicetes. Son en parte sistémicamente activos y por esto también pueden utilizarse como fungicidas de hojas y suelos.

- 30 Tienen significado particular para el combate de una gran cantidad de hongos en distintos cultivos, tales como algodón, hortalizas (por ejemplo pepinos, judías, tomates, patatas y cucurbitáceas), cebada, pasto, avena, banano, café, maíz, frutales, arroz, centeno, soja, uva, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar y una gran cantidad de semillas.

- 35 Principalmente son adecuadas para combatir los siguientes hongos fitopatógenos: Blumeria graminis (mildíu auténtico) en cereales, Erysife cichoracearum y Sphaerotheca fuliginea en cucurbitáceas, Podosphaera leucotricha en manzanas, Uncinula necator en vides, variedades de Puccinia en cereales, variedades de Rhizoctonia en algodón, arroz y se steht, variedades de Ustilago en cereales y caña de azúcar, Venturia inaequalis (roña) en manzanas, variedades de Helminthosporium en cereales, Septoria nodorum en trigo, Botrytis cinera (moho gris) en fresas, hortalizas, plantas ornamentales y vides, Cercospora arachidicola en cacahuetes, Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada, Piricularia oryzae en arroz, Phitophthora infestans en patatas y tomates, Plasmopara viticola en vides, variedades de Pseudoperonospora en lúpulo y pepinos, variedades de Alternaria en hortalizas y
- 40 frutas, variedades de Mycosphaerella en bananos y variedades de Fusarium y Verticillium.

Además son aplicables en protección de materiales (por ejemplo protección de madera), por ejemplo contra Paecilomyces variotii.

El compuesto I con el compuesto IV pueden aplicarse al mismo tiempo, ya sea conjuntamente o por separado, o uno después de otro, y la secuencia en el caso de aplicación separada no tiene efecto en general en el éxito del combate.

Los compuestos I y IV se aplican habitualmente en una proporción en peso de 20:1 a 1:20, principalmente 10:1 a 1:10, de preferencia 5:1 a 1:5.

Las cantidades de aplicación de las mezclas según la invención se encuentran, ante todo en el caso de superficies cultivables en agricultura, según el tipo de efecto deseado, entre 0,01 a 8 kg/ha, de preferencia de 0,1 a 5 kg/ha, principalmente de 0,1 a 3,0 kg/ha.

Las cantidades de aplicación son en este caso para el compuesto I de 0,01 a 1 kg/ha, de preferencia 0,05 a 0,5 kg/ha, principalmente 0,05 a 0,3 kg/ha.

Las cantidades de aplicación para el compuesto IV son de manera correspondiente de 0,01 a 1 kg/ha, de preferencia de 0,02 a 0,5 kg/ha, principalmente de 0,05 a 0,3 kg/ha.

En el caso de tratamiento de las semillas se usan generalmente cantidades de aplicación de la mezcla en general de 0,001 a 250 g/kg de semiente, de preferencia 0,01 a 100 g/kg, principalmente 0,01 a 50 g/kg.

Siempre que haya que combatir los hongos fitopatógenos, se efectúa la aplicación por separado o conjunta del compuesto I con el compuesto IV o de las mezclas del compuesto I con el compuesto IV mediante aspersión o espolvoreando las semillas, las plantas o los suelos antes o después de la siembra de las plantas o antes o después de un crecimiento de las plantas.

Las mezclas fungicidas sinérgicas de la invención o del compuesto I y del compuesto IV pueden prepararse por ejemplo en forma de soluciones, polvos y suspensiones que pueden aspergerse directamente o en forma de suspensiones al 100% acuosas, oleosas u otras, dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, polvos espolvoreables, productos para esparcir o granulados y aplicarse aspergiendo, nebulizado, espolvoreando, esparciendo o vertiendo. La forma de aplicación depende del propósito de uso; en cada caso debe garantizar una distribución tan fina y uniforme posible de la mezcla de la invención.

Las formulaciones se preparan de una manera conocida per se, por ejemplo adicionando solventes y/o materiales soporte. A las formulaciones se agregan habitualmente aditivos inertes tales como emulsionantes o dispersantes.

Como sustancias tensoactivas se consideran las sales de metal alcalino, alcalinotérreo o de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido sulfónico de lignina, de fenol, de naftalina y de dibutilnaftalina, así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, sulfatos de éter láurico y de alcoholes grasos, 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 la naftalina o de los ácidos sulfónicos de naftalina con fenol y formaldehído, éter de polioxietilenoetilfenol, isoocil-, ocil- o nonilfenol etoxilados, éter de alquilfenol- o tributilfenilpoliglicol, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éter alquílico de polioxietileno o polioxipropileno, acetato del éter poliglicólico de alcohol laurílico, éster de sorbitol, lejías residuales de lignina-sulfito o metilcelulosa.

Los polvos, productos dispersantes y polvos espolvoreables pueden prepararse mezclando o moliendo conjuntamente el compuesto I y el compuesto IV o la mezcla de los compuestos I y IV con un soporte sólido.

Los granulados (por ejemplo, los granulados para envolver, impregnar u homogéneos) pueden prepararse uniendo el ingrediente activo o los ingredientes activos con un material sólido de soporte.

Como materiales de carga o materiales sólidos de soporte sirven a manera de ejemplo tierras minerales como gel de sílice, ácido silícico, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, creta, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos y fertilizantes como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harinas de cereales, harinas de la corteza de árboles, de la madera y de las cáscaras de las nueces, polvo de celulosa u otros materiales sólidos de soporte.

Las formulaciones contienen en términos generales 0,1 a 95 % en peso, de preferencia 0,5 a 90 % en peso del compuesto I y del compuesto IV o de la mezcla del compuesto I con el compuesto IV. Los ingredientes activos se emplean en este caso con una pureza de 90% a 100%, de preferencia 95% a 100% (de acuerdo con el espectro de RMN o HPLC).

La aplicación del compuesto I y del compuesto IV o de las mezclas o de las formulaciones correspondientes se efectúa de tal manera que los hongos dañinos, su espacio vital o las semillas, suelos, superficies, materiales o espacios que han de mantenerse libres de los mismos se tratan con una cantidad con efecto fungicida de la mezcla, o del compuesto I y del compuesto IV al aplicarse por separado.

La aplicación puede efectuarse antes o después de la infección por los hongos dañinos.

Ejemplo de aplicación

El efecto sinérgico de las mezclas de la invención pudo demostrarse por medio de los siguientes experimentos:

Los ingredientes activos se prepararon por separado o conjuntamente como una emulsión al 10% en una mezcla de 63 % en peso de ciclohexanona y 27 % en peso de emulsionante y se diluyeron con agua de manera correspondiente a la concentración deseada.

La evaluación se realizó comprobando las superficies de las hojas infectadas en porcentaje. Estos valores porcentuales se re calcularon en grados de acción. El grado de acción (W) se determinó de acuerdo con la fórmula de Abbot tal como sigue:

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

α corresponde a la infección con hongos de las plantas tratadas en % y

β corresponde a la infección con hongos de las plantas no tratadas (de control) en %

A un grado de acción de 0, la infección de las plantas tratadas corresponde a la de las plantas de control no tratadas; a un grado de acción de 100%, las plantas tratadas no presentaron ninguna infección.

Los grados de acción a esperar de las mezclas de ingredientes activos fueron calculados según la fórmula de Colby [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y fueron comparados con los grados de acción observados.

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

E es el grado de acción a esperar, expresado en % del control no tratado, al aplicar la mezcla de los ingredientes activos A y B en las concentraciones a y b

x es el grado de acción expresado en % del control no tratado al aplicar el ingrediente activo A en la concentración a

y es el grado de acción expresado en % del control no tratado, al aplicar el ingrediente activo B en la concentración b

Ejemplo de aplicación 1: eficacia contra el mildiú del trigo causado por Erysife [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici

Se rociaron hojas de brote de trigo de la clase "Kanzler" germinados en macetas hasta mojarlas con una preparación acuosa del ingrediente activo compuesta por una solución madre hecha de 10% de ingrediente activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante, y 24 horas después desecar la capa rociada se espolvorearon las plantas con esporas del mildiú de trigo (Erysife [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici). A continuación se cultivaron las plantas del experimento en el invernadero a temperaturas entre 20 y 24°C y 60 a 90 % de humedad relativa del aire. Luego de 7 días se calculó visualmente la extensión del desarrollo del mildiú en % de infección de la superficie total de las hojas.

Los valores determinados visualmente para el porcentaje del área de las superficies infectadas de la hoja fueron calculados a grados de acción expresados en % del control no tratado. Un grado de eficacia 0 es igual a la infección en el control no tratado; un grado de eficacia 100% es 0% de infección. Los grados de acción a esperar para combinaciones de ingredientes activos se determinaron de acuerdo con la fórmula de Colby mencionada antes y se compararon con los grados observados de acción.

Tabla 1

Ingrediente activo	Concentración de ingrediente activo en el caldo de riego en ppm	Grado de acción en % del control no tratado
Control (no tratado)	(90 % de infección)	0
Compuesto I = Protiocanazol	4	22
	1	0
	0.25	0
	0,06	0
	0,015	0
Compuesto IV = Piraclostrobina	1	0
	0.25	0

Tabla 2

Combinaciones de acuerdo con la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,06 +1 ppm de mezcla 1 : 16	33	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,015+0,25 ppm de mezcla 1 : 16	33	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,25 + 1 ppm de mezcla 1 : 4	33	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,06 + 0,25 ppm de mezcla 1 : 4	22	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 4 + 1 ppm de mezcla 4 : 1	33	22
*) calculado según la fórmula de Colby		

De los resultados del experimento se desprende que el grado de acción observado en todas las relaciones de mezcla es mayor que el grado de acción calculado previamente según la fórmula de Colby (de Synerg 171. XLS).

5 Ejemplo de aplicación 2: Eficacia curativa contra orín marrón en trigo causado por Puccinia recondita

Se espolvorearon hojas de brotes de trigo de la clase "Kanzler" germinados en macetas con esporas del orín marrón (Puccinia recondita). Después se colocaron las macetas durante 24 horas en una cámara con una alta humedad del aire (90 a 95 %) y 20 a 22 °C. Durante este tiempo germinaron las esporas y las cadenas de gérmenes penetraron en el tejido de las hojas. Al día siguiente, las plantas infectadas fueron rociadas hasta empaparse con una preparación acuosa de ingrediente activo, compuesta de una solución madre del 10% de ingrediente activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante. Después de secar la capa rociada, las plantas del experimento se cultivaron en invernadero a temperaturas entre 20 y 22 °C y 65 a 70 % de humedad relativa del aire durante 7 días. Luego se determinó la extensión del desarrollo del hongo de orín en las hojas.

Los valores determinados visualmente para el porcentaje del área de las superficies infectadas de la hoja fueron re calculados en grado de acción expresados en % del control no tratado. Un grado de eficacia 0 es igual a la infección en el control no tratado; un grado de acción 100 es un nivel de infección del 0%. Los grados de acción que pueden esperarse para las combinaciones de ingredientes activos se determinaron usando la fórmula de Colby antes mencionada y se compararon con los grados de eficacia observados.

Tabla 3

Ingrediente activo	Concentración de ingrediente activo en el caldo de riego en ppm	Grado de acción en % del control no tratado
Control (no tratado)	(90 % de infección)	0
Compuesto I = Protiocanazol	1	0
	0,25	0
	0,015	0
	0,006	0
Compuesto IV = Piraclostrobina	0,25	0
	0,06	0

Tabla 4

Combinaciones de acuerdo con la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,015+0,25 ppm de mezcla 1 : 16	94	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,06+0,25 ppm de mezcla 1 : 4	89	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 1 + 0,25 ppm de mezcla 4 : 1	22	0
Compuesto I = Protiocanazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 0,25+0,06 ppm de mezcla 4 : 1	22	0

ES 2 623 443 T3

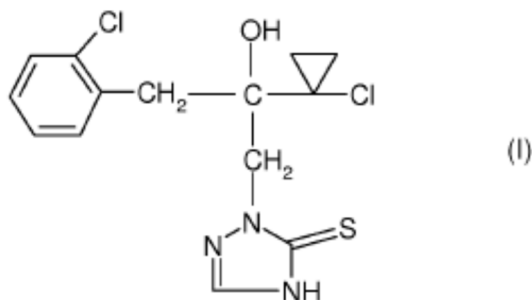
Combinaciones de acuerdo con la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto I = Protioconazol + Compuesto IV = Piraclostrobina 1 + 0,06 ppm de mezcla 16 : 1	89	0
*) calculado según la fórmula de Colby		

De los resultados del experimento se desprende que el grado de acción observado en todas las relaciones de mezcla es mayor que el grado de acción calculado previamente según la fórmula de Colby (de Synerg 171. XLS).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla fungicida que contiene

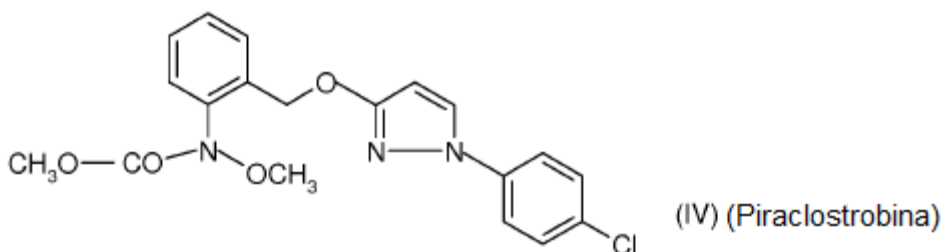
(1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de la fórmula I o sus sales o productos de adición



5

y

(4) piraclostrobina de la fórmula IV



10

o sus sales o productos de adición en una cantidad con efecto sinérgico, en la cual la proporción en peso de protioconazol de la fórmula I a piraclostrobina de la fórmula IV es de 20:1 a 1:20.

2. Procedimiento para combatir hongos dañinos, caracterizado porque los hongos dañinos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios son tratados con la mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1.

15

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto de la fórmula IV de acuerdo con la reivindicación 1 se aplican al mismo tiempo, más precisamente de manera conjunta o por separado, o uno después de otro.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque la mezcla fungicida o el compuesto de la fórmula I con el compuesto de la fórmula IV de acuerdo con la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 0,01 a 8 kg/ha.

20

5. Producto fungicida que contiene la mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1 así como un soporte sólido o líquido.