



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-56702

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO

MEXCLAS FUNGICIDAS (Nuevo título folio 105)

Composiciones fungicidas que contienen una benzofenona y un derivado de eximeta y un método para controlar hongos nocivos.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL A01N 35/04

71. SOLICITANTE BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO Ludwigshafen, República Federal de Alemania

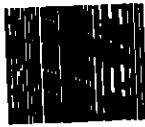
74. APODERADO Emilio Ferrero

Código NO. 1092

22. BOGOTÁ, D. C.



PETITORIO



03 056702 00

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 03056702 00000000 Folios: 71
Fecha (AÑO): 2003-07-04 17:51:16
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
...

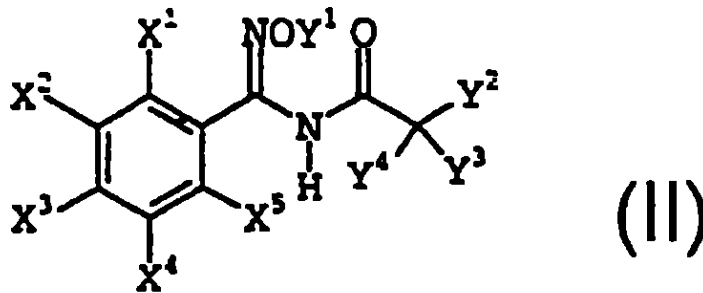
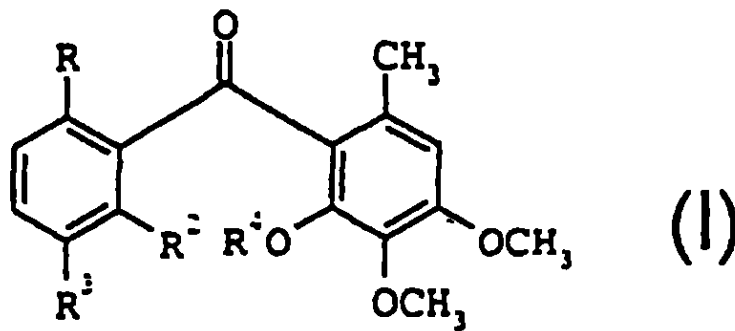
FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1		SOLICITUD DE:	
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2	SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF KTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de la República Federal de Alemania Dirección: 67056 Ludwigshafen, República Federal de Alemania Domicilio: Ludwigshafen, República Federal de Alemania	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: _____
3	REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax:: 217 92 11 E-mail: <u>clientes@camyp.com.</u> Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: <u>438.019</u> T.P. <u>31.929</u>
4	INVENTOR (ES) (72)	1 Karl EICKEN 2- Ingo ROSE Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim, República Federal de Alemania 3- Eberhard AMMERMAN 4- Reinhard STIERL Von-Gagem-Strasse 2, D-64646 Heppenheim, República Federal de Alemania 5- Gisela LORENZ 6- Siegfried STRAHMANN Erlenweg 13, D-67434 Hambach, República Federal de Alemania 7- Maria SCHERER 8- Klaus SCHELBERGER Hermann-Jürgens-Str.30, D-76829 Landau, República Federal de Alemania 9- Egon HADEN Römerstr. 1, D-67259 Kleinniedesheim, República Federal de Alemania	

5	PCT (86)			
Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP02/00414</u>		Fecha: <u>17 de enero de 2002</u>		
Publicación Internacional No. <u>WO 02/062140 A1</u>		Fecha : <u>15 de agosto de 2002</u>		
6	Título (54) <u>MEZCLAS FUNGICIDAS</u> <i>(Nuevo Título pido / 05)</i>			
7	Clasificación Internacional (51) <u>A01N 35/04, 37/52, 43/10, 43/56, 43/36, 43/50, 43/76, 43/08, 43/58, 43/54</u>			
8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>DE</u>	<u>16 de enero de 2001</u>	<u>101 02 281.6</u>
9	Comprobante de pago No.: <u>03- 44.018</u> Fecha: <u>24 de junio de 2003</u>			
10	Anexos:			
☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 400.000.			
☐	Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.			
☒	Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.			
☒	Poderes, si fuere el caso.			
☐	Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.			
☐	Declaraciones.			
☒	Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)			
☒	Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)			
☒	Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.			
☐	Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.			
☐	De ser el caso, copia del contrato de acceso.			
☐	De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.			
☐	De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.			
☒	Arte final 12x12			
☐	De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.			
☐	Otros			

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MRE/mrm-ld-

BOGOTÁ
BOGOTÁ

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en **Ludwigshafen, República
Federal de Alemania**

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy **17 de marzo de 1989**

en **D-6700 Ludwigshafen**

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

Ich (wir) unten Unterszeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in **Ludwigshafen, Republica Federal
de Alemania**

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht auszusprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittelst der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

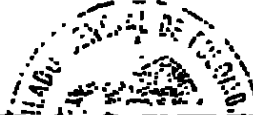
Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwalte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs-, streitigen, Verwaltungs-, und Juristischen Charakter, in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, zu vertreten, besonders in Kolumbien, Modelle und Zeichnungen, Marken, Waren, Sammel-, Defensiv- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und Zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung; Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragsklauseln; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterszeichnet heute am **17. März 1989**

in **D-6700 Ludwigshafen**

Unterschrift

ppa. Richters



- Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich bekannt.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989

Chen

TO: Mr. Tolson
FROM: Mr. [redacted]
SUBJECT: [redacted]

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-neunundachtzig

Präsident des Landgerichts
F. v. S.

Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

[illegible]

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía RASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s)-----
(fueron) autenticada(s) ante el Notario-----
----- es(son) su(s)-----
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M. 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Según # 43.62 de la Ley E. S. N. N.



Nº - 0077

Martha Niño de Staud
Cónsul General de Colombia

566.

566.

COMO NOTA EN DENTRO DE DEL CIRCULO
DE BOBIA, SAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

02 JUL 2003

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES

Bogotá 12 de ABRIL 1989 No. 85064

Se cierra
Carla Nino
cuyo libro aparece en el presente
documento, con el fin de
de (firmado el 12 de abril de 1989)

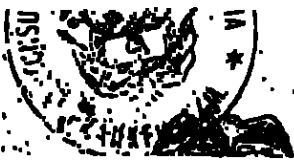
Carla Nino
ENCARGADA DEL REGISTRO ACURIA
Ministerio de Relaciones Exteriores



6

COMO NOTARIO PUBLICO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENIA A LA VISTA
02 JUL 2003
PASLO VAND
NOTARIO

[Handwritten signature]



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Me 2 0 0 7

COMO NOTARIO SEXTO (S) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENIDO A LA VISTA
0/2 JUL 2003
HABLA NOTARIO

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

7

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

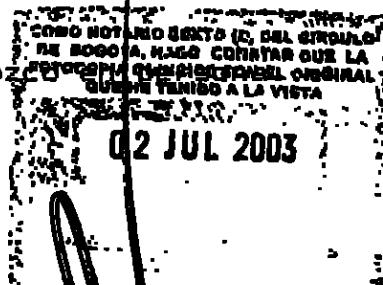
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-33, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco



8

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve

2

COMO NOTARIO SEÑTO (C. DEL CIRCULO)
NE DECETA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
02 JUL 2003

9
A
El Presidente del Tribunal Regional

Fdp.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registación No 559 Matrícula

COLOMBIA
BOGOTÁ D.C.
MAY 1989

LUZ Arriaga de Herben

05 AGO. 1999

SANTO DOMINGO

COMO NOTARIO PUBLICO EN EL CIRCULO
DE COMITA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

02 JUL 2003

PAULO A. ... RAJAS
NOTARIO

NOTARIA SANTA
DOMINGO
PAULO MENDEZ
RAJAS
SANTO DOMINGO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 28 FEB 1963 No. 89043
HACE CONSTAR

Que el señor
LUIZ DE HEPPEN
cuya firma aparece al pie del presente
documento, suscribió en un todo
las funciones del indicadas.

COMO NOTARIO PUBLICO DEL DEPARTAMENTO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIERDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

02 JUL 2003
PABLO M. J. JAS
NOTARIO PUBLICO
BOGOTA

881051599954



DECLARACION Y PAGO DEL

IMPUESTO D

16 013 01 000045 1

**TIMBR
NACIONAL**

ABR. 28 1989

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES

1 Administración de impuestos de: BOGOTA		Código 0,3	2 Teléfono 2120100
3 Documento de identificación (marque X) C.C. o T.I. ☐ MIT. ☒ No. 860041367 D.V. ☒		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
5 C.C. o T.I. ☐ MIT. ☒ No. 19'301.629 D.V. ☐		6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
7 Dirección de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra. 4a. No. 72-35		Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA
8 Relación al tipo de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción.		9 Número de documentos entradados. 1	

CONCEPTO

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER
COLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
SISTEMA DE CONTABILIDAD

FIRMA	Responsable del pago
	Nombre C.C. No. 19301629

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	VP	750
2 Sanciones	VS	0
3 Impuesto de m.d.	IM	0
4 TOTAL A PAGAR (Suma de 1 + 2 + 3)	TP	750
Efectivo ☒ Cheque ☐ No. 0 Código Banco 0		

COMO NOTARIO SEPTIMO (N) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA.

02 JUL 2003

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35

BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

TELEX: 55430 CAVE
(22)7407377 CAVE UC

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

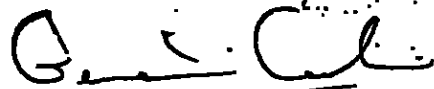
Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 2.877.923

C.C. No. 2.877.923 de Bogotá

02 JUL 2003

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1º del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá-compareció, el Doctor EMILIO FERNANDEZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 632991
expedida en BOGOTÁ y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. P. MUÑOZ (abogado)
y declaró que la firma que aparece en el documento

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1º del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá-compareció, el Doctor Carlos Gaviria

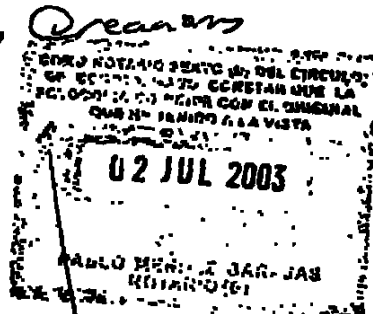
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2072924
expedida en BOGOTÁ y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: Diversos Nuevos
y declaró que la firma que aparece en el documento

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062140 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A01N 35/04,
37/52, 43/10, 43/56, 43/36, 43/50, 43/78, 43/08, 43/58,
43/54

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00414

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Januar 2002 (17.01.2002)

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 02 281.6 18. Januar 2001 (18.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICKEN, Karl
[DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, 67157 Wachen-
heim (DE). ROSE, Ingo [DE/DE]; B 5,10, 68159
Mannheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE];

Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE).
STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginsterstr. 17, 67112
Mutterstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg
13, 67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried
[DE/DE]; Donnersbergstr. 9, 67117 Limburgerhof (DE).
SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str. 30,
76829 Landau (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE];
Traminerweg 2, 67161 Gönheim (DE). HADEN, Egon
[DE/DE]; Römerstr. 1, 67259 Kleinniedesheim (DE).

(74) Gemeldeter Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

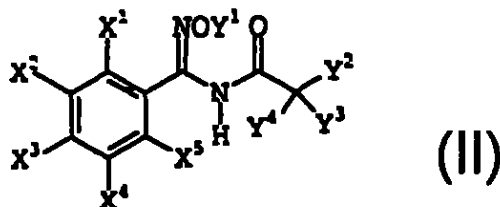
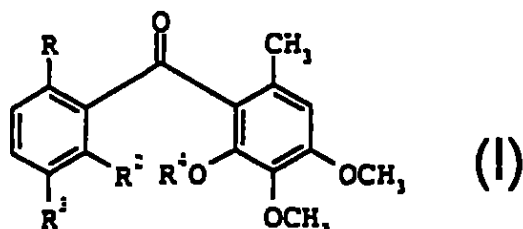
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: FUNGICIDAL COMPOSITIONS CONTAINING A BENZOPHENONE AND AN OXIME ETHER DERIVATIVE

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND EINEN BENZOPHENONE UND EINEN OXI-
METHERDERIVATE



(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures, con-
taining: a) benzophenones of formula (I), in which R¹ represents
chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxy; R²
represents chlorine or methyl; R³ represents hydrogen, halogen
or methyl; and R⁴ represents C₁-C₄ alkyl or benzyl, whereby the
phenyl part of the benzyl group can bear a halogen or methyl sub-
stituent, and b) oxime ether derivatives of formula (II), the sub-
stituents X¹ to X⁴ and Y¹ to Y⁴ being defined as per the description,
in a synergistically effective quantity. The invention also relates to
a method for controlling harmful fungi using mixtures of the com-
pounds (I) and (II) and agents containing the same.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend: a)
Benzophenone der Formel (I) in der R¹ für Chlor, Methyl, Me-
thoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy; R² für Chlor oder Me-
thyl; R³ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und R⁴ für C₁-C₄-
Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes
einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann, und b) Oxi-
metherivate der Formel (II) wobei die Substituenten X¹ bis X⁴

und Y¹ bis Y⁴ wie in der Beschreibung definiert sind; in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von
Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen (I) und (II) und sie enthaltende Mittel.

FC

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

- mit Internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

FUNGIZIDE ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND EINEN BENZOPHENONE UND EINEN
OXIMETHERDERIVATE

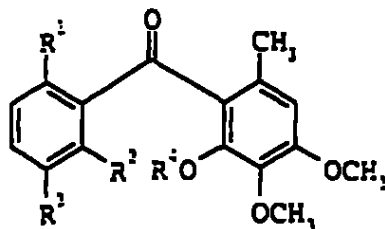
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthal-
tend

a) Benzophenone der Formel I,

10



I

15

in der

R¹ für Chlor, Methyl, Methoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder
Hydroxy;

20

R² für Chlor oder Methyl;

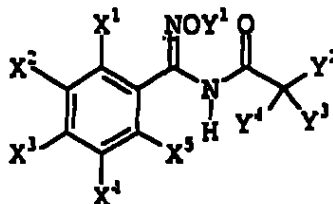
R³ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

25

R⁴ für C₁-C₆-Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenyl-
teil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubsti-
tuenten tragen kann, und

b) Oximetherderivate der Formel II

30



II

35

wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und Y¹ bis Y⁴ folgende Be-
deutung haben:

X¹ Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl C₁-C₄-Halogenalkoxy;

40

X² bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder
C₁-C₄-Halogenalkoxy;

45

2

- Y¹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Cyano, und C₁-C₄-Alkoxy tragen können;
- 5 Y² einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkynyl aufweisen können; und
- 10 Y³, Y⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, N-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
- 15 in einer synergistisch wirksamen Menge.
- 20 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verbindungen I und II enthaltende Mittel.
- 25 Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).
- Mischungen von Benzophenonen der Formel I mit anderen fungiziden Wirkstoffen sind aus EP-A 1 023 834 bekannt.
- 30 Die Verbindungen der Formel II sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in WO-A 96/19442, EP-A 1 017 670 und EP-A 1 017 671 beschrieben.
- 35 In DE-A 197 22 223 werden Mischungen aus Verbindungen der Formel II und Wirkstoffen aus der Klasse der Strobilurine beschrieben.
- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere besonders wirksame Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.
- 40 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen
- 45

eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

10

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

15

Die folgenden Verbindungen der Formel I sind als Mischungspartner bevorzugt, wobei die einzelnen Bevorzugungen für sich allein genommen und in Kombination zu lesen sind.

20 Bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^1 für Chlor, Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy steht und insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, in denen R^1 Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy bedeutet. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen R^1 Methoxy bedeutet.

25

Erfindungsgemäß sind Mischungen enthaltend Verbindungen I, in denen R^2 Chlor oder Methyl bedeutet. Bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^2 Methyl bedeutet.

30 Außerdem sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R^3 für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht.

Daneben sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl und vorzugsweise Methyl steht.

40 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die folgende Bedeutung haben:

R^1 Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy;

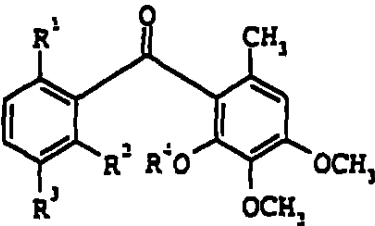
R^2 Methyl;

R^3 Wasserstoff, Chlor oder Brom; und

45 R^4 C_1 - C_4 -Alkyl.

Daneben sind Verbindung der Formel I besonders bevorzugt, in denen die Substituenten die in der folgenden Tabelle 1 gegebenen Bedeutungen haben:

5



I

10

15

20

25

30

35

40

45

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-1	Methoxy	Cl	H	Methyl
I-2	Methoxy	Cl	Methyl	Methyl
I-3	Methoxy	Cl	H	n-Propyl
I-4	Methoxy	Cl	H	n-Butyl
I-5	Methoxy	Cl	H	Benzyl
I-6	Methoxy	Cl	H	2-Fluorobenzyl
I-7	Methoxy	Cl	H	3-Fluorobenzyl
I-8	Methoxy	Cl	H	4-Fluorophenyl
I-9	Methoxy	Cl	H	2-Methylphenyl
I-10	Methoxy	Cl	H	3-Methylphenyl
I-11	Methoxy	Cl	H	4-Methylphenyl
I-12	Methoxy	Cl	Br	Methyl
I-13	Methoxy	Cl	Br	n-Propyl
I-14	Methoxy	Cl	Br	n-Butyl
I-15	Methoxy	Cl	Br	Benzyl
I-16	Methoxy	Cl	Br	2-Fluorobenzyl
I-17	Methoxy	Methyl	H	Methyl
I-18	Methoxy	Methyl	Cl	Methyl
I-19	Methoxy	Methyl	H	n-Propyl
I-20	Methoxy	Methyl	H	n-Butyl
I-21	Methoxy	Methyl	H	Benzyl
I-22	Methoxy	Methyl	H	2-Fluorobenzyl
I-23	Methoxy	Methyl	H	3-Fluorobenzyl
I-24	Methoxy	Methyl	H	4-Fluorophenyl
I-25	Methoxy	Methyl	H	2-Methylphenyl
I-26	Methoxy	Methyl	H	3-Methylphenyl
I-27	Methoxy	Methyl	H	4-Methylphenyl
I-28	Methoxy	Methyl	Br	Methyl
I-29	Methoxy	Methyl	Br	n-Propyl
I-30	Methoxy	Methyl	Br	n-Butyl
I-31	Methoxy	Methyl	Br	Benzyl

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-32	Methoxy	Methyl	Br	2-Fluorobenzyl
I-33	Acetoxy	Methyl	H	Methyl
I-34	Acetoxy	Methyl	Cl	Methyl
I-35	Acetoxy	Methyl	Br	Methyl
I-36	Hydroxy	Methyl	H	Methyl
I-37	Hydroxy	Methyl	Cl	Methyl
I-38	Hydroxy	Methyl	Br	Methyl
I-39	Pivaloyloxy	Methyl	H	Methyl
I-40	Pivaloyloxy	Methyl	Cl	Methyl
I-41	Pivaloyloxy	Methyl	Br	Methyl
I-42	Cl	Cl	H	Methyl
I-43	Cl	Cl	H	n-Propyl
I-44	Cl	Cl	H	n-Butyl
I-45	Cl	Cl	H	Benzyl
I-46	Cl	Cl	H	2-Fluorobenzyl
I-47	Cl	Cl	H	3-Fluorobenzyl
I-48	Cl	Cl	H	4-Fluorophenyl
I-49	Cl	Cl	H	2-Methylphenyl
I-50	Cl	Cl	H	3-Methylphenyl
I-51	Cl	Cl	H	4-Methylphenyl
I-52	Cl	Cl	Br	Methyl
I-53	Cl	Cl	Br	n-Propyl
I-54	Cl	Cl	Br	n-Butyl
I-55	Cl	Cl	Br	Benzyl
I-56	Cl	Cl	Br	2-Fluorobenzyl
I-57	Methyl	Methyl	H	Methyl
I-58	Methyl	Methyl	H	n-Propyl
I-59	Methyl	Methyl	H	n-Butyl
I-60	Methyl	Methyl	H	Benzyl
I-61	Methyl	Methyl	H	2-Fluorobenzyl
I-62	Methyl	Methyl	H	3-Fluorobenzyl
I-63	Methyl	Methyl	H	4-Fluorophenyl
I-64	Methyl	Methyl	H	2-Methylphenyl
I-65	Methyl	Methyl	H	3-Methylphenyl
I-66	Methyl	Methyl	H	4-Methylphenyl
I-67	Methyl	Methyl	Br	Methyl
I-68	Methyl	Methyl	Br	n-Propyl
I-69	Methyl	Methyl	Br	n-Butyl

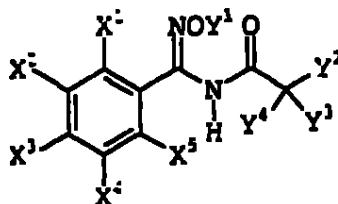
6

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-70	Methyl	Methyl	Br	Benzyl
I-71	Methyl	Methyl	Br	2-Fluorobenzyl

5

Als Mischungskomponente b) dienen die Oximetherderivate der Formel II

10



II

wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und Y¹ bis Y⁴ folgende Bedeutung haben:

X¹ Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl C₁-C₄-Halogenalkoxy;

X² bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

Y¹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Cyano, und C₁-C₄-Alkoxy tragen können;

Y² einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkynyl aufweisen können; und

Y³, Y⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, N-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy.

40

Unter den Verbindungen II sind solche bevorzugt, bei denen

X¹ Chlor, Difluormethoxy oder Trifluormethyl;

X² und X³ Wasserstoff;

X⁴ Wasserstoff oder Fluor;

X⁵ Chlor, Fluor, Trifluormethyl oder Difluormethoxy;

Y¹ Methylencyclopropyl;

45

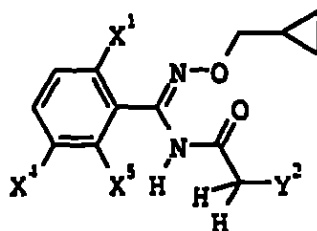
16

7

5 Y^2 ggf. substituiertes Phenyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Furyl, Pyridazinyl und Pyrimidinyl. Bevorzugte Substituenten an diesen Ringsystemen sind Halogen (insbesondere F und Cl), C_1 - C_4 -Alkoxy (insbesondere Methoxy) und C_1 - C_4 -Alkyl (insbesondere Methyl). Die Zahl der Ringsubstituenten kann 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 betragen. Unsubstituiertes Phenyl oder in 4-Stellung durch Fluor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Phenyl sind besonders bevorzugt;
 10 Y^3 und Y^4 Wasserstoff.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

15



II.1

20

Tabelle 2:

Nr.	X^1	X^4	X^5	Y^2
25 II-1	Cl	H	F	Ph
II-2	Cl	H	F	Ph-2-F
II-3	Cl	H	F	Ph-2,4-F ₂
II-4	Cl	H	F	Ph-2-F-3-Me
II-5	Cl	H	F	Ph-2-F-4-OMe
30 II-6	Cl	H	F	Ph-3,5-Me ₂
II-7	Cl	H	F	3-Methyl-pyrazol-1-yl
II-8	Cl	H	F	3-Methyl-2-thienyl
II-9	Cl	H	F	2-Thienyl
35 II-10	Cl	H	Cl	Ph
II-11	Cl	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-12	Cl	H	CF ₃	2-Thienyl
II-13	Cl	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-14	Cl	H	CF ₃	Ph-4-OMe
40 II-15	Cl	H	CF ₃	Ph
II-16	OCHF ₂	H	F	Ph
II-17	OCHF ₂	H	F	Ph-2-F
II-18	OCHF ₂	H	F	Ph-4-F
45 II-19	OCHF ₂	H	F	Ph-4-CF ₃
II-20	OCHF ₂	H	F	Ph-4-OMe

	Nr.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
5	II-21	OCHF ₂	H	F	Ph-4-Me
	II-22	OCHF ₂	H	F	3-Methyl-pyrazol-1-yl
	II-23	OCHF ₂	H	F	3-Methyl-2-thienyl
	II-24	OCHF ₂	H	F	2-Thienyl
	II-25	OCHF ₂	H	Cl	Ph
10	II-26	OCHF ₂	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
	II-27	OCHF ₂	H	CF ₃	2-Thienyl
	II-28	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-Me
	II-29	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-OMe
	II-30	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph
15	II-31	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
	II-32	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph
	II-33	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
	II-34	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
	II-35	CF ₃	H	F	Ph
20	II-36	CF ₃	H	F	Ph-2-F
	II-37	CF ₃	H	F	Ph-4-F
	II-38	CF ₃	H	F	Ph-4-Me
	II-39	CF ₃	H	F	Ph-4-OMe
	II-40	CF ₃	H	F	Ph-4-CF ₃
25	II-41	CF ₃	H	F	3-Methyl-pyrazol-1-yl
	II-42	CF ₃	H	F	3-Methyl-2-thienyl
	II-43	CF ₃	H	F	2-Thienyl
	II-44	CF ₃	H	Cl	Ph
	II-45	CF ₃	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
30	II-46	CF ₃	H	CF ₃	2-Thienyl
	II-47	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-Me
	II-48	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-OMe
	II-49	CF ₃	H	CF ₃	Ph
	II-50	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
35	II-51	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph
	II-52	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
	II-53	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
	II-54	CF ₃	Cl	F	2-Thienyl
	II-55	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F
40	II-56	CF ₃	Cl	F	Ph
	II-57	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F-5-Me
	II-58	CF ₃	Cl	Cl	Ph-3,5-Me ₂
	II-59	OCHF ₂	F	F	Ph

Nr.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-60	OCHF ₂	F	F	3-Methyl-pyrazol-1-yl
II-61	OCHF ₂	F	F	3-Methyl-2-thienyl
5 II-62	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Me
II-63	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-64	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-65	OCHF ₂	F	F	Ph-4-F
10 II-66	OCHF ₂	F	F	Ph-4-CF ₃
II-67	OCHF ₂	F	F	Ph-4-OMe
II-68	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Cl
II-69	CF ₃	F	F	Ph
II-70	CF ₃	F	F	3-Methyl-pyrazol-1-yl
15 II-71	CF ₃	F	F	3-Methyl-2-thienyl
II-72	CF ₃	F	F	Ph-4-Me
II-73	CF ₃	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-74	CF ₃	F	F	Ph-2-F-5-Me
20 II-75	CF ₃	F	F	Ph-4-F
II-76	CF ₃	F	F	Ph-4-CF ₃
II-77	CF ₃	F	F	Ph-4-OMe
II-78	CF ₃	F	F	Ph-4-Cl

25 Bevorzugt sind fungizide Mischungen die als Komponente a) eine der Verbindungen: I-33, I-35, I-42, I-44, I-46, I-60, oder vorzugsweise I-18, I-28, I-37, und als Komponente b) eine der Verbindungen: II-15, II-32, II-62, II-68 oder vorzugsweise II-59, II-69 enthalten.

30

Das Mengenverhältnis der Verbindungen I und II kann in weiten Bereichen variiert werden; vorzugsweise werden die Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, bevorzugt 50:1 bis 1:1 und insbesondere bevorzugt 20:1 bis 1:1 eingesetzt.

35

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-
40 tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt,
45 zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deutero-

10

myceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

10

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

30 Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

35 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,2 bis 3,0 kg/ha.

40 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,005 bis 6,0 kg/ha, vorzugsweise 0,08 bis 3,0 kg/ha, insbesondere 0,12 bis 2,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 45 0,005 bis 4,0 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 kg/ha, insbesondere 0,08 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

- 5 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
- 10 Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form

15 von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in

20 jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol),

30 chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B.

35 hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-

45 und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

12

Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-
5 ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

10 Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15 Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise
20 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Pro-
25 dukte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II
30 bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der
35 entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schädlinge, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

40 Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schädlinge erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

5

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

10

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

15

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

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

20

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

25

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

30

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

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b .

35

40

Anwendungsbeispiel 1: Protektive Wirksamkeit gegen den durch *Sphaerotheca fuliginea* verursachten Gurkenmehltau

- 45 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10

14

5 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) in-
5 okuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der Keimblattfläche ermittelt.

10

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu
15 erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

20

Tabelle A

25	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	Kontrolle (unbehandelt)	(83 % Befall)	0
	Verbindung I-28	0,125	52
		0,06	3
30	Verbindung I-37	0,25	3
		0,125	3
		0,06	3
	Verbindung II-59	0,025	82
		0,0125	70
35		0,006	58

40

45

Tabelle B

	erfindungsgemäße Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungs- grad*)
5	Verbindung I-28 + Verbindung II-59 0,125 + 0,0125 ppm	100	85
10	Mischung 10 : 1		
	Verbindung I-28 + Verbindung II-59 0,06 + 0,006 ppm Mischung 10 : 1	99	59
15	Verbindung I-28 + Verbindung II-59 0,06 + 0,0125 ppm Mischung 4,8 : 1	94	71
20	Verbindung I-28 + Verbindung II-59 0,06 + 0,025 ppm Mischung 2,4 : 1	96	71
25	Verbindung I-28 + Verbindung II-59 0,125 + 0,006 ppm Mischung 21 : 1	100	80
30	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,125 + 0,0125 ppm Mischung 10 : 1	96	71
35	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,06 + 0,006 ppm Mischung 10 : 1	100	59
40	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,06 + 0,0125 ppm Mischung 4,8 : 1	100	71
45	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,06 + 0,025 ppm Mischung 2,4 : 1	100	71

	erfindungsgemäße Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungs- grad*)
5	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,125 + 0,006 ppm Mischung 21 : 1	100	59
10	Verbindung I-37 + Verbindung II-59 0,25 + 0,006 ppm Mischung 42:1	100	59

*) berechnet nach der Colby-Formel

15 Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobach-
tete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als
der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Syn-
erg 166A. XLS).

20

25

30

35

40

45

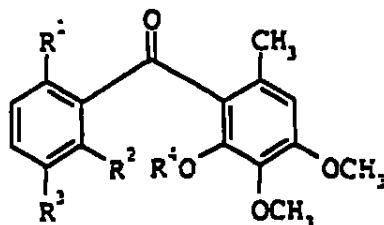
Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5

a) Benzophenone der Formel I,

10



I

in der

15

R¹ für Chlor, Methyl, Methoxy, Acetoxy, Pivaloyloxy oder Hydroxy;

R² für Chlor oder Methyl;

20

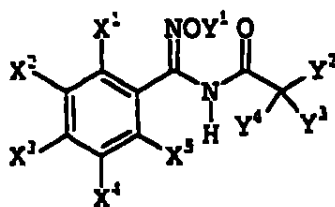
R³ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

R⁴ für C₁-C₆-Alkyl oder Benzyl stehen, wobei der Phenylteil des Benzylrestes einen Halogen oder Methylsubstituenten tragen kann, und

25

b) Oximetherderivate der Formel II,

30



II

wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und Y¹ bis Y⁴ folgende Bedeutung haben:

35

X¹ Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

X² bis X⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

40

Y¹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Cyano, und C₁-C₄-Alkoxy tragen können;

45

- Y² einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkinyl aufweisen können;
- Y³, Y⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, N-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei in Formel I
- R¹ für Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy;
 R² für Methyl;
 R³ für Wasserstoff, Chlor oder Brom; und
 R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht.
3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Benzophenone I zu den Oximetherderivaten der Formel II 50:1 bis 1:1 beträgt.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Benzophenonen der Formel I gemäß Anspruch 1 und Oximetherderivaten der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzophenone der Formel I gemäß Anspruch 1 und Oximetherderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Benzophenone der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,08 bis 3,0 kg/ha aufwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oximetherderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,02 bis 2,0 kg/ha aufwendet.

19

8. Fungizides Mittel, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Benzophenone der Formel I gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil Oximetherderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00414

23

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	A01N35/04 A01N43/50	A01N37/52 A01N43/78	A01N43/10 A01N43/08	A01N43/56 A01N43/58	A01N43/36 A01N43/54
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
IPC 7 A01N					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 August 2000 (2000-08-02) cited in the application *Das ganze Dokument*				1-8
A	EP 0 919 126 A (NIPPON SODA CO) 2 June 1999 (1999-06-02) *Das ganze Dokument*				1-8
A	DE 197 22 223 A (BASF AG) 3 December 1998 (1998-12-03) cited in the application * Das ganze Dokument*				1-8
A	WO 00 72678 A (NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M B H) 7 December 2000 (2000-12-07) *Das ganze Dokument*				1-8
☐ Further documents are listed in the continuation of box C.					
☒ Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents :					
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"E" earlier document but published on or after the international filing date			"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)			"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"A" document member of the same patent family		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
9 July 2002			18/07/2002		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-3040, Tx 31 851 epo nl Fax (+31-70) 340-3016			Authorized officer Nopper-Jaunky, A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00414

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1023834	A	02-08-2000	US	6346535 B1	12-02-2002
			EP	1023834 A1	02-08-2000
EP 0919126	A	02-06-1999	AU	2978097 A	05-01-1998
			EP	0919126 A1	02-06-1999
			US	6156796 A	05-12-2000
			WO	9746097 A1	11-12-1997
DE 19722223	A	03-12-1998	DE	19722223 A1	03-12-1998
			AU	8017798 A	30-12-1998
			BR	9809473 A	25-07-2000
			CN	1258193 T	28-06-2000
			WO	9853689 A1	03-12-1998
			EP	0984694 A1	15-03-2000
			HU	0002075 A2	28-10-2000
			JP	2001526698 T	18-12-2001
			NZ	500946 A	01-02-2002
			PL	337227 A1	14-08-2000
			SK	149999 A3	16-05-2000
			ZA	9804510 A	29-11-1999
WO 0072678	A	07-12-2000	AU	5216200 A	18-12-2000
			WO	0072678 A1	07-12-2000
			EP	1185176 A1	13-03-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	A01N35/04 A01N43/50	A01N37/52 A01N43/78	A01N43/10 A01N43/08	A01N43/56 A01N43/58	A01N43/36 A01N43/54
Nach der internationalen Prioritätsklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RESEARCHIERTE GEBIETE					
Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N					
Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) in der Anmeldung erwähnt *Das ganze Dokument*				1-8
A	EP 0 919 126 A (NIPPON SODA CO) 2. Juni 1999 (1999-06-02) *Das ganze Dokument*				1-8
A	DE 197 22 223 A (BASF AG) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) in der Anmeldung erwähnt * Das ganze Dokument*				1-8
A	WO 00 72678 A (NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M B H) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) *Das ganze Dokument*				1-8
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :					
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist			*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)			*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nützlich ist		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht			*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts		
9. Juli 2002			18/07/2002		
Name und Postenachricht der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018			Bevollmächtigter Beauftragter Nopper-Jaunky, A		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 02/00414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1023834	A	02-08-2000	US	6346535 B1	12-02-2002
			EP	1023834 A1	02-08-2000
EP 0919126	A	02-06-1999	AU	2978097 A	05-01-1998
			EP	0919126 A1	02-06-1999
			US	6156796 A	05-12-2000
			WO	9746097 A1	11-12-1997
DE 19722223	A	03-12-1998	DE	19722223 A1	03-12-1998
			AU	8017798 A	30-12-1998
			BR	9809473 A	25-07-2000
			CN	1258193 T	28-06-2000
			WO	9853689 A1	03-12-1998
			EP	0984694 A1	15-03-2000
			HU	0002075 A2	28-10-2000
			JP	2001526698 T	18-12-2001
			NZ	500946 A	01-02-2002
			PL	337227 A1	14-08-2000
			SK	149999 A3	16-05-2000
			ZA	9804510 A	29-11-1999
WO 0072678	A	07-12-2000	AU	5216200 A	18-12-2000
			WO	0072678 A1	07-12-2000
			EP	1185176 A1	13-03-2002

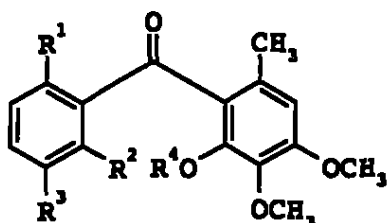
Fungicidal mixtures

The present invention relates to fungicidal mixtures, comprising

5

a) benzophenones of the formula I

10



I

in which

15

R¹ is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;

R² is chlorine or methyl;

20

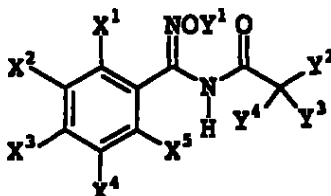
R³ is hydrogen, halogen or methyl; and

R⁴ is C₁-C₆-alkyl or benzyl, where the phenyl moiety of the benzyl radical may carry a halogen or methyl substituent, and

25

b) oxime ether derivatives of the formula II

30



II

where the substituents X¹ to X⁵ and Y¹ to Y⁴ are as defined below:

35

X¹ is halogen, C₁-C₄-haloalkyl or C₁-C₄-haloalkoxy;

X² to X⁵ independently of one another are hydrogen, halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₄-haloalkoxy;

40

Y¹ is C₁-C₄-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₁-C₄-alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl, where these radicals may carry substituents selected from the group consisting of halogen, cyano and C₁-C₄-alkoxy;

45

- 5 y^2 is a phenyl radical or a 5- or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclyl radical having at least one heteroatom selected from the group consisting of N, O and S, where the cyclic radicals may have one to three substituents selected from the group consisting of halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -haloalkoxy, C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkenyl, C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkynyl; and
- 10 y^3 , y^4 independently of one another are hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, N- C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -haloalkyl or C_1 - C_4 -haloalkoxy;

in a synergistically effective amount.

- 15 Moreover, the invention relates to methods for controlling harmful fungi using mixtures of the compounds I and II and to the compositions comprising the compounds I and II.

- 20 The compounds of the formula I, their preparation and their action against harmful fungi are known from the literature (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).

- Mixtures of benzophenones of the formula I with other
25 fungicidally active compounds are known from EP-A 1 023 834.

The compounds of the formula II and processes for their preparation are described in WO-A 96/19442, EP-A 1 017 670 and EP-A 1 017 671.

- 30 DE-A 197 22 223 describes mixtures of compounds of the formula II and active compounds from the class of the Strobilurins.

- It is an object of the present invention to provide further
35 particularly effective mixtures for controlling harmful fungi and in particular for certain indications.

- It is an object of the present invention to provide mixtures which have an improved activity against harmful fungi, combined
40 with a reduced total amount of active compounds applied (synergistic mixtures), with a view to reducing the application rates and improving the activity spectrum of the known compounds I and II.

- 45 We have found that this object is achieved by the mixtures defined at the outset. Moreover, we have found that applying the compounds I and the compounds II simultaneously, i.e. together or

separately, or applying the compounds I and the compounds II successively provides better control of harmful fungi than is possible with the individual compounds alone.

- 5 The mixtures according to the invention act synergistically and are therefore particularly suitable for controlling harmful fungi and in particular powdery mildew fungi in cereals, vegetables, fruit, ornamental plants and grapevines.
- 10 The following compounds of the formula I are preferred mixing partners, the individual preferences applying on their own and in combination.

Preference is given to compounds I in which R^1 is chlorine, 15 methoxy, acetoxy or hydroxyl, and particular preference is given to compounds in which R^1 is methoxy, acetoxy or hydroxyl. Very particular preference is given to compounds in which R^1 is methoxy.

- 20 Mixtures comprising compounds I in which R^2 is chlorine or methyl are mixtures according to the invention. Preference is given to compounds I in which R^2 is methyl.

Moreover, preference is given to compounds I in which R^3 is 25 hydrogen, methyl, chlorine or bromine, and with particular preference hydrogen, chlorine or bromine.

- In addition, preference is given to compounds I in which R^4 is C_1 - C_4 -alkyl or benzyl, where the phenyl moiety of the benzyl 30 radical may carry a halogen or methyl substituent. Particularly preferred are compounds of the formula I in which R^4 is C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl.

Furthermore preferred are compounds of the formula I in which the 35 substituents R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined below:

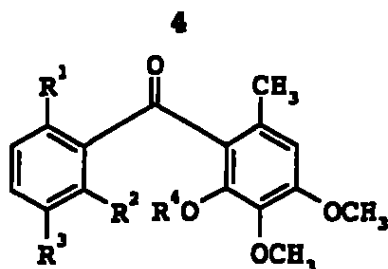
- R^1 is methoxy, acetoxy or hydroxyl;
 R^2 is methyl;
 R^3 is hydrogen, chlorine or bromine; and
 R^4 is C_1 - C_4 -alkyl.

40

In addition, particular preference is given to compounds of the formula I in which the substituents are as defined in Table 1 below:

45

5



I

10

15

20

25

30

35

40

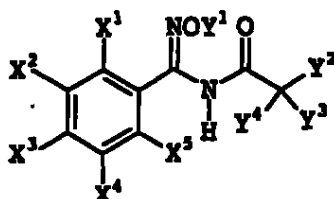
45

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-1	methoxy	Cl	H	methyl
I-2	methoxy	Cl	methyl	methyl
I-3	methoxy	Cl	H	n-propyl
I-4	methoxy	Cl	H	n-butyl
I-5	methoxy	Cl	H	benzyl
I-6	methoxy	Cl	H	2-fluorobenzyl
I-7	methoxy	Cl	H	3-fluorobenzyl
I-8	methoxy	Cl	H	4-fluorophenyl
I-9	methoxy	Cl	H	2-methylphenyl
I-10	methoxy	Cl	H	3-methylphenyl
I-11	methoxy	Cl	H	4-methylphenyl
I-12	methoxy	Cl	Br	methyl
I-13	methoxy	Cl	Br	n-propyl
I-14	methoxy	Cl	Br	n-butyl
I-15	methoxy	Cl	Br	benzyl
I-16	methoxy	Cl	Br	2-fluorobenzyl
I-17	methoxy	methyl	H	methyl
I-18	methoxy	methyl	Cl	methyl
I-19	methoxy	methyl	H	n-propyl
I-20	methoxy	methyl	H	n-butyl
I-21	methoxy	methyl	H	benzyl
I-22	methoxy	methyl	H	2-fluorobenzyl
I-23	methoxy	methyl	H	3-fluorobenzyl
I-24	methoxy	methyl	H	4-fluorophenyl
I-25	methoxy	methyl	H	2-methylphenyl
I-26	methoxy	methyl	H	3-methylphenyl
I-27	methoxy	methyl	H	4-methylphenyl
I-28	methoxy	methyl	Br	methyl
I-29	methoxy	methyl	Br	n-propyl
I-30	methoxy	methyl	Br	n-butyl
I-31	methoxy	methyl	Br	benzyl
I-32	methoxy	methyl	Br	2-fluorobenzyl
I-33	acetoxy	methyl	H	methyl
I-34	acetoxy	methyl	Cl	methyl

	No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5	I-35	acetoxy	methyl	Br	methyl
	I-36	hydroxy	methyl	H	methyl
	I-37	hydroxy	methyl	Cl	methyl
	I-38	hydroxy	methyl	Br	methyl
	I-39	pivaloyloxy	methyl	H	methyl
10	I-40	pivaloyloxy	methyl	Cl	methyl
	I-41	pivaloyloxy	methyl	Br	methyl
	I-42	Cl	Cl	H	methyl
	I-43	Cl	Cl	H	n-propyl
	I-44	Cl	Cl	H	n-butyl
15	I-45	Cl	Cl	H	benzyl
	I-46	Cl	Cl	H	2-fluorobenzyl
	I-47	Cl	Cl	H	3-fluorobenzyl
	I-48	Cl	Cl	H	4-fluorophenyl
	I-49	Cl	Cl	H	2-methylphenyl
20	I-50	Cl	Cl	H	3-methylphenyl
	I-51	Cl	Cl	H	4-methylphenyl
	I-52	Cl	Cl	Br	methyl
	I-53	Cl	Cl	Br	n-propyl
	I-54	Cl	Cl	Br	n-butyl
25	I-55	Cl	Cl	Br	benzyl
	I-56	Cl	Cl	Br	2-fluorobenzyl
	I-57	methyl	methyl	H	methyl
	I-58	methyl	methyl	H	n-propyl
	I-59	methyl	methyl	H	n-butyl
30	I-60	methyl	methyl	H	benzyl
	I-61	methyl	methyl	H	2-fluorobenzyl
	I-62	methyl	methyl	H	3-fluorobenzyl
	I-63	methyl	methyl	H	4-fluorophenyl
	I-64	methyl	methyl	H	2-methylphenyl
35	I-65	methyl	methyl	H	3-methylphenyl
	I-66	methyl	methyl	H	4-methylphenyl
	I-67	methyl	methyl	Br	methyl
	I-68	methyl	methyl	Br	n-propyl
	I-69	methyl	methyl	Br	n-butyl
40	I-70	methyl	methyl	Br	benzyl
	I-71	methyl	methyl	Br	2-fluorobenzyl

Mixing components b) are the oxime ether derivatives of the formula II

5



II

10 where the substituents X^1 to X^5 and Y^1 to Y^4 are as defined below:

X^1 is halogen, C_1 - C_4 -haloalkyl or C_1 - C_4 -haloalkoxy;

15 X^2 to X^5 independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy or C_1 - C_4 -haloalkoxy;

20 Y^1 is C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkynyl, C_1 - C_4 -alkyl- C_3 - C_7 -cycloalkyl, where these radicals may carry substituents selected from the group consisting of halogen, cyano and C_1 - C_4 -alkoxy;

25 Y^2 is a phenyl radical or a 5- or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclyl radical having at least one heteroatom selected from the group consisting of N, O and S, where the cyclic radicals may have one to three substituents selected from the group consisting of halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -haloalkoxy, C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkenyl, 30 C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkynyl; and

Y^3 , Y^4 independently of one another are hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio, N- C_1 - C_4 -alkylamino, 35 C_1 - C_4 -haloalkyl or C_1 - C_4 -haloalkoxy.

Among the compounds II, preference is given to those in which

X^1 is chlorine, difluoromethoxy or trifluoromethyl;

X^2 and X^3 are hydrogen;

40 X^4 is hydrogen or fluorine;

X^5 is chlorine, fluorine, trifluoromethyl or difluoromethoxy;

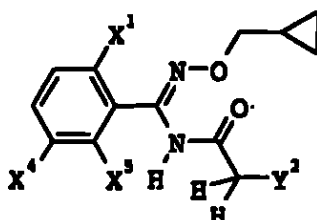
Y^1 is methylenecyclopropyl;

45 Y^2 is unsubstituted or substituted phenyl, thienyl, pyrazolyl, pyrrolyl, imidazolyl, thiazolyl, furyl, pyridazinyl or pyrimidinyl. Preferred substituents on these ring systems are halogen (in particular F and Cl),

C₁-C₄-alkoxy (in particular methoxy) and C₁-C₄-alkyl (in particular methyl). The number of ring substituents may be from 1 to 3, in particular 1 or 2. Unsubstituted phenyl or phenyl which is substituted in the 4-position by fluorine, methyl, trifluoromethyl or methoxy are particularly preferred;

5 y³ and y⁴ are hydrogen.

Preferred compounds of the formula II are compiled in Table 2 below.



II.1

Table 2:

No.	x ¹	x ⁴	x ⁵	y ²
20 II-1	Cl	H	F	Ph
II-2	Cl	H	F	Ph-2-F
II-3	Cl	H	F	Ph-2,4-F ₂
II-4	Cl	H	F	Ph-2-F-3-Me
25 II-5	Cl	H	F	Ph-2-F-4-OMe
II-6	Cl	H	F	Ph-3,5-Me ₂
II-7	Cl	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-8	Cl	H	F	3-methyl-2-thienyl
30 II-9	Cl	H	F	2-thienyl
II-10	Cl	H	Cl	Ph
II-11	Cl	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-12	Cl	H	CF ₃	2-thienyl
35 II-13	Cl	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-14	Cl	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-15	Cl	H	CF ₃	Ph
II-16	OCHF ₂	H	F	Ph
II-17	OCHF ₂	H	F	Ph-2-F
40 II-18	OCHF ₂	H	F	Ph-4-F
II-19	OCHF ₂	H	F	Ph-4-CF ₃
II-20	OCHF ₂	H	F	Ph-4-OMe
II-21	OCHF ₂	H	F	Ph-4-Me
45 II-22	OCHF ₂	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-23	OCHF ₂	H	F	3-methyl-2-thienyl
II-24	OCHF ₂	H	F	2-thienyl

No.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-25	OCHF ₂	H	Cl	Ph
II-26	OCHF ₂	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-27	OCHF ₂	H	CF ₃	2-thienyl
II-28	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-29	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-30	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph
II-31	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-32	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph
II-33	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-34	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-35	CF ₃	H	F	Ph
II-36	CF ₃	H	F	Ph-2-F
II-37	CF ₃	H	F	Ph-4-F
II-38	CF ₃	H	F	Ph-4-Me
II-39	CF ₃	H	F	Ph-4-OMe
II-40	CF ₃	H	F	Ph-4-CF ₃
II-41	CF ₃	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-42	CF ₃	H	F	3-methyl-2-thienyl
II-43	CF ₃	H	F	2-thienyl
II-44	CF ₃	H	Cl	Ph
II-45	CF ₃	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-46	CF ₃	H	CF ₃	2-thienyl
II-47	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-48	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-49	CF ₃	H	CF ₃	Ph
II-50	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-51	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph
II-52	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-53	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-54	CF ₃	Cl	F	2-thienyl
II-55	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F
II-56	CF ₃	Cl	F	Ph
II-57	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F-5-Me
II-58	CF ₃	Cl	Cl	Ph-3,5-Me ₂
II-59	OCHF ₂	F	F	Ph
II-60	OCHF ₂	F	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-61	OCHF ₂	F	F	3-methyl-2-thienyl
II-62	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Me
II-63	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-4-OMe

No.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-64	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-65	OCHF ₂	F	F	Ph-4-F
II-66	OCHF ₂	F	F	Ph-4-CF ₃
II-67	OCHF ₂	F	F	Ph-4-OMe
II-68	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Cl
II-69	CF ₃	F	F	Ph
II-70	CF ₃	F	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-71	CF ₃	F	F	3-methyl-2-thienyl
II-72	CF ₃	F	F	Ph-4-Me
II-73	CF ₃	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-74	CF ₃	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-75	CF ₃	F	F	Ph-4-F
II-76	CF ₃	F	F	Ph-4-CF ₃
II-77	CF ₃	F	F	Ph-4-OMe
II-78	CF ₃	F	F	Ph-4-Cl

- 20 Preference is given to fungicidal mixtures, which comprise, as component a), one of the compounds: I-33, I-35, I-42, I-44, I-46, I-60, or preferably I-18, I-28, I-37, and, as component b), one of the compounds: II-15, II-32, II-62, II-68, or preferably II-59, II-69.

25 The quantitative ratio of the compounds I and II can be varied within wide ranges; the active compounds are preferably employed in a weight ratio in the range from 20:1 to 1:20, preferably from 10:1 to 1:10, with particular preference from 5:1 to 1:5.

35 When preparing the mixtures, it is preferred to employ the pure active compounds I and II, to which further active compounds against harmful fungi or other pests, such as insects, arachnids or nematodes, or else herbicidal or growth-regulating active ingredients or fertilizers can be admixed.

40 The mixtures of the compounds I and II, or the compounds I and II used simultaneously, jointly or separately, exhibit outstanding activity against a wide range of phytopathogenic fungi, in particular from the classes of the Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes and Deuteromycetes. Some of them act systemically and can therefore be employed as foliar- and soil-acting fungicides.

45

They are especially important for controlling a large number of fungi in a variety of crop plants, such as cotton, vegetable species (e.g. cucumbers, beans, tomatoes, potatoes and cucurbits), barley, grass, oats, bananas, coffee, maize, fruit
5 species, rice, rye, soya, grapevine, wheat, ornamentals, sugar cane, and a variety of seeds.

They are particularly suitable for controlling the following phytopathogenic fungi: *Erysiphe graminis* (powdery mildew) in
10 cereals, *Erysiphe cichoracearum* and *Sphaerotheca fuliginea* in cucurbits, *Podosphaera leucotricha* in apples, *Uncinula necator* in grapevines, *Puccinia* species in cereals, *Rhizoctonia* species in cotton, rice and lawns, *Ustilago* species in cereals and sugar cane, *Venturia inaequalis* (scab) in apples, *Helminthosporium*
15 species in cereals, *Septoria nodorum* in wheat, *Botrytis cinerea* (gray mold) in strawberries, vegetables, ornamentals and grapevines, *Cercospora arachidicola* in groundnuts, *Pseudocercospora herpotrichoides* in wheat and barley, *Pyricularia oryzae* in rice, *Phytophthora infestans* in potatoes
20 and tomatoes, *Plasmopara viticola* in grapevines, *Pseudoperonospora* species in hops and cucumbers, *Alternaria* species in vegetables and fruit, *Mycosphaerella* species in bananas and *Fusarium* and *Verticillium* species.

25 They can furthermore be employed in the protection of materials (for example the protection of wood), for example against *Paecilomyces variotii*.

The compounds I and II can be applied simultaneously, that is
30 either together or separately, or successively, the sequence, in the case of separate application, generally not having any effect on the result of the control measures.

Depending on the kind of effect desired, the application rates of
35 the mixtures according to the invention are, in particular in agricultural crop areas, from 0.01 to 10 kg/ha, preferably 0.1 to 5 kg/ha, in particular 0.2 to 3.0 kg/ha.

The application rates of the compounds I are from 0.005 to
40 6.0 kg/ha, preferably 0.08 to 3.0 kg/ha, in particular 0.12 to 2.0 kg/ha.

Correspondingly, in the case of the compounds II, the application rates are from 0.005 to 4.0 kg/ha, preferably 0.02 to 2.0 kg/ha,
45 in particular 0.08 to 1.0 kg/ha.

For seed treatment, the application rates of the mixture are generally from 0.001 to 250 g/kg of seed, preferably 0.01 to 100 g/kg, in particular 0.01 to 50 g/kg.

5 If phytopathogenic harmful fungi are to be controlled, the separate or joint application of the compounds I and II or of the mixtures of the compounds I and II is effected by spraying or dusting the seeds, the plants or the soils before or after sowing of the plants, or before or after plant emergence.

10

The fungicidal synergistic mixtures according to the invention or the compounds I and II can be formulated for example in the form of ready-to-spray solutions, powder and suspensions or in the form of highly concentrated aqueous, oily or other suspensions, 15 dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts, materials for broadcasting or granules, and applied by spraying, atomizing, dusting, broadcasting or watering. The use form depends on the intended purpose; in any case, it should ensure as fine and uniform as possible a distribution of the mixture according to 20 the invention.

The formulations are prepared in a known manner, e.g. by extending the active compound with solvents and/or carriers, if desired using emulsifiers and dispersants, it being possible also 25 to use other organic solvents as auxiliary solvents if water is used as the diluent. Suitable auxiliaries for this purpose are essentially: solvents such as aromatics (e.g. xylene), chlorinated aromatics (e.g. chlorobenzenes), paraffins (e.g. mineral oil fractions), alcohols (e.g. methanol, butanol), 30 ketones (e.g. cyclohexanone), amines (e.g. ethanolamine, dimethylformamide) and water; carriers such as ground natural minerals (e.g. kaolins, clays, talc, chalk) and ground synthetic minerals (e.g. finely divided silica, silicates); emulsifiers such as nonionic and anionic emulsifiers (e.g. polyoxyethylene 35 fatty alcohol ethers, alkylsulfonates and arylsulfonates) and dispersants such as lignosulfite waste liquors and methylcellulose.

Suitable surfactants are the alkali metal salts, alkaline earth 40 metal salts and ammonium salts of aromatic sulfonic acids, e.g. ligno-, phenol-, naphthalene- and dibutylnaphthalenesulfonic acid, and of fatty acids, alkyl- and alkylarylsulfonates, alkyl, lauryl ether and fatty alcohol sulfates, and salts of sulfated hexa-, hepta- and octadecanols, or of fatty alcohol glycol 45 ethers, condensates of sulfonated naphthalene and its derivatives with formaldehyde, condensates of naphthalene or of the naphthalenesulfonic acids with phenol and formaldehyde,

76
26

12

polyoxyethylene octylphenol ether, ethoxylated isooctyl-, octyl-
or nonylphenol, alkylphenyl or tributylphenyl polyglycol ethers,
alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty
alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil,
5 polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene alkyl ethers,
lauryl alcohol polyglycol ether acetate, sorbitol esters,
lignosulfite waste liquors or methylcellulose.

Powders, materials for broadcasting and dusts can be prepared by
10 mixing or jointly grinding the compounds I or II or the mixture
of the compounds I and II with a solid carrier.

Granules (e.g. coated granules, impregnated granules or
homogeneous granules) are usually prepared by binding the active
15 compound, or active compounds, to a solid carrier.

Fillers or solid carriers are, for example, mineral earths, such
as silicas, silica gels, silicates, talc, kaolin, limestone,
lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth,
20 calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium oxide, ground
synthetic materials and fertilizers, such as ammonium sulfate,
ammonium phosphate, ammonium nitrate, ureas, and products of
vegetable origin, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal
and nutshell meal, cellulose powders or other solid carriers.

25

The formulations generally comprise from 0.1 to 95% by weight,
preferably 0.5 to 90% by weight, of one of the compounds I and II
or of the mixture of the compounds I and II. The active compounds
are employed in a purity of from 90% to 100%, preferably 95% to
30 100% (according to NMR spectrum or HPLC).

The compounds I or II, the mixtures, or the corresponding
formulations, are applied by treating the harmful fungi, their
habitat, or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces
35 to be kept free from them with a fungicidally effective amount of
the mixture, or of the compounds I and II in the case of separate
application.

Application can be effected before or after infection by the
40 harmful fungi.

Use Example

The synergistic activity of the mixtures according to the
45 invention can be demonstrated by the following experiments:

13

The active compounds, separately or together, are formulated as a 10% emulsion in a mixture of 63% by weight of cyclohexanone and 27% by weight of emulsifier, and diluted with water to the desired concentration.

5

Evaluation is carried out by determining the infected leaf areas in percent. These percentages are converted into efficacies. The efficacy (W) is calculated as follows using Abbot's formula:

10

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

α corresponds to the fungal infection of the treated plants in % and

β corresponds to the fungal infection of the untreated

15 (control) plants in %

An efficacy of 0 means that the infection level of the treated plants corresponds to that of the untreated control plants; an efficacy of 100 means that the treated plants were not infected.

20

The expected efficacies of the mixtures of the active compounds were determined using Colby's formula [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] and compared with the observed efficacies.

25

$$\text{Colby's formula: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E expected efficacy, expressed in % of the untreated control, when using the mixture of the active compounds A and B at the concentrations a and b

30

x efficacy, expressed in % of the untreated control, when using active compound A at a concentration of a

y efficacy, expressed in % of the untreated control, when using active compound B at a concentration of b.

35

40

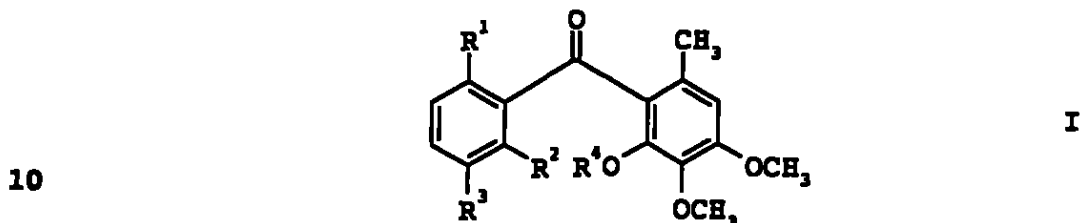
45

14

We claim:

1. A fungicidal mixture, comprising

5 a) benzophenones of the formula I



in which

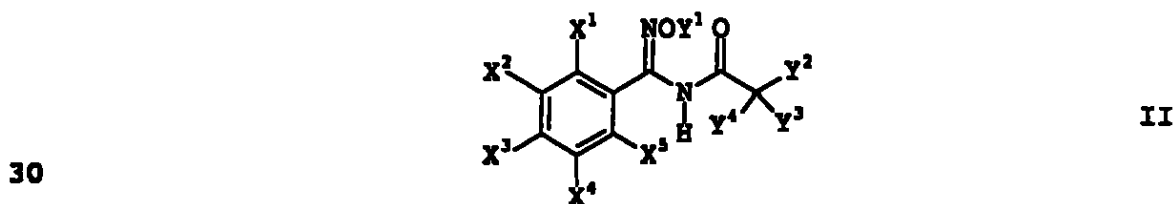
15 R^1 is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;

R^2 is chlorine or methyl;

20 R^3 is hydrogen, halogen or methyl; and

R^4 is C_1 - C_6 -alkyl or benzyl, where the phenyl moiety of the benzyl radical may carry a halogen or methyl substituent, and

25 b) oxime ether derivatives of the formula II



where the substituents X^1 to X^5 and Y^1 to Y^4 are as defined below:

35 X^1 is halogen, C_1 - C_4 -haloalkyl or C_1 - C_4 -haloalkoxy;

X^2 to X^5 independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy or C_1 - C_4 -haloalkoxy;

40 Y^1 is C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_2 - C_6 -alkynyl, C_1 - C_4 -alkyl- C_3 - C_7 -cycloalkyl, where these radicals may carry substituents selected from the group consisting of halogen, cyano and C_1 - C_4 -alkoxy;

45

15

Y² is a phenyl radical or a 5- or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclyl radical having at least one heteroatom selected from the group consisting of N, O and S, where the cyclic radicals may have one to three substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkenyl, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkynyl;

Y³, Y⁴ independently of one another are hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, N-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-haloalkyl or C₁-C₄-haloalkoxy;

in a synergistically effective amount.

2. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where in formula I

R¹ is methoxy, acetoxy or hydroxyl;
R² is methyl;
R³ is hydrogen, chlorine or bromine; and
R⁴ is C₁-C₄-alkyl.

3. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of the benzophenones I to the oxime ether derivatives of the formula II is from 20:1 to 1:20.

4. A method for controlling harmful fungi, which comprises treating the harmful fungi, their habitat or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them with benzophenones of the formula I as set forth in claim 1 and oxime ether derivatives of the formula II as set forth in claim 1.

5. A method as claimed in claim 4, wherein benzophenones of the formula I as set forth in claim 1 and oxime ether derivatives of the formula II as set forth in claim 1 are applied simultaneously, that is either together or separately, or successively.

6. A method as claimed in claim 4 or 5, wherein the benzophenones of the formula I as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.08 to 3.0 kg/ha.

16

7. A method as claimed in any of claims 4 to 6, wherein the oxime ether derivatives of the formula II as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.02 to 2.0 kg/ha.

5 8. A fungicidal composition, which is conditioned in two parts, one part comprising benzophenones of the formula I as set forth in claim 1 in a solid or liquid carrier and the other part comprising oxime ether derivatives of the formula II as set forth in claim 1 in a solid or liquid carrier.

10

15

20

25

30

35

40

45

Fungicidal mixtures

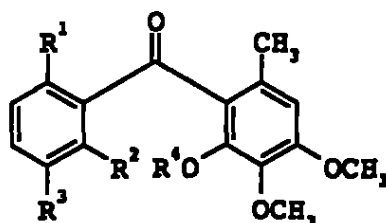
Abstract

5

Fungicidal mixtures, comprising

a) benzophenones of the formula I

10



I

15 in which

R¹ is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;

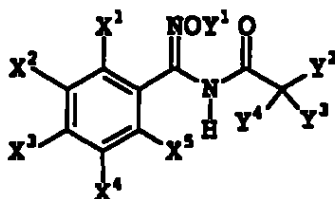
R² is chlorine or methyl;

20 R³ is hydrogen, halogen or methyl; and

R⁴ is C₁-C₆-alkyl or benzyl, where the phenyl moiety of the benzyl radical may carry a halogen or methyl substituent, and

25 b) oxime ether derivatives of the formula II

30



II

where the substituents X¹ to X⁵ and Y¹ to Y⁴ are as defined in the description;

35 in a synergistically effective amount, methods for controlling harmful fungi using mixtures of the compounds I and II and compositions comprising them are described.

40

45

Patente, Marken u. Lizenzen

13. Sep. 2002

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

H. Stes

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 26 August 2002 (26.08.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/052106	
International application No. PCT/EP02/00414 ✓	International filing date (day/month/year) 17 January 2002 (17.01.02) ✓

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address SCHERER, Maria Hermann-Jürgens-Str. 30 76829 Landau Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address SCHERER, Maria Hermann-Jürgens-Str. 30 76829 Landau-Godramstein Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer A. ZOLTANSKY (Fax: 338 89 75) Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

FC

43

2262

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 052106	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/00414	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;">Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/01/2002</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;">Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/01/2001</td></tr></table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/01/2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/01/2001
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/01/2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/01/2001		
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A01N35/04			
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.			
1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.			
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: - I ☒ Grundlage des Berichts - II ☐ Priorität - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung			
Datum der Einreichung des Antrags 19/07/2002	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.09.2002		
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523856 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Nopper-Jaunky, A Tel. Nr. +49 89 2399 7708 		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/00414

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezzeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP02/00414**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).
- (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

In diesem Bescheid werden folgende, im Recherchenbericht zitierte Dokumente (D) genannt; die Numerierung wird auch im weiteren Verfahren beibehalten:

- D1: EP-A-1 023 834 (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02)
in der Anmeldung erwähnt
- D2: EP-A-0 919 126 (NIPPON SODA CO) 2. Juni 1999 (1999-06-02)
- D3: DE 197 22 223 A (BASF AG) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) in der
Anmeldung erwähnt
- D4: WO 00 72678 A (NOVARTIS-ERFINDUNGEN
VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M B H) 7. Dezember 2000 (2000-12-07)

Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf fungizide Mischungen die Benzophenone der Formel I und Benzamidoxime der Formel II in einer synergistisch wirksamen Menge enthalten.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Neuheit (Art. 33(2) PCT)

Im Dokument D1 werden fungiziden Mischungen aus Benzophenonen der Formel I mit anderen Fungiziden wie Benomyl, Captan oder Carboxin offenbart. Ein Verweis auf eine fungizide Mischung von einen Benzophenone der Formel I mit einem Benzamidoxime der Formel II läßt sich von D1 nicht entnehmen.

Dokument D2 offenbart landwirtschaftliche/gartenbauliche antibakterielle Zusammensetzungen, bestehend aus Benzamidoxime der Formel II und mindestens einem von einem anderen wie in Anspruch 1 offenbarten Bakterizid. Kein Benzophenone der Formel I wird in D2 verwendet.

Dokument D3 beschreibt fungizide Mischungen die mindestens eine der folgenden Verbindungen enthält: a) ein Carbamate, b) ein Oximethercarbonsäureester, c) ein

Oximethercarbonsäureamid oder ein Benzamidoxime. Kein Benzophenone wird in den fungiziden Mischungen benutzt.

Dokument D4 offenbart fungizide Zusammensetzungen, bestehend aus Benzophenone der Formel I und Phenyllessigsäure-Methylester-Derivate. Benzamidoxime-Derivate der Formel II werden nicht benutzt.

Angesichts der Dokumente D1-D4 gilt der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-8 als neu.

Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Die durch die vorliegende Anmeldung zu lösende Aufgabe kann in einer verbesserten Wirkung der bekannten Verbindungen I und II gegen Schadpilze gesehen werden. Durch die in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Testergebnisse konnte gezeigt werden, daß Mischungen von I und II synergistisch wirken. Da dem Fachmann die Verwendung einer Kombination von I und II gemäß der vorliegenden Ansprüchen 1-8 nicht nahegelegt wird, kann das Vorliegen einer erfinderischen Tätigkeit ebenfalls anerkannt werden.

Industrielle Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT)

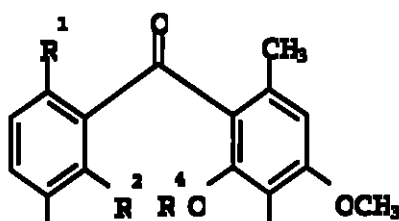
Wird anerkannt für die Ansprüche 1 bis 8.

19602

MEZCLAS FUNGICIDAS**Descripción**

La presente invención comprende mezclas fungicidas que contienen

a) benzofenonas de la fórmula I

**I**

en la que

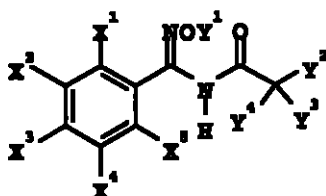
R^1 equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidroxilo;

R^2 equivale a cloro o metilo;

R^3 equivale a hidrógeno, halógeno o metilo; y

R^4 equivale a alquilo (C_1-C_6) o bencilo, siendo que la parte fenilo del radical bencilo puede portar un halógeno o un sustituyente de metilo, y

b) derivados de oximeter de la fórmula II

**II**

siendo que los sustituyentes X^1 a X^5 y Y^1 a Y^4 tienen el siguiente significado:

X^1 halógeno, halogenalquilo (C_1-C_4) halogenalcóxi (C_1-C_4);

X^2 a X^5 independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1-C_4), halogenalquilo (C_1-C_4), alcóxi (C_1-C_4) o halogenalcóxi (C_1-C_4);

Y^1 es alquilo (C_1-C_4), alquénilo (C_1-C_6), alquínilo (C_2-C_6), alquilo (C_1-C_4)-cicloalquilo (C_3-C_7), pudiendo estos radicales portar sustituyentes

seleccionados del grupo de halógenos, cianos y alcoxi (C₁-C₄);

Y² un radical fenilo o un radical heterociclilo saturado o no saturado de 6 elementos con al menos un heteroátomo seleccionado del grupo N, O y S, pudiendo presentar los radicales cíclicos uno a tres substituyentes seleccionados del grupo de halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄), halogenalcoxi (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquenilo (C₂-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquinilo (C₂-C₄); y

Y³, Y⁴ independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), N-alquilamino (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄) o halogenalcoxi (C₁-C₄)

en una cantidad de acción sinérgica.

Además la invención comprende procedimientos para combatir hongos nocivos con mezclas de los compuestos I y II y los agentes que contienen los compuestos I y II.

Los compuestos de la fórmula I, su obtención y su acción contra hongos nocivos se conocen de la bibliografía (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).

De EP-A 1 023 834 se conocen mezclas con benzofenonas de la fórmula I con otros principios activos fungicidas.

Los compuestos de la fórmula II, así como los procedimientos para su obtención se describen en WO-A 96/19442, EP-A 1 017 670 y EP-A 1 017 671.

En la DE-A 197 22 223 se describen mezclas de compuestos de la fórmula II y los principios activos de la clase de las estrobilurinas.

El objetivo de la presente invención fue poner a disposición otras mezclas especialmente efectivas para combatir hongos nocivos y especialmente para determinadas indicaciones.

En vistas de una reducción de las cantidades empleadas y un incremento del espectro de acción de los compuestos I y II conocidos, se basó la presente

invención en mezclas que presentan una aumentada acción contra hongos nocivos (mezclas sinérgicas) conjuntamente con una menor cantidad total de principios activos aplicados.

Conforme a ello se obtuvieron las mezclas antes definidas. Además se encontró que con la aplicación simultánea, es decir la aplicación conjunta o por separado de los compuestos I y de los compuestos II o en la aplicación subsecuente de los compuestos I y II pueden combatirse mejor hongos nocivos que con los compuestos individuales.

Las mezclas de la invención actúan sinérgicamente y son por ello especialmente apropiados para combatir hongos nocivos y especialmente los auténticos oidios en cereales, verdura, fruta, plantas de adorno y en la vid.

Los siguientes compuestos de la fórmula I se prefieren como partes de mezcla, debiendo leerse las diferentes preferencias tomadas en forma individual y en combinaciones.

Se prefieren compuestos de la fórmula I, en los que R^1 equivale a cloro, metoxi, acetoxi o hidroxilo, siendo de especial preferencia los compuestos, en los que R^1 equivale a metoxi, acetoxi o hidroxilo. De máxima preferencia son los compuestos, en los que R^1 significa metoxi.

Conforme la invención son las mezclas que contienen los compuestos I, en los que R^2 significa cloro o metilo. Se prefieren los compuestos I, en los que R^2 significa metilo.

Además se prefieren los compuestos I, en los que R^3 equivale a hidrógeno, metilo, cloro o bromo, siendo de preferencia especial hidrógeno, cloro o bromo.

Paralelamente se prefieren los compuestos I, en los que R^4 equivale a alquilo (C_1-C_4) o bencilo, pudiendo la parte fenilo portar un halógeno o un sustituyente metilo. De especial preferencia son los compuestos de la fórmula I, en los que R^4 equivale a alquilo (C_1-C_4) y preferentemente metilo.

Se prefieren además los compuestos de la fórmula I, en los que los

sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tienen el siguiente significado:

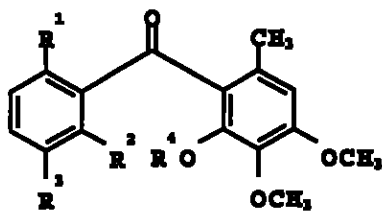
R^1 metoxi, acetoxi o hidroxilo;

R^2 metilo;

R^3 hidrógeno, cloro o bromo; y

R^4 alquilo (C_1 - C_4).

En forma paralela son de especial preferencia los compuestos de la fórmula I, en los que los sustituyentes tienen el significado indicado en la siguiente tabla 1:



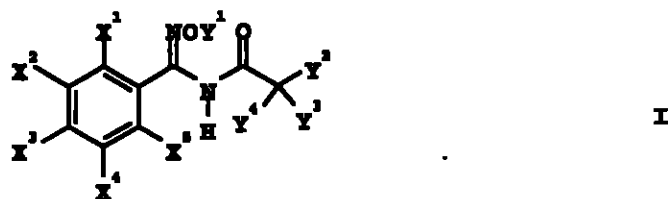
I

Nº	R^1	R^2	R^3	R^4
I-1	Metoxi	Cl	H	Metilo
I-2	Metoxi	Cl	Metilo	Metilo
I-3	Metoxi	Cl	H	n-propilo
I-4	Metoxi	Cl	H	n-butilo
I-5	Metoxi	Cl	H	Bencilo
I-6	Metoxi	Cl	H	2-fluorobencilo
I-7	Metoxi	Cl	H	3-fluorobencilo
I-8	Metoxi	Cl	H	4-fluorofenilo
I-9	Metoxi	Cl	H	2-metilfenilo
I-10	Metoxi	Cl	H	3-metilfenilo
I-11	Metoxi	Cl	H	4-metilfenilo
I-12	Metoxi	Cl	Br	Metilo
I-13	Metoxi	Cl	Br	n-propilo
I-14	Metoxi	Cl	Br	n-butilo
I-15	Metoxi	Cl	Br	Bencilo
I-16	Metoxi	Cl	Br	2-fluorobencilo
I-17	Metoxi	Metilo	H	Metilo
I-18	Metoxi	Metilo	Cl	Metilo
I-19	Metoxi	Metilo	H	n-propilo
I-20	Metoxi	Metilo	H	n-butilo
I-21	Metoxi	Metilo	H	Bencilo

I-22	Metoxi	Metilo	H	2-fluorobencilo
I-23	Metoxi	Metilo	H	3-fluorobencilo
I-24	Metoxi	Metilo	H	4-fluorofenilo
I-25	Metoxi	Metilo	H	2-metilfenilo
I-26	Metoxi	Metilo	H	3-metilfenilo
I-27	Metoxi	Metilo	H	4-metilfenilo
I-28	Metoxi	Metilo	Br	Metilo
I-29	Metoxi	Metilo	Br	n-propilo
I-30	Metoxi	Metilo	Br	n-butilo
I-31	Metoxi	Metilo	Br	Bencilo
I-32	Metoxi	Metilo	Br	2-fluorobencilo
I-33	Acetoxi	Metilo	H	Metilo
I-34	Acetoxi	Metilo	Cl	Metilo
I-35	Acetoxi	Metilo	Br	Metilo
I-36	Hidroxi	Metilo	H	Metilo
I-37	Hidroxi	Metilo	Cl	Metilo
I-38	Hidroxi	Metilo	Br	Metilo
I-39	Pivaloiloxi	Metilo	H	Metilo
I-40	Pivaloiloxi	Metilo	Cl	Metilo
I-41	Pivaloiloxi	Metilo	Br	Metilo
I-42	Cl	Cl	H	Metilo
I-43	Cl	Cl	H	n-propilo
I-44	Cl	Cl	H	n-butilo
I-45	Cl	Cl	H	Bencilo
I-46	Cl	Cl	H	2-fluorobencilo
I-47	Cl	Cl	H	3-fluorobencilo
I-48	Cl	Cl	H	4-fluorofenilo
I-49	Cl	Cl	H	2-metilfenilo
I-50	Cl	Cl	H	3-metilfenilo
I-51	Cl	Cl	H	4-metilfenilo
I-52	Cl	Cl	Br	Metilo
I-53	Cl	Cl	Br	n-propilo
I-54	Cl	Cl	Br	n-butilo
I-55	Cl	Cl	Br	Bencilo
I-56	Cl	Cl	Br	2-fluorobencilo
I-57	Metilo	Metilo	H	Metilo

I-58	Metilo	Metilo	H	n-propilo
I-59	Metilo	Metilo	H	n-butilo
I-60	Metilo	Metilo	H	Bencilo
I-61	Metilo	Metilo	H	2-fluorobencilo
I-62	Metilo	Metilo	H	3-fluorobencilo
I-63	Metilo	Metilo	H	4-fluorofenilo
I-64	Metilo	Metilo	H	2-metilfenilo
I-65	Metilo	Metilo	H	3-metilfenilo
I-66	Metilo	Metilo	H	4-metilfenilo
I-67	Metilo	Metilo	Br	Metilo
I-68	Metilo	Metilo	Br	n-propilo
I-69	Metilo	Metilo	Br	n-butilo
I-70	Metilo	Metilo	Br	Bencilo
I-71	Metilo	Metilo	Br	2-fluorobencilo

Como componente de mezcla b) se utilizan los derivados de oximeter de la fórmula II



teniendo los sustituyentes X^1 a X^5 e Y^1 a Y^4 el siguiente significado:

X^1 halógeno, halogenalquilo (C_1 - C_4) halogenalcoksi (C_1 - C_4);

X^2 a X^5 independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1 - C_4), halogenalquilo (C_1 - C_4), alcoxí (C_1 - C_4) o halogenalcoksi (C_1 - C_4);

Y^1 alquilo (C_1 - C_4), alquenilo (C_2 - C_6), alquinilo (C_2 - C_6), alquilo (C_1 - C_4)-cicloalquilo (C_3 - C_7), pudiendo estos radicales portar sustituyentes seleccionados del grupo halógeno, ciano y alcoxí (C_1 - C_4);

Y^2 un radical fenilo o un radical heterociclilo saturado o no saturado de 5 o 6 elementos con al menos un heteroátomo, seleccionado del grupo N, O y S, pudiendo presentar los radicales cíclicos uno a tres sustituyentes

seleccionados del grupo de halógenos, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄), halogenalconxi (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquenilo (C₂-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquinilo (C₂-C₄); y
Y³, Y⁴ independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), N-alquilamino (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄) o halogenalconxi (C₁-C₄).

Entre los compuestos II se prefieren aquellos, en los que son:

- X¹ cloro, difluorometoxi o trifluorometilo;
- X² y X³ hidrógeno;
- X⁴ hidrógeno o fluoro;
- X⁵ cloro, fluoro, trifluorometilo o difluorometoxi;
- Y¹ metilenciclopropilo;
- Y² fenilo, tienilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, tiazolilo, furilo, piridazinilo y pirimidinilo eventualmente sustituido. Son sustituyentes preferidos en estos sistemas cíclicos el halógeno (especialmente F y Cl), alcoxi (C₁-C₄) (especialmente metoxi) y alquilo (C₁-C₄) (especialmente metilo). La cantidad de sustituyentes cíclicos puede ser de 1 a 3, especialmente 1 a 2. Se prefieren especialmente el fenilo no sustituido o el fenilo sustituido en posición 4 por fluoro, metilo, trifluormetilo o metoxi;
- Y³ y Y⁴ hidrógeno.

En la siguiente tabla 2 se indican compuestos preferidos de la fórmula II.

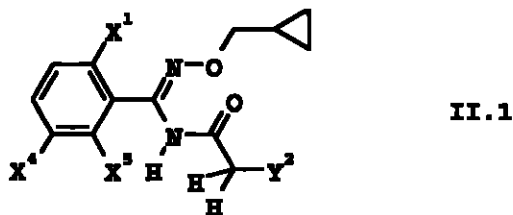


Tabla 2

Nº	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ⁴
II-1	Cl	H	F	Ph

II-2	Cl	H	F	Ph-2-F
II-3	Cl	H	F	Ph-2, 4-F ₂
II-4	Cl	H	F	Ph-2-F-3-Me
II-5	Cl	H	F	Ph-2-F-4-OMe
II-6	Cl	H	F	Ph-3, 5-Me ₂
II-7	Cl	H	F	3-metil-pirazol-1-il
II-8	Cl	H	F	3-metil-2-tienil
II-9	Cl	H	F	2-tienil
II-10	Cl	H	Cl	Ph
II-11	Cl	H	Cl	Ph-2, 4-F ₂
II-12	Cl	H	CF ₃	2-tienil
II-13	Cl	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-14	Cl	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-15	Cl	H	CF ₃	Ph
II-16	OCHF ₂	H	F	Ph
II-17	OCHF ₂	H	F	Ph-2-F
II-18	OCHF ₂	H	F	Ph-4-F
II-19	OCHF ₂	H	F	Ph-4-CF ₃
II-20	OCHF ₂	H	F	Ph-4-OMe
II-21	OCHF ₂	H	F	Ph-4-Me
II-22	OCHF ₂	H	F	3-metil-pirazol-1-il
II-23	OCHF ₂	H	F	3-metil-2-tienil
II-24	OCHF ₂	H	F	2-tienil
II-25	OCHF ₂	H	Cl	Ph
II-26	OCHF ₂	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-27	OCHF ₂	H	CF ₃	2-tienil
II-28	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-29	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-30	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph
II-31	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-32	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph
II-33	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-34	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-35	CF ₃	H	F	Ph
II-36	CF ₃	H	F	Ph-2-F
II-37	CF ₃	H	F	Ph-4-F

II-38	CF ₃	H	F	Ph-4-Me
II-39	CF ₃	H	F	Ph-4-OMe
II-40	CF ₃	H	F	Ph-4-CF ₃
II-41	CF ₃	H	F	3-metil-pirazol-1-il
II-42	CF ₃	H	F	3-metil-2-tienil
II-43	CF ₃	H	F	2-tienil
II-44	CF ₃	H	Cl	Ph
II-45	CF ₃	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-46	CF ₃	H	CF ₃	2-tienil
II-47	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-48	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-49	CF ₃	H	CF ₃	Ph
II-50	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-51	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph
II-52	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-53	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-54	CF ₃	Cl	F	2-tienil
II-55	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F
II-56	CF ₃	Cl	F	Ph
II-57	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F-5-Me
II-58	CF ₃	Cl	Cl	Ph-3,5-2-Me ₂
II-59	OCHF ₂	F	F	Ph
II-60	OCHF ₂	F	F	3-metil-pirazol-1-il
II-61	OCHF ₂	F	F	3-metil-2-tienil
II-62	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Me
II-63	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-64	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-65	OCHF ₂	F	F	Ph-4-F
II-66	OCHF ₂	F	F	Ph-4-CF ₃
II-67	OCHF ₂	F	F	Ph-4-OMe
II-68	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Cl
II-69	CF ₃	F	F	Ph
II-70	CF ₃	F	F	3-metil-pirazol-1-il
II-71	CF ₃	F	F	3-metil-2-tienil
II-72	CF ₃	F	F	Ph-4-Me
II-73	CF ₃	F	F	Ph-2-F-4-OMe

57

II-74	CF₃	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-75	CF₃	F	F	Ph-4-F
II-76	CF₃	F	F	Ph-4-CF₃
II-77	CF₃	F	F	Ph-4-OMe
II-78	CF₃	F	F	Ph-4-Cl

Se prefieren mezclas fungicidas que contengan como componente a) uno de los compuestos: I-33, I-35, I-42, I-44, I-46, I-60 o de preferencia I-18, I-28, I-37, y como componente b) uno de los compuestos: II-15, II-32, II-62, II-68 o de preferencia II-59, II-69.

La relación de cantidad de los compuestos I y II puede variarse en un amplio rango; preferentemente se utilizan los principios activos en una relación de peso en el rango de 100:1 hasta 0,1:1, de preferencia 50:1 hasta 1:1 y de especial preferencia 20:1 hasta 1:1.

Preferentemente al preparar las mezclas se emplean los principios activos I y II, a los que pueden agregarse otros principios activos contra hongos nocivos o contra otros animales dañinos como insectos, arácnidos o nematodos o también principios activos herbicidas o reguladores de crecimiento o fertilizantes.

La aplicación de las mezclas de los compuestos I y II o la aplicación simultánea, conjunta o por separado de los compuestos I y II se destacan por una excelente acción contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, especialmente de la clase de las Ascomycetas, Basidiomycetas, Phycomycetas y Deuteromycetas. En parte presentan acción sistémica y por ello pueden asimismo usarse como fungicidas foliares o de suelo.

Tienen especial importancia para combatir una cantidad de hongos en los distintos cultivos como el algodón, las plantas de verdura (p. ej. pepinos, chauchas, tomates, papas y zapallos), cebada, gramíneas, avena, bananas, café, maíz, frutales, arroz, centeno, soja, vid, trigo, plantas de adorno, caña de azúcar, así como en una cantidad de semillas.

Resultan especialmente apropiadas para combatir los siguientes hongos fitopatógenos: *Erysiphe graminis* (auténtico oidio) en cereales, *Erysiphe cichoracearum* y *Spaerotheca fuliginea* en plantas de zapallos, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en la vid, tipos de *Puccinia* en cereales, tipos de *Rhizoctonia* en el algodón, arroz y gramíneas, tipos de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* (roña) en manzanas, tipos de *Helminthosporium* en cereales, *Septoria nodorum* en el trigo, *Botrytis cinera* (podredumbre gris) en frutillas, verdura, plantas de adorno y vid, *Cercospora arachidicola* en el maní, *Pseudocercospora herpotrichoides* en el trigo y la cebada, *Pyricularia oryzae* en el arroz, *Phytophthora infestans* en papas y tomates, *Plasmopara viticola* en la vid, tipos de *Pseudoperonospora* en el lúpulo y los pepinos, tipos de *Alternaria* en verdura y fruta, tipos de *Mycosphaerella* en bananas, así como tipos de *Fusarium* y *Verticillium*.

Además pueden aplicarse para la protección de material (p. ej. protección de madera), por ejemplo contra *Paecilomyces variotii*.

Los compuestos I y II pueden aplicarse simultáneamente, es decir en forma conjunta o separada, o subsecuentemente, no teniendo en general importancia alguna el orden en la aplicación separada respecto del éxito del tratamiento.

Las cantidades utilizadas de las mezclas conforme la invención, especialmente para superficies de cultivo agrícola, de acuerdo al efecto deseado son de aproximadamente 0,01 hasta 10 kg/ha, de preferencia 0,1 hasta 5 kg/ha, especialmente 0,2 hasta 3,0 kg/ha.

Las cantidades empleadas para el compuesto I son de 0,005 hasta 6,0 kg/ha, de preferencia 0,08 hasta 3,0 kg/ha, especialmente 0,12 hasta 2,0 kg/ha.

Las cantidades usadas para el compuesto II correspondientemente son de 0,005 hasta 4,0 kg/ha, de preferencia 0,02 hasta 2,0 kg/ha, especialmente 0,08 hasta 1,0 kg/ha.

Para el tratamiento de semillas para siembra por lo general se utilizan

cantidades de mezcla de 0,001 hasta 250 g/kg semilla, preferentemente 0,01 hasta 100 g/kg, especialmente 0,01 hasta 50 g/kg.

En tanto deban combatirse hongos nocivos patógenos para plantas, se efectúa la aplicación por separado o en forma conjunta de los compuestos I y II o de las mezclas de los compuestos I y II a través del rociado o espolvoreado de las semillas, de las plantas o de los suelos antes o después de la siembra de las plantas, así como antes o después del crecimiento de las plantas.

Las mezclas fungicidas sinérgicas conforme la invención o los compuestos I y II pueden por ejemplo prepararse en forma de soluciones, polvo y suspensiones que pueden rociarse directamente o en forma de suspensiones acuosas u oleosas muy concentradas u otras suspensiones, dispersiones, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, agentes de espolvoreado, agentes de dispersión o granulados y aplicarse por rociado, atomizado, espolvoreado, esparcido o vertido. La forma de aplicación depende de la finalidad de uso; en cada caso debe garantizar una distribución lo más fina y pareja posible de la mezcla conforme la invención.

Las fórmulas se obtienen del modo conocido, p. ej. por dilución del principio activo con diluyentes y/o sustancias vehículo, en caso deseado empleando agentes de emulsión y de dispersión, pudiendo usarse como diluyente en el caso de agua también otros diluyentes orgánicos como diluyentes auxiliares. Como excipientes esencialmente puede usarse los siguientes: diluyentes como aromáticos (p. ej. xilol), aromáticos clorados (p. ej. clorobenzoles), parafinas (p. ej. fracciones de petróleo), alcoholes (p. ej. metanol, butanol), cetonas (p. ej. ciclohexanona), aminas (p. ej. etanolamina, dimetilformamida) y agua; vehículos como harinas minerales naturales (p. ej. caolín, alúmina, talco, tiza) y harinas minerales sintéticas (p. ej. ácido silícico de alta dispersión, silicatos); agentes de emulsión como emulsionantes no ionógenos y aniónicos (p. ej. éter de alcohol graso polioxietileno,

alquilsulfonatos y arilsulfonatos) y agentes de dispersión como lejías residuales de sulfito de lignino y metilcelulosa.

Como agentes tensioactivos se emplean sales alcalinas, alcalinotérreas, sales de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, p. ej. ácido lignosulfónico, fenolsulfónico, naftalensulfónico y dibutilnaftalen-sulfónico, así como de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo y alquilarilo, sulfatos de alquilo, de lauriléter y de alcohol graso, así como sales de hexa, hepta y octadecanoles sulfatados o glicoléteres de ácidos grasos, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalensulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isooctil, octil o nonilfenol etoxilado, alquilfenol o tributilfenilpoliglicoléter, alquilarilpoliéteralcoholes, isotridecilaalcohol, condensados de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaalquiléter o polioxipropileno, acetato de poliglicoléter de alcohol láurico, éster de sorbita, lejías residuales de sulfito de lignino o metilcelulosa.

Pueden obtenerse polvos y agentes de dispersión y espolvoreado por mezclado o molido conjunto de los compuestos I o II o de la mezcla de los compuestos I y II con un vehículo sólido.

Los granulados (p. ej. granulados envolventes, de impregnado u homogéneos) se obtienen habitualmente por ligado del o de los principio/s activo/s a un vehículo sólido.

Como sustancias de relleno o vehículos sólidos se emplean, por ejemplo tierras minerales como silicagel, ácidos silícicos, geles silícicos, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, tiza, bol, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomea, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, así como fertilizantes como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereales, harina de corteza, de madera y de cáscara de nuez, celulosa en polvo u otros

vehículos sólidos.

Las fórmulas por lo general contienen 0,1 hasta 95% peso, de preferencia 0,5 hasta 90% peso de uno de los compuestos I o II o de la mezcla de los compuestos I y II. Los principios activos allí se emplean con una pureza del 90% al 100%, de preferencia del 95% al 100% (según espectro NMR ó HPLC).

La aplicación de los compuestos I ó II, de las mezclas o de las correspondientes fórmulas se efectúa de modo tal, que se realiza el tratamiento de los hongos nocivos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o ambientes que deben mantenerse libres de ellos, con una cantidad efectiva fungicida de mezcla, o de los compuestos I y II en aplicación separada.

La aplicación puede efectuarse antes o después de la infección con los hongos nocivos.

Ejemplo de aplicación

La acción sinérgica de las mezclas conforme la invención puede demostrarse con los siguientes ensayos:

Los principios activos se preparan en forma separada o conjunta como emulsión al 10% en una mezcla de 63% peso de ciclohexanona y 27% peso de un emulsionante y se diluyen con agua correspondientemente a la concentración deseada.

La evaluación se realiza al determinar el porcentaje de las hojas infectadas. Estos valores de porcentaje son transformados en grados de acción. El grado de acción (**W**) se determina de la siguiente manera por la fórmula de Abbot:

$$W = (1 - \Delta) \times 100 / E$$

Δ equivale a la infección fungicida de las plantas tratadas en % y

62

E equivale a la infección fungicida de las plantas sin tratar (plantas de control) en %

Con un grado de acción 0 la infección de las plantas tratadas equivale a la de las plantas sin tratar; con un grado de acción de 100 las plantas tratadas no presentaron infección.

Los grados de acción esperados de las mezclas de principio activo se determinan según la fórmula Colby [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se comparan con los grados de acción observados.

Fórmula Colby : $E = x + y - x \cdot y / 100$

E grado de acción teórico, expresado en % del control sin tratar, al emplear la mezcla de los principios activos A y B en las concentraciones a y b

x el grado de acción expresado en % del control sin tratar, al emplear el principio activo A en la concentración a

y el grado de acción expresado en % del control sin tratar, al emplear el principio activo B en la concentración b

Ejemplo de aplicación 1: acción de protección contra el oidio del pepino ocasionado por *Spaerotheca fuliginea*.

Las hojas de plantines de pepino del tipo “víbora china” criados en macetas se rociaron hasta mojarlos totalmente en el estado de germinación de hoja con un preparado acuoso de principio activo, que se obtuvo a partir de una solución base compuesta por 10% de principio activo, 85% de ciclohexanona y 5% de agente de emulsión. 20 horas después de secarse el rociado, las plantas se inocularon con una suspensión acuosa de esporas del oidio de pepino (*Spaerotheca fuliginea*). Luego las plantas fueron cultivadas durante 7 días en un invernadero a temperaturas entre 20 y 24°C y una humedad relativa ambiente de 60% a 80%. Luego se determinó en forma visual el % de

infección del oidio según la extensión en la superficie de la hoja germinada.

Los valores determinados visualmente para el porcentaje de superficie de hojas infectadas se transformaron a grado de acción en % del control sin tratar. El grado de acción 0 equivale a la misma infección como en el control sin tratar, el grado de acción 100 es igual a 0% de infección. El grado de acción esperado para combinaciones de principios activos se determinaron según la fórmula Colby (Colby, S.R. ("Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds, 15, S. 20 -22, 1967) y se compararon con los grados de acción observados.

Tabla A

Principio activo	Concentración del principio activo en el caldo de rociado en ppm	Grado de acción en % del control sin tratar
Control (sin tratar)	(83% infección)	0
Compuesto I-28	0,125	52
	0,06	3
Compuesto I-37	0,25	3
	0,125	3
	0,06	3
Compuesto II-59	0,025	82
	0,0125	70
	0,006	58

Tabla B

Combinaciones de la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto I-28 + compuesto II-59 0,125 + 0,0125 ppm mezcla 10:1	100	85

Compuesto I-28 + compuesto II-59 0,06 + 0,006 ppm mezcla 10:1	99	59
Compuesto I-28 + compuesto II-59 0,06 + 0,0125 ppm mezcla 4,8:1	94	71
Compuesto I-28 + compuesto II-59 0,06 + 0,025 ppm mezcla 2,4:1	96	71
Compuesto I-28 + compuesto II-59 0,0125 + 0,006 ppm mezcla 21:1	100	80
Compuesto I-37 + compuesto II-59 0,125 + 0,0125 ppm mezcla 10:1	96	71
Compuesto I-37 + compuesto II-59 0,06 + 0,006 ppm mezcla 10:1	100	59
Compuesto I-37 + compuesto II-59 0,06 + 0,0125 ppm mezcla 4,8:1	100	71
Compuesto I-37 + compuesto II-59 0,06 + 0,025 ppm mezcla 2,4:1	100	71
Compuesto I-37 + compuesto II-59 0,125 + 0,006 ppm mezcla 21:1	100	59
Compuesto I-37 + compuesto		

65

65

II-59	100	59
0,25 + 0,006 ppm		
mezcla 42:1		

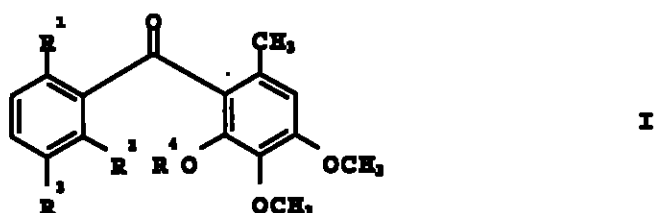
*) calculado con la fórmula Colby

De los resultados del ensayo surge que el grado de acción observado en todas las relaciones de mezcla es mayor que el grado de acción calculado previamente con la fórmula Colby (de Synerg 166 A. XLS).

REIVINDICACIONES

1.- Mezclas fungicidas que contienen

a) benzofenonas de la fórmula I



en la que

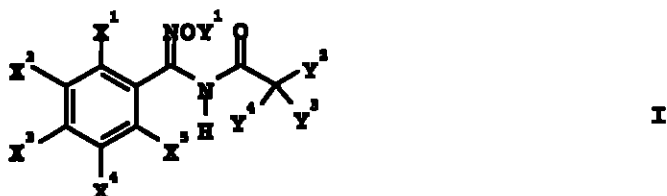
R^1 equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidroxilo;

R^2 equivale a cloro o metilo;

R^3 equivale a hidrógeno, halógeno o metilo; y

R^4 equivale a alquilo (C_1-C_6) o bencilo, siendo que la parte fenilo del radical bencilo puede portar un halógeno o un sustituyente de metilo, y

b) derivados de oximéter de la fórmula II



siendo que los sustituyentes X^1 a X^5 y Y^1 a Y^4 tienen el siguiente significado:

X^1 halógeno, halogenalquilo (C_1-C_4) halogenalcóxi (C_1-C_4);

X^2 a X^5 independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1-C_4), halogenalquilo (C_1-C_4), alcóxi (C_1-C_4) o halogenalcóxi (C_1-C_4);

Y^1 es alquilo (C_1-C_4), alquénilo (C_1-C_6), alquínilo (C_2-C_6), alquilo (C_1-C_4)-cicloalquilo (C_3-C_7), pudiendo estos radicales portar sustituyentes seleccionados del grupo de halógenos, cianos y alcóxi (C_1-C_4);

Y^2 un radical fenilo o un radical heterociclilo saturado o no saturado de 6 elementos con al menos un heteroátomo seleccionado del grupo N, O

y S, pudiendo presentar los radicales cíclicos uno a tres substituyentes seleccionados del grupo de halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄), halogenalconxi (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquenilo (C₂-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquinilo (C₂-C₄); y

Y³, Y⁴ independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), N-alquilamino (C₁-C₄), halogenalquilo (C₁-C₄) o halogenalconxi (C₁-C₄)

en una cantidad de acción sinérgica.

2.- Mezclas fungicidas de acuerdo a la reivindicación 1, siendo que en la fórmula I

R¹ es metoxi, acetoxi o hidroxí;

R² es metilo;

R³ es hidrógeno, cloro o bromo; y

R⁴ es alquilo (C₁-C₄).

3.- Mezclas fungicidas de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación de peso de las benzofenonas I con respecto a los derivados de oxímeto de la fórmula II es de 50:1 hasta 1:1.

4.- Procedimiento para combatir hongos nocivos caracterizado porque a los hongos nocivos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o ambientes que deben mantenerse libres de ellos, son tratados con benzofenonas de la fórmula I de acuerdo a la reivindicación 1 y con derivados de oxímeto de la fórmula II de acuerdo a la reivindicación 1.

5.- Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 4, caracterizado porque las benzofenonas de la fórmula I de acuerdo a la reivindicación 1 y los derivados de oxímeto de la fórmula II de acuerdo a la reivindicación 1 son aplicados simultáneamente, o sea en forma conjunta o por separado o de modo subsecuente.

6.- Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque las benzofenonas de la fórmula I de acuerdo a la

reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 0,08 hasta 3,0 kg/ha.

7.- Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 4 a 6, caracterizado porque los derivados de oximeter de la fórmula II de acuerdo a la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 0,02 hasta 2,0 kg/ha.

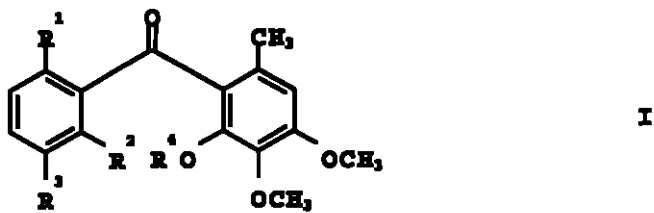
8.- Agentes fungicidas condicionados en dos partes, en el que una parte contiene benzofenonas de la fórmula I de acuerdo a la reivindicación 1 en un vehículo sólido o líquido y la otra parte contiene derivados de oximeter de la fórmula II de acuerdo a la reivindicación 1 en un vehículo sólido o líquido.

BUENOS AIRES, ENERO DE 2002.-

RESUMEN

Mezclas fungicidas que contienen

a) benzofenonas de la fórmula I



en la que

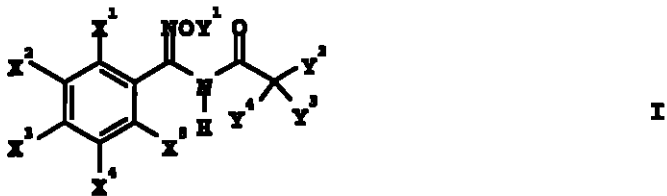
R¹ equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidrox;

R² equivale a cloro o metilo;

R³ equivale a hidrógeno, halógeno o metilo; y

R⁴ equivale a alquilo (C₁-C₆) o bencilo, siendo que la parte fenilo del radical bencilo puede portar un halógeno o un sustituyente de metilo, y

b) derivados de oximeter de la fórmula II



siendo que los sustituyentes X¹ a X⁵ y Y¹ a Y⁴ se definen como en la descripción;

en una cantidad de acción sinérgica, procedimientos para combatir hongos nocivos con mezclas de los compuestos I y II y agentes que las contienen.

Expediente No		03036702	No de Folio
Item		No de unidades	✓
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA	✓	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

orig final

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 03056792 00000000

Folios: 71

Fecha (IMP): 2003-07-04 17:51:16

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 44,019
FECHA : JUNIO 24 DE 2003

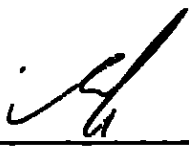
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	11076229	24/06/2003	28,973,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 00361-041-011-6

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorporará el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha: Radicación : 83056702 00000000 Folios: 71

Fecha (MIB): 2003-07-04 17:31:16

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NUCI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES