



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

Q3-56704

54. TÍTULO

MEZCLAS FUNGICIDAS que comprenden una benzofenona, un carbamato, un derivado de azol y un procedimiento para combatir hongos nocivos.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

AOIN 35/04

71. SOLICITANTE

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

Ludwigshafen, República Federal de Alemania

74. APODERADO

Emilio Ferrero

Código No. 1093

22. BOGOTÁ, D. C.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 056704 00

PETITORIO

7

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 83836704 00000000 Folios: 00
Fecha (ARR): 2003-07-04 17:57:16
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2026 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 AKTIENGESELLSCHAFT**
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: clientes@camyo.com.

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número: 438.019 T.P. 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

- 1 **Bernd MÜLLER**
Stockingerstrasse 7,
D-67227 Frankenthal,
República Federal de Alemania
- 3- **Eberhard AMMERMAN**
Von-Gagem-Str. 2,
64646 Heppenheim,
República Federal de Alemania
- 5- **Gisela LORENZ**
Erlenweg 13,
D-67434 Hambach,
República Federal de Alemania
- 7- **Maria SCHERER**
Hermann-Jürgens-Strasse 30,
D-76829 Landau,
República Federal de Alemania
- 9- **Joachim LEYENDECKER**
Otto-Hahn-Strasse 28,
D-67454 Hassloch,
República Federal de Alemania

- 2- **Ingo ROSE**
B 5,10,
D-68159, Mannheim,
República Federal de Alemania
- 4- **Reinhard STIERL**
Ginsterstr. 17,
D-67112 Mutterstadt,
República Federal de Alemania
- 6- **Siegfried STRATHMANN**
Donnersbergstrasse 9,
D-67117 Limburgerhof,
República Federal de Alemania
- 8- **Klaus SCHELBERGER**
Traminerweg 2,
D-67161 Gönnsheim,
República Federal de Alemania
- 10- **Egon HADEN**
Römerstrasse 1,
D-67259 Kleinniedesheim,
República Federal de Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/00411Publicación Internacional No. WO 02/056886 A1Fecha: 17 de enero de 2002Fecha : 25 de julio de 2002

2

6

(54)

MEZCLAS FUNGICIDAS que comprenden una benzofenona, un carbamato, un derivado de azol y un protectivo para combatir hongos nocivos. (folio 91)

7

Clasificación Internacional (51)

A01N 35/04, 47/24/, 43/653

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud	
		SI ☒ NO ☐	DE	18 de enero de 2001	101 02 279.4
		DE	15 de mayo de 2001	101 23 734.40	

9

Comprobante de pago No.: 03- 44.017

Fecha: 24 de junio de 2003

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.

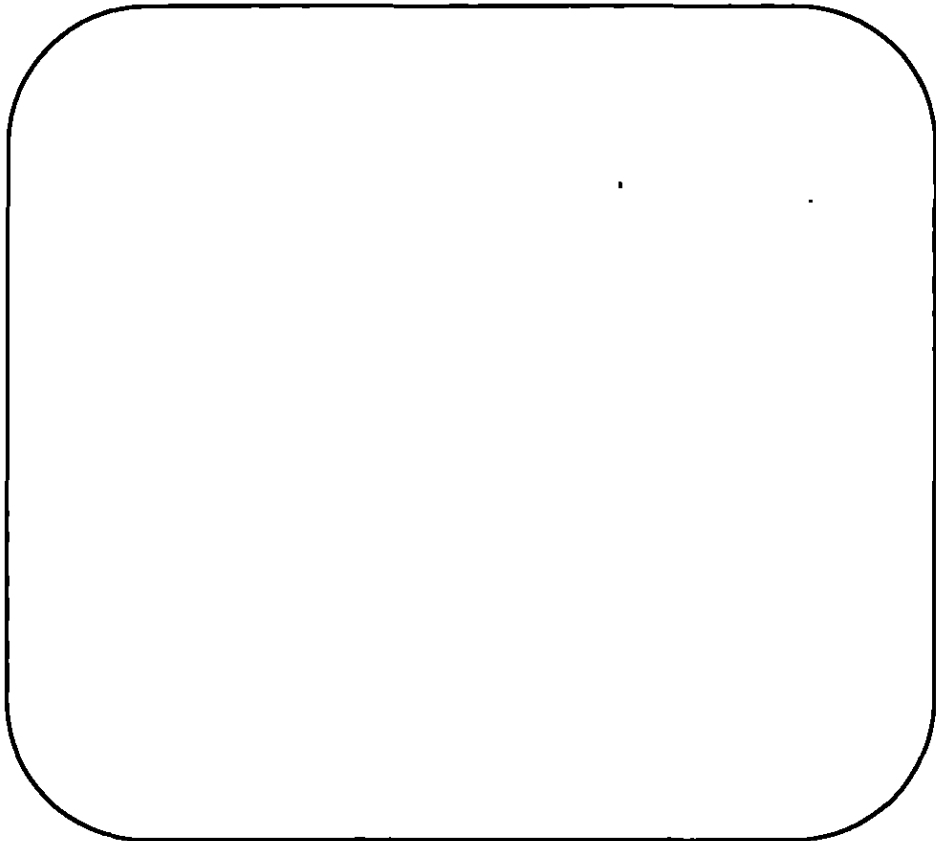
☐

Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:

3



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JBP/VGC-Id-

BOGOTÁ, COLOMBIA

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 Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

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

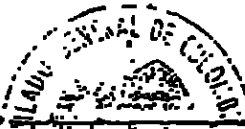
verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Mähdungen 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 ersetzt, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen 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 ausüben, 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 Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu dessen Zweck: Ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ermächtigen, die genannten Institutionen oder Behörden, die Vertretung ausüben oder nicht, vorzugehen, das mit Verwaltungs, streitigen, Verwaltungs- und juristischen Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten; a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sammel-, Defensen- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung; Namen und Wohnortänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtnahmen, 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.

Unterzeichnet heute am **17. März 1989**

in **D-6700 Ludwigshafen**

[Unterschrift]
ppa. Richters



U.R.Nr. 1407/89

Ich beglaubige hiermit die Echtheit der vorstehenden, eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein handelnden Herren:

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

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

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 bescheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



[Handwritten signature of Thomas Walter]

Th. Walter
Notario Sinto
as en el L. de Notarios
del P. de S. de S. de S.

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

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

[Handwritten signature of Franz Serfas]

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM

[Vertical handwritten note:]
RECEIVED
17 MAR 1989
11:00 AM
NOTARY
PABLO WALTER



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-----
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

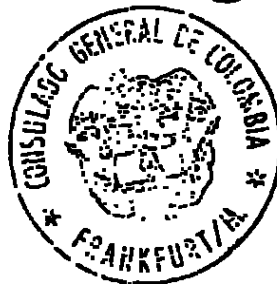
El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

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

Don \$ 03.60 del Law E. G. M. K.



No - 0077

Martha Niño de Staud
Cónsul General de Colombia

100

100

100

100

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Boletín No. 85664
12 JUL 2003

COMO NOTARIO JEFES DE CIRCULO
DE BOGOTA, HAN ENVIADO QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

62 JUL 2003

PABLO

Cartra Mir
C/ta. de la Presidencia de la República
Bogotá, D.C. 110001

Cartra Mir
SECRETARÍA DE ESTADO ACUSA
Bogotá, D.C. 110001

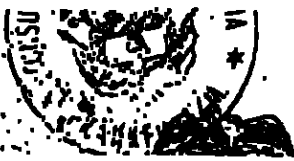


6

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

02 JUL 2003

[Handwritten signature]



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

No. 0077

CONSULADO GENERAL

CONSULADO GENERAL

COMO NOTARIO SEYTO ID. DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONFIERE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
02 JUL 2003

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

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.-

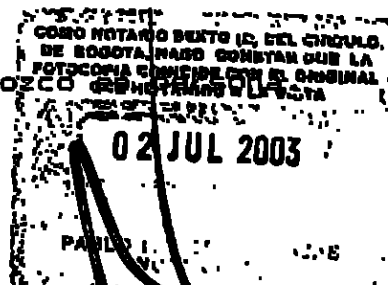
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

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 Wizel 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

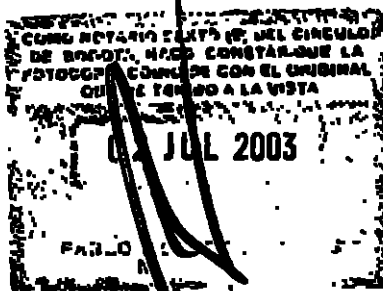
Notario de Ludwigshafen

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



9

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 ANRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registación No. 569 M. Anstalt

COMUNICACION
BOGOTÁ, P.
MAYO 1989

LUZ Anriaga de Herben

05 AGO. 1999

SANTO DOMINGO, D.R.

COMUNICACION
BOGOTÁ, P.
MAYO 1989

02 JUL 2003

NOTARIA JUDICIAL
ABLO MENDEZ
SANTO DOMINGO, D.R.

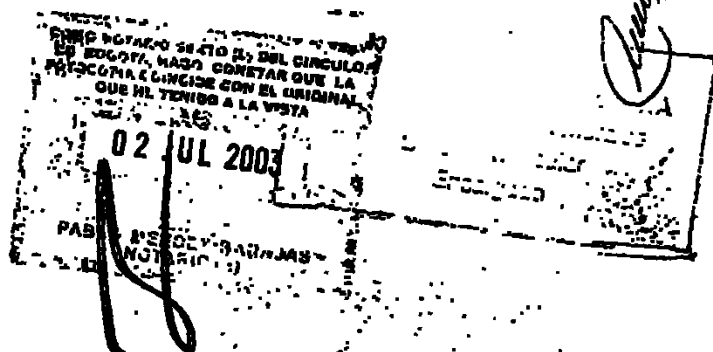
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Legat. 28 JUL 1963 No. 89043

HAZCE CONSTAR

Que el señor
Luz DE Heredia
 cuya firma aparece al pie del presente
 documento, desempeña en un hecho
 las funciones de...



881051599954



**DECLARACION Y PAGO DEL
 IMPUESTO D**

**TIMBR
 NACIONAL**

16 013 01 000045 1

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES	1 Administración de Impuestos de: BOGOTA		Código 03	2 Teléfono 2120100
	3 Documento de identificación (marque X) C.C. & T.I. ☐ NIT. ☒ No. 860041367 D.V. ☒		4 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
	5 Documento de identificación (marque X) C.C. & T.I. ☒ NIT. ☐ No. 19'301.629 D.V. ☐		6 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 60 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 Número documentos insuados 1
	9 Relación oficial (tipo) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989 PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER COLO 0361-52-218-8			

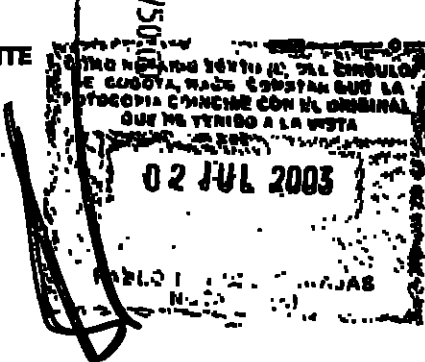
FIRMA	Responsable del pago
	Nombre C.C. No. 19'301.629

CÓDIGO DE VALORES	1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	VP 750
	2 Sanciones	VS ☐
	3 Impuestos de m...	IM ☐
	4 TOTAL A PAGAR (impuestos 1+2+3)	TP 750
FORMA DE PAGO	Efectivo ☒ Cheque ☐ No. ☐	Código Banco ☐

DEM-31-V-88

CONTRIBUYENTE

MH 1000/88



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES CAVELEYES

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,

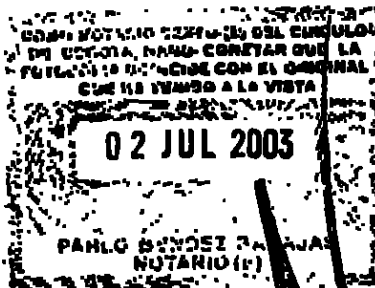


GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

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. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-c.mparecio, el Doctor Samir F. GARCIA

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 6729071
expedida en Bogotá y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento otorgado por D. P. HUAYAS (ILUSTRADO)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-c.mparecio, el Doctor Samir F. GARCIA

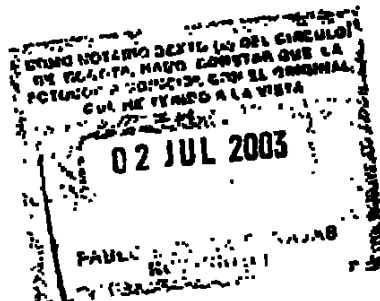
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2872924
expedida en Bogotá y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nuevos Creaciones
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



[Handwritten signature]

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/056686 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A01N 35/04,
47/24, 43/653

Joachim [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 26, 67454 Hassloch
(DE). HADEN, Egon [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67259
Kleinniedesheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00411

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

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

(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.

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 02 279.4 18. Januar 2001 (18.01.2001) DE
101 23 734(6) 15. Mai 2001 (15.05.2001) DE

(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,
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).

(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): MÜLLER, Bernd
[DE/DE]; Stockingerstrasse 7, 67227 Frankenthal (DE).
ROSE, Ingo [DE/DE]; B 5.10, 68159 Mannheim (DE).
AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.
2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard
[DE/DE]; Ginsterstr. 17, 67112 Mutterstadt (DE).
LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Ham-
bach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Don-
nersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHERER,
Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, 76829 Lan-
dan (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Tramin-
erweg 2, 67161 Gönheim (DE). LEYENDECKER,

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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.

52103
030309

WO 02/056686 A1

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures, containing a) a benzophenone of formula (I), b) a carbamate of formula (II) and c) an azole derivative of formula (III), in synergistically effective amounts and a method for the treatment of noxious fungi with mixtures of compounds (I), (II) and (III). The active substances of formula (I), (II) and (III) are defined in the description.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend a) ein Benzophenon der Formel (I), b) ein Carbamat der Formel (II), und c) ein Azolderivat der Formel (III), in einer synergistisch wirksamen Menge, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen (I), (II) und (III). Die Wirkstoffe der Formeln (I), (II) und (III) sind in der Beschreibung definiert.

FC

Fungizide Mischungen

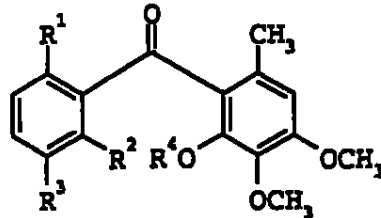
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

a) ein Benzophenon der Formel I,

10



I

15

in der

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

20

R² für Chlor oder Methyl;

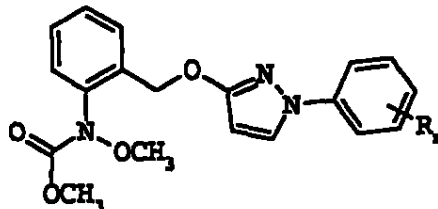
R³ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

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

25

b) ein Carbamat der Formel II,

30



II

in der n für 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₂-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und

35

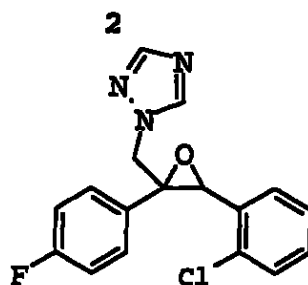
c) ein Azolderivat III ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen III.a bis III.e:

40

- (2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol

45

5

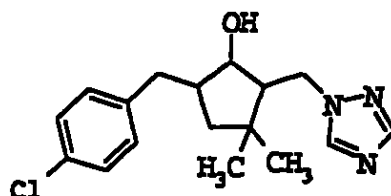


III.a

10

- (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol

15

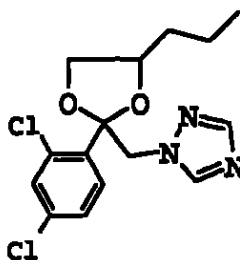


III.b

20

- (R,S)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol

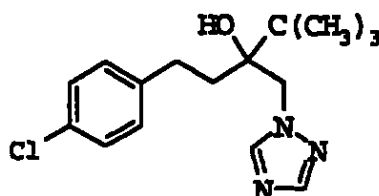
25



III.c

30

- (R,S)-1-(4-Chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol

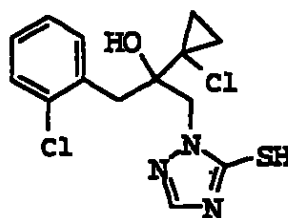


III.d

35

- (R,S)-1-(2-Chlorophenyl)-2-(1-Chlorocyclopropyl)-3-(5-mercapto-1H-1,2,4-triazolyl)-propan-2-ol

40



III.e

in einer synergistisch wirksamen Menge.

45

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schädipilzen mit Mischungen der Verbindungen I, II und III.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung 5 gegen Schädipilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).

Die Carbamate der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schädipilze sind bekannt (WO-A 93/15046 und WO-A 96/01256).

10

Die Azolderivate der Formel III, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schädipilze sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt:

- 15 IIIa: common name: Epoxiconazol, EP-A 196 038,
CAS RN [106325-08-0];
IIIb: common name: Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests
Dis., 5-4, 419 (1992), CAS RN [125116-23-6];
IIIC: common name: Propiconazol, GB-A 1,522,657,
20 CAS RN [60207-90-1];
IIId: common name: Tebuconazol, EP-A 40345,
CAS RN [107534-96-3];
IIIe: DE-A 198 29 075.

25 Binäre Mischungen von Benzophenonen der Formel I mit Azolderivaten der Formel III sind aus EP-A 1 023 834 bekannt.

Binäre Mischungen enthaltend Carbamate der Formel II und Azolderivate der Formel III sind aus EP-A 900 021 bekannt.

30

Eine mögliche synergistische Wirkung zwischen den speziell substituierten Benzophenonen der Formel I und Carbamaten der Formel II (s. Tabelle II) wird in WO-A 00/76317 postuliert. Jedoch wird in dieser Schrift die synergistische Wirkung nicht belegt.

35

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I, II und III sowie der bekannten binären Mischungenlagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter

40 Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine weiter verbesserte Wirkung gegen Schädipilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar

45 gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I, II und III oder bei Anwendung der Verbindungen I, II und III nacheinan-

der Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen oder einer binären Mischung allein.

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

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.

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

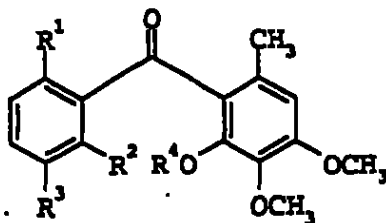
Außerdem sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R^3 für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht.

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.

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
 R^4 C_1 - C_4 -Alkyl.

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



I

Tabelle I

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5	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
10	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
15	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
20	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
25	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
30	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
35	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
	I-35	Acetoxy	Methyl	Br	Methyl
40	I-36	Hydroxy	Methyl	H	Methyl
	I-37	Hydroxy	Methyl	Cl	Methyl
	I-38	Hydroxy	Methyl	Br	Methyl

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5	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
10	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
15	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
20	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
25	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
30	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
35	I-69	Methyl	Methyl	Br	n-Butyl
	I-70	Methyl	Methyl	Br	Benzyl
	I-71	Methyl	Methyl	Br	2-Fluorobenzyl

Die Formel II-x repräsentiert Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

5

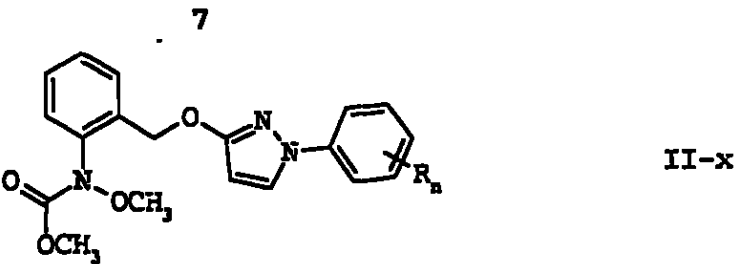


Tabelle II

10

15

20

25

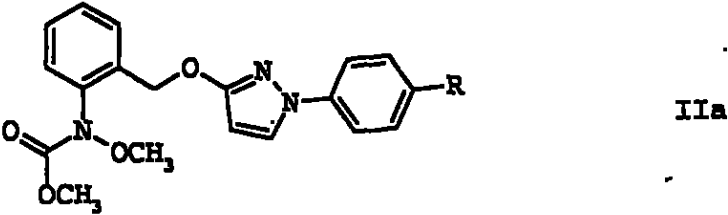
30

Nr.	R _n
II-1	2-F
II-2	3-F
II-3	4-F
II-4	2-Cl
II-5	3-Cl
II-6	4-Cl
II-7	2-Br
II-8	3-Br
II-9	4-Br
II-10	2-CH ₃
II-11	3-CH ₃
II-12	4-CH ₃
II-13	2-CF ₃
II-14	3-CF ₃
II-15	4-CF ₃
II-16	2,4-F ₂
II-17	2,4-Cl ₂
II-18	3,4-Cl ₂
II-19	2-Cl, 4-CH ₃
II-20	3-Cl, 4-CH ₃

Bevorzugt werden als Komponente b) Verbindungen der Formel II, in
35 der R für Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel
II, in der R in para-Stellung steht; diese Verbindungen werden
durch die Formel IIa beschrieben:

40



45

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, als Komponente b) eine der Verbindungen: II-3, II-12, II-17 oder vorzugsweise II-6 und als Komponente 5 c) Verbindungen III-a enthalten.

Die Verbindungen II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte 10 zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure. 15

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, 20 Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure oder 2-Acetoxybenzoesäure.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, 25 Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. 30

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I, II und III ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, 35 Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I, II und III bzw. die Verbindungen I, II und III gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein 40 breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten 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, Obst-
5 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an
10 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
20 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,
25 beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

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

In den Mischungen werden die Verbindungen I, II und III derart eingesetzt, daß die jeweiligen Mischungsverhältnisse der Verbindungen I und II, I und III, sowie II und III jeweils 20:1 bis
35 1:20 und insbesondere 10:1 bis 1:10 betragen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5
40 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,005 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,08 bis 3 kg/ha, insbesondere 0,06 bis 2,0 kg/ha.

10

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,005 bis 3 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,04 bis 1,0 kg/ha.

- 5 Für die Verbindungen III liegen die Aufwandmengen entsprechend bei 0,01 bis 2 kg/ha und vorzugsweise bei 0,05 bis 1 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.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I, II und gegebenenfalls III oder der Mischungen aus den
- 15 Verbindungen I, II und gegebenenfalls III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 20 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I, II und gegebenenfalls III können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen,
- 25 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 jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.
- 30 sten.

- Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie
- 35 Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
- 40 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der
- 45 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,

18

11

Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in 5 Betracht.

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

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

15

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

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

Die Anwendung der Verbindungen I, II und III, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, 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, II und III bei getrennter Ausbringung, behandelt. 35

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

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ 45 sich durch die folgenden Versuche zeigen:

12

Die Wirkstoffe wurden 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.

5

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

10

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

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

15

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.

20

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

25

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

- 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

Anwendungsbeispiel 1:

Protektive Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis tritici

40

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden

45

anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

5

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

10

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.

15

Tabelle 1

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
Kontrolle (unbehandelt)	(94 % Befall)	0
Verbindung I-28	0,25 0,125 0,06	79 57 36
Verbindung I-37	0,25 0,125 0,06	79 57 36
Verbindung II-6 = Pyraclostrobin	2,5 1,25 0,6	57 47 36
Verbindung II-12	2,5 1,25 0,6	57 25 25
Verbindung III.a = Epoxiconazol	1,25 0,6 0,3	4 4 4

40

45

Fortsetzung Tabelle 1

Zweier-Mischungen

5	binäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
10	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = Mischung A	89	
15	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10) = Mischung B	79	
20	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5) = Mischung C	89	
25	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = Mischung D	89	
30	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = Mischung E	84	
35	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10) = Mischung F	79	
40	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = Mischung G	84	

Fortsetzung Tabelle 1

Zweier-Mischungen

	binäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5)	89	
10	= Mischung H		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10)	89	
15	= Mischung I		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10)	79	
20	= Mischung J		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5)	89	
25	= Mischung K		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5)	79	
30	= Mischung L		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10)	84	
35	= Mischung M		
	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10)	73	
40	= Mischung N		

Fortsetzung der Tabelle 1

Zweier-Mischungen

	Binäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5)	89	
10	= Mischung O		
15	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5)	84	
	= Mischung P		

Tabelle 2

Dreier-Mischungen

	Erfindungsgemäße Ternäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
20	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10)	100	90
25	Mischung A + 1,25 ppm III.a		
30	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 10 : 10)	97	80
35	Mischung B + 0,6 ppm III.a		
40	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5)	100	89
	Mischung C + 0,6 ppm III.a		

Fortsetzung der Tabelle 2

	erfindungsgemäße ternäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1 : 5 : 2,5)	97	90
10	Mischung C + 0,3 ppm III.a		
15	Verbindung I-28 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) Mischung D + 1,25 ppm III.a	100	90
20	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10)	100	85
25	Mischung E + 1,25 ppm III.a		
30	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 10 : 10) Mischung F + 0,6 ppm III.a	89	80
35	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5)	100	85
40	Mischung G + 1,25 ppm III.a		

Fortsetzung der Tabelle 2

Dreier-Mischungen

5	erfindungsgemäße ternäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
10	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,4) Mischung G + 0,6 ppm III.a	100	85
15	Verbindung I-28 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) Mischung H + 0,6 ppm III.a	100	89
20	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10) Mischung I + 1,25 ppm III.a	100	90
25	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 10 : 10) Mischung J + 0,6 ppm III.a	93	80
30	Verbindung I-37 + Verbindung II-6 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) Mischung K + 1,25 ppm III.a	100	90
35			
40			

Fortsetzung der Tabelle 2

Dreier-Mischungen

	Erfindungsgemäße ternäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I-37		
	+ Verbindung II-6	100	90
	+ Verbindung III.a		
10	0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,5) Mischung K + 0,6 ppm III.a		
15	Verbindung I-37	100	79
	+ Verbindung II-6		
	+ Verbindung III.a		
	0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) Mischung L + 0,6 ppm III.a		
20	Verbindung I-37	97	80
	+ Verbindung II-6		
	+ Verbindung III.a		
	0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1 : 5 : 2,5)		
25	Mischung L + 0,3 ppm III.a		
30	Verbindung I-37	100	85
	+ Verbindung II-12		
	+ Verbindung III.a		
	0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10) Mischung M + 1,25 ppm III.a		
35	Verbindung I-37	88	74
	+ Verbindung II-12		
	+ Verbindung III.a		
	0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) Mischung N + 0,6 ppm III.a		
40			

Fortsetzung der Tabelle 2

Dreier-Mischungen

5	Erfindungsgemäße ternäre Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
10	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) Mischung O + 1,25 ppm III.a	100	90
15	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,5) Mischung O + 0,6 ppm III.a	100	90
20	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) Mischung P + 0,6 ppm III.a	100	84
25	Verbindung I-37 + Verbindung II-12 + Verbindung III.a 0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1 : 5 : 2,5) Mischung P + 0,3 ppm III.a	97	85
30			

*) berechnet nach der Colby-Formel

35 Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad für die Dreiermischungen (ternären Mischungen) höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad für die Zweiermischungen (binären Mischungen) (aus Syn-
40 erg 167B. XLS).

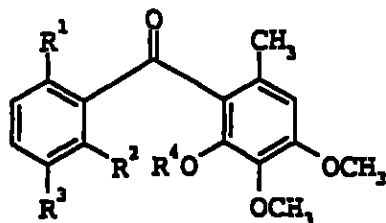
Patentansprüche:

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5

a) ein Benzophenon der Formel I,

10



I

in der

15

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

R² für Chlor oder Methyl;

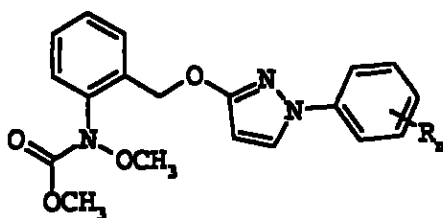
R³ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl; und

20

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

b) ein Carbamat der Formel II,

25



II

30

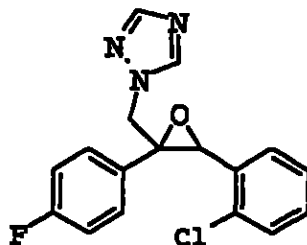
in der n für 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₂-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und

35

c) ein Azolderivat III ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen III.a bis III.e:

- (2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol

40



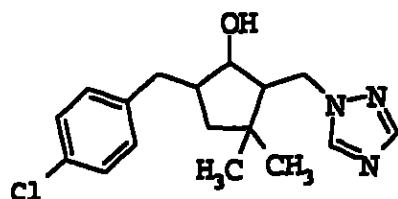
III.a

45

22

- (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol

5

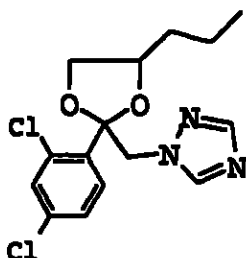


III.b

10

- (R,S)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol

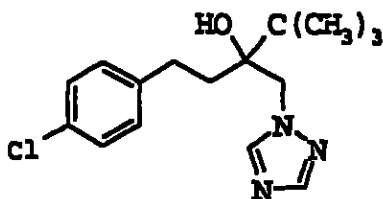
15



III.c

20

- (R,S)-1-(4-Chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol

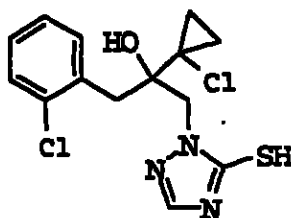


III.d

25

- (R,S)-1-(2-Chlorophenyl)-2-(1-Chlorocyclopropyl)-3-(5-mercapto-1H-1,2,4-triazolyl)-propan-2-ol

30



III.e

35

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei in Formel I

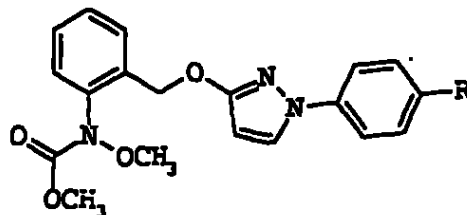
40

- R¹ für Methoxy, Acetoxy oder Hydroxy;
R² für Methyl;
R³ für Wasserstoff, Chlor oder Brom; und
R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht.

45

3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Carbamat II der Formel IIa,

23



IIIa

5

in der R für Fluor, Chlor oder Methyl steht, entspricht.

4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Azolderivat
10 III.a eingesetzt wird.
5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,
daß das Gewichtsverhältnis der Verbindungen I und II, I und
15 III, sowie II und III jeweils 20:1 bis 1:20 beträgt.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die
von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
Materialien oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß
20 Anspruch 1 behandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Benzophenone der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer
Menge von 0,08 bis 3 kg/ha aufwendet.
25
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Carbamate der Formel II gemäß Anspruch 1 in
einer Menge von 0,02 bis 2 kg/ha aufwendet.
- 30 9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Azolderivate der Formel III gemäß Anspruch 1
in einer Menge von 0,01 bis 2 kg/ha aufwendet.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/00411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N35/04 A01N47/24 A01N43/653

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 76317 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;NOVARTIS AG (CH); DALTON IAN PAUL (C) 21 December 2000 (2000-12-21) cited in the application	
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 August 2000 (2000-08-02) cited in the application	
A	WO 97 40688 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 6 November 1997 (1997-11-06) & EP 0 900 021 A 10 March 1999 (1999-03-10) cited in the application	

☐ 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2002

Date of mailing of the international search report

24/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00411

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0076317	A	21-12-2000	AU 6427800 A WO 0076317 A1 EP 1185173 A1 BR 0011615 A	02-01-2001 21-12-2000 13-03-2002 23-04-2002
EP 1023834	A	02-08-2000	US 6346535 B1 EP 1023834 A1	12-02-2002 02-08-2000
WO 9740688	A	06-11-1997	AU 732260 B2 AU 2768397 A BR 9708873 A CN 1216443 A CZ 9803291 A3 WO 9740688 A1 EP 0900021 A1 IL 126231 A JP 2000509061 T NZ 332076 A PL 329521 A1 SK 144298 A3 TW 427880 B US 6180638 B1 US 6245792 B1 ZA 9703476 A	12-04-2001 19-11-1997 03-08-1999 12-05-1999 14-04-1999 06-11-1997 10-03-1999 06-12-2000 18-07-2000 28-02-2000 29-03-1999 13-04-1999 01-04-2001 30-01-2001 12-06-2001 23-10-1998

INTERNATI NALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen

PCT/EP 02/00411

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N35/04 A01N47/24 A01N43/653

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 76317 A (NOVARTIS ERFINDE VERWALT GMBH ;NOVARTIS AG (CH); DALTON IAN PAUL (C) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) in der Anmeldung erwähnt	
A	WO 97 40688 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 6. November 1997 (1997-11-06) & EP 0 900 021 A 10. März 1999 (1999-03-10) in der Anmeldung erwähnt	

☐ 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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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 ausgestellt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden 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 für zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"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 offensichtlich ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2002

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentreisen 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3010

Bevollmächtigter Beauftragter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00411

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0076317	A	21-12-2000	AU 6427800 A	02-01-2001
			WO 0076317 A1	21-12-2000
			EP 1185173 A1	13-03-2002
			BR 0011615 A	23-04-2002
EP 1023834	A	02-08-2000	US 6346535 B1	12-02-2002
			EP 1023834 A1	02-08-2000
WO 9740688	A	06-11-1997	AU 732260 B2	12-04-2001
			AU 2768397 A	19-11-1997
			BR 9708873 A	03-08-1999
			CN 1216443 A	12-05-1999
			CZ 9803291 A3	14-04-1999
			WO 9740688 A1	06-11-1997
			EP 0900021 A1	10-03-1999
			IL 126231 A	06-12-2000
			JP 2000509061 T	18-07-2000
			NZ 332076 A	28-02-2000
			PL 329521 A1	29-03-1999
			SK 144298 A3	13-04-1999
			TW 427880 B	01-04-2001
			US 6180638 B1	30-01-2001
			US 6245792 B1	12-06-2001
			ZA 9703476 A	23-10-1998

27
226317

**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 0050/052103	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/00411	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 4 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 05/07/2002	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.09.2002
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 - 4485	Bevollmächtigter Beauftragter Paetsch, D Tel. Nr. +49 89 2399 7335 

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:

1-20 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 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 Anmeldezeitpunkt 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:

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	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

Zu Punkt V

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

- D1:** WO 00 76317 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;NOVARTIS AG (CH); DALTON IAN PAUL (C) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) in der Anmeldung erwähnt
- D2:** EP-A-1 023 834 (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) in der Anmeldung erwähnt
- D3:** WO 97 40688 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 6. November 1997 (1997-11-06) & EP 0 900 021 A 10. März 1999 (1999-03-10) in der Anmeldung erwähnt

Das von der Anmeldung zu lösende Problem ist, eine fungizide Wirkstoffmischung bereitzustellen. Die Lösung ist die synergetische Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 enthaltend eine Benzophenon der Formel I, ein Carbamat der Formel II und ein Azolderivat der Formeln IIIa-IIIb.

D1 enthält fungizide Mischungen enthaltend Benzophenone der Formel I und Carbamate der Formel II, D2 Benzophenone der Formel I und Azole der Formel III und D3 Carbamate der Formel II und Azole der Formel I.

Der synergetische Effekt einer Wirkstoffkombination enthaltend Verbindungen der Formeln I-III wird nicht nahegelegt

Die Ansprüche 1-9 entsprechen somit den Erfordernissen nach Neuheit, erfinderischer Tätigkeit und gewerblicher Anwendbarkeit Art. 33 (2)-(4) PCT.

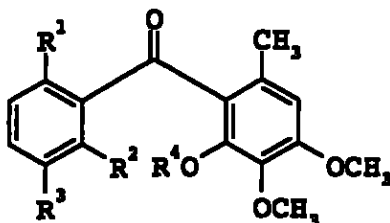
Fungicidal mixtures

The present invention relates to fungicidal mixtures, comprising

5

a) a benzophenone of the formula I,

10



I

15 in which

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

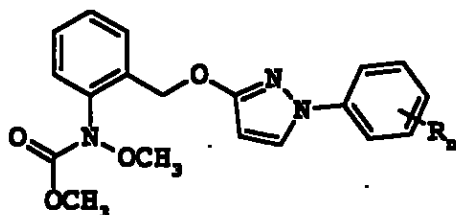
R² is chlorine or methyl;

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) a carbamate of the formula II,

30



II

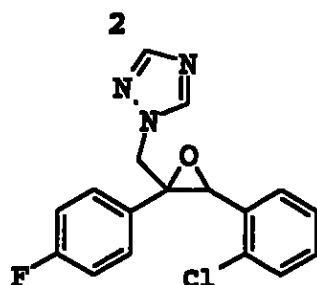
35 in which n is 1 or 2 and R is halogen, C₁-C₄-alkyl or C₁-C₂-haloalkyl, where the radicals R may be different if n is 2, and

c) an azole derivative III selected from the group of the compounds III.a to III.e:

40

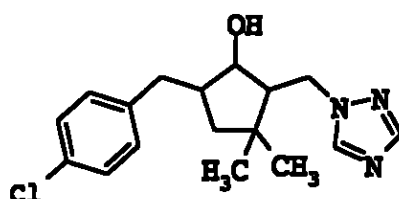
- (2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole

45



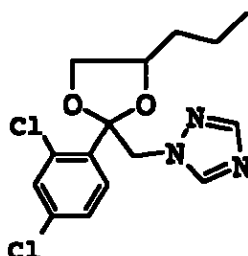
III.a

- (1*RS*,5*RS*;1*RS*,5*SR*)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol



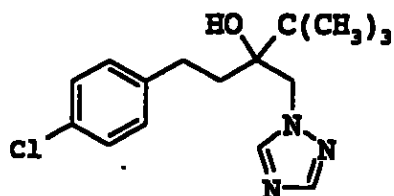
III.b

- (*R,S*)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1*H*-1,2,4-triazole



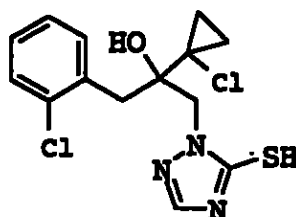
III.c

- (*R,S*)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol



III.d

- (*R,S*)-1-(2-chlorophenyl)-2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(5-mercapto-1*H*-1,2,4-triazolyl)propan-2-ol



III.e

in a synergistically effective amount.

Moreover, the invention relates to methods for controlling harmful fungi using mixtures of the compounds I, II and III.

The compounds of the formula I, their preparation and their
5 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).

The carbamates of the formula II, their preparation and their action against harmful fungi are known (WO-A 93/15046 and
10 WO-A 96/01256).

The azole derivatives of the formula III, their preparation and their action against harmful fungi are known to the person skilled in the art from the literature:

15

IIIa: common name: epoxiconazole, EP-A 196 038,
CAS RN [106325-08-0];

IIIb: common name: metconazole, Proc. Br. Crop Prot.
Conf.-Pests Dis., 5-4, 419 (1992), CAS RN [125116-23-6];

20 IIIc: common name: propiconazole, GB-A 1,522,657,
CAS RN [60207-90-1];

IIId: common name: tebuconazole, EP-A 40345,
CAS RN [107534-96-3];

IIIe: DE-A 198 29 075.

25

Binary mixtures of benzophenones of the formula I with azole derivatives of the formula III are known from EP-A 1 023 834.

Binary mixtures comprising carbamates of the formula II and azole
30 derivatives of the formula III are known from EP-A 900 021.

A possible synergism between the specifically substituted benzophenones of the formula I and the carbamates of the formula II (see Table II) is postulated in WO-A 00/76317.

35 However, this publication does not demonstrate any synergism.

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

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

provides better control of harmful fungi than is possible with the individual compounds or a binary mixture alone.

The following compounds of the formula I are preferred components of the mixture, the individual preferences applying on their own and in combination.

Preference is given to compounds I in which R^1 is chlorine, 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.

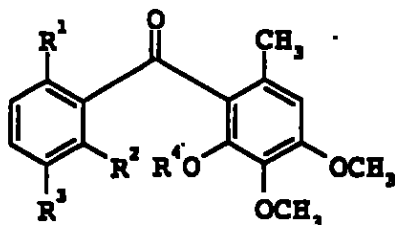
Mixtures comprising compounds I in which R^2 is chlorine or methyl are mixtures according to the invention. Preference is given to compounds I in which R^2 is methyl.

Moreover, preference is given to compounds I in which R^3 is hydrogen, methyl, chlorine or bromine, particularly preferably 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 radical may carry a halogen or methyl substituent. Particular preference is given to compounds of the formula I in which R^4 is C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl.

Preference is furthermore given to compounds of the formula I in which the 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.

In addition, particular preference is given to compounds of the formula I in which the substituents have the meanings given in the table below:



I

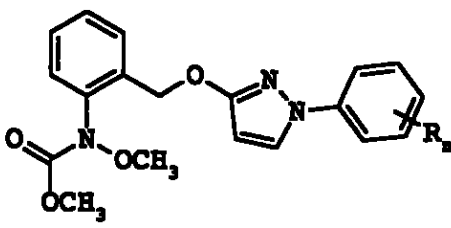
Table 1

	No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5	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
10	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
15	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
20	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
25	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
30	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
35	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
40	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
45	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

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-38	hydroxy	methyl	Br	methyl
I-39	pivaloyloxy	methyl	H	methyl
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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

The formula II-x represents carbamates in which the combination of the substituents corresponds to one row of the table below:

7



II-x

5

10

15

20

25

30

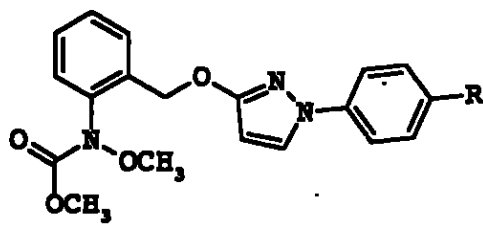
No.	R _n
II-1	2-F
II-2	3-F
II-3	4-F
II-4	2-Cl
II-5	3-Cl
II-6	4-Cl
II-7	2-Br
II-8	3-Br
II-9	4-Br
II-10	2-CH ₃
II-11	3-CH ₃
II-12	4-CH ₃
II-13	2-CF ₃
II-14	3-CF ₃
II-15	4-CF ₃
II-16	2,4-F ₂
II-17	2,4-Cl ₂
II-18	3,4-Cl ₂
II-19	2-Cl, 4-CH ₃
II-20	3-Cl, 4-CH ₃

Preferred components b) are compounds of the formula II in which R is fluorine, chlorine, methyl or trifluoromethyl.

35

Likewise, particular preference is given to compounds of the formula II in which R is in the para-position; these compounds are described by the formula IIa:

40



IIa

45

8

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-3, II-12, II-17 or, preferably, II-6, and, 5 as component c), compounds III-a.

Owing to the basic character of their nitrogen atoms, the compounds II are capable of forming salts or adducts with inorganic or organic acids or with metal ions.

10

Examples of inorganic acids are hydrohalic acids, such as hydrogen fluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide and hydrogen iodide, carbonic acid, sulfuric acid, phosphoric acid and nitric acid.

15

Suitable organic acids are, for example, formic acid, carbonic acid [sic] and alkanolic acids, such as acetic acid, trifluoroacetic acid, trichloroacetic acid and propionic acid, and also glycolic acid, lactic acid, succinic acid, citric acid, 20 benzoic acid, cinnamic acid, oxalic acid, p-toluenesulfonic acid, salicylic acid, p-aminosalicylic acid, 2-phenoxybenzoic acid or 2-acetoxybenzoic acid.

Suitable metal ions are in particular the ions of the elements of 25 the first to eighth transition group, especially chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, and additionally those of the second main group, especially calcium and magnesium, and of the third and fourth main group, in particular aluminum, tin and lead. If appropriate, the metals can be present in the 30 various valences that they can assume.

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

The mixtures of the compounds I, II and III, or the compounds I, 40 II and III 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 45 soil-acting fungicides.

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 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 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* 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 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.

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

The compounds I, II and III can be applied simultaneously, that is 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.

In the mixtures, the compounds I, II and III are employed such that the respective mixing ratios of the compounds I and II, I and III and II and III are in each case from 20:1 to 1:20 and in particular from 10:1 to 1:10.

Depending on the kind of effect desired, the application rates of the mixtures according to the invention are, in particular in agricultural crop areas, from 0.01 to 8 kg/ha, preferably 0.1 to 5 kg/ha, in particular 0.1 to 3.0 kg/ha.

The application rates of the compounds I are from 0.005 to 5 kg/ha, preferably 0.08 to 3 kg/ha, in particular 0.06 to 2.0 kg/ha.

Correspondingly, in the case of the compounds II, the application rates are from 0.005 to 3 kg/ha, preferably 0.02 to 2 kg/ha, in particular 0.04 to 1.0 kg/ha.

- 5 For the compounds III, the application rates are correspondingly from 0.01 to 2 kg/ha and preferably from 0.05 to 1 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 10 100 g/kg, in particular 0.01 to 50 g/kg.

If phytopathogenic harmful fungi are to be controlled, the separate or joint application of the compounds I, II and, if appropriate, III or of the mixtures of the compounds I, II and, 15 if appropriate, III 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.

The fungicidal synergistic mixtures according to the invention or 20 the compounds I, II and, if appropriate, III can be formulated for example in the form of ready-to-spray solutions, powders and suspensions or in the form of highly concentrated aqueous, oily or other suspensions, dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts, materials for broadcasting or granules, and 25 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 the invention.

- 30 The formulations are prepared in a known manner, e.g. by adding solvents and/or carriers. The formulations are usually admixed with inert additives, such as emulsifiers or dispersants.

Suitable surfactants are the alkali metal salts, alkaline earth 35 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 40 ethers, condensates of sulfonated naphthalene and its derivatives with formaldehyde, condensates of naphthalene or of the naphthalenesulfonic acids with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenyl ether, ethoxylated isooctyl-, octyl- or nonylphenol, alkylphenol or tributylphenyl polyglycol ethers, 45 alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene [lacuna], lauryl

11

alcohol polyglycol ether acetate, sorbitol esters, lignosulfite waste liquors or methylcellulose.

Powders, materials for broadcasting and dusts can be prepared by 5 mixing or jointly grinding the compounds I, II or III or the mixture of the compounds I, II and III with a solid carrier.

Granules (e.g. coated granules, impregnated granules or 10 homogeneous granules) are usually prepared by binding the active 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, 15 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.

20 The formulations generally comprise from 0.1 to 95% by weight, preferably 0.5 to 90% by weight, of one of the compounds I or II [lacuna] or of the mixture of the compounds I, II and, if appropriate, III. The active compounds are employed in a purity 25 of from 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to NMR spectrum or HPLC).

The compounds I, II and III, the mixtures, or the corresponding formulations, are applied by treating the harmful fungi, their 30 habitat, or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them with a fungicidally effective amount of the mixture, or of the compounds I, II and III in the case of separate application.

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

Use example

40 The synergistic activity of the mixtures according to the invention was demonstrated by the following experiments:

The active compounds, separately or together, were formulated as a 10% emulsion in a mixture of 63% by weight of cyclohexanone and 45 27% by weight of emulsifier, and diluted with water to the desired concentration.

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

5
$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

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

10 β corresponds to the fungal infection of the untreated (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.

15

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.

20

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

25 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.

30 Use Example 1:

Protective activity against mildew of wheat caused by *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis tritici*

35 Leaves of potted wheat seedlings of the cultivar "Kanzler" were sprayed to runoff point with an aqueous preparation of active compound which had been prepared from a stock solution made of 10% of active compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier and, 24 hours after the spray coating had dried on, dusted with spores of mildew of wheat (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* 40 *forma specialis. tritici*). The test plants were then placed in a greenhouse at 20-24°C and 60-90% relative atmospheric humidity. After 7 days, the extent of the mildew development was determined visually in % infection of the total leaf area.

45 The visually determined percentages of infected leaf area were converted into efficacies as % of the untreated control. An efficacy of 0 means that the infection level of the treated

43
43

plants corresponds to that of the untreated control; an efficacy of 100 means 0% infection. The expected efficacies of the combinations of active compounds were determined using Colby's formula (Colby, S.R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, pp. 20-22, 1967) and compared with the observed efficacies.

Table 1

10	Active compound	Concentration of active compound in the spray liquor in ppm	Efficacy in % of the untreated control
	Control (untreated)	(94% infection)	0
15	Compound I-28	0.25	79
		0.125	57
		0.06	36
	Compound I-37	0.25	79
		0.125	57
		0.06	36
20	Compound II-6	2.5	57
	= pyraclostrobin	1.25	47
		0.6	36
	Compound II-12	2.5	57
25		1.25	25
		0.6	25
	Compound III.a	1.25	4
	= epoxiconazole	0.6	4
		0.3	4

30

35

40

45

Table 1 continued

Two-compound mixtures

5	Binary combination	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
10	Compound I-28 + compound II-6 0.125 + 1.25 ppm (1:10) = Mixture A	89	
15	Compound I-28 + compound II-6 0.06 + 0.6 ppm (1:10) = Mixture B	79	
20	Compound I-28 + compound II-6 0.125 + 0.6 ppm (1:5) = Mixture C	89	
25	Compound I-28 + compound II-6 0.25 + 1.25 ppm (1:5) = Mixture D	89	
30	Compound I-28 + compound II-12 0.125 + 1.25 ppm (1:10) = Mixture E	84	
35	Compound I-28 + compound II-12 0.06 + 0.6 ppm (1:10) = Mixture F	79	
40	Compound I-28 + compound II-12 0.25 + 1.25 ppm (1:5) = Mixture G	84	

Table 1 continued

Two-compound mixtures

	Binary combination	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5	Compound I-28 + compound II-12 0.125 + 0.6 ppm (1:5)	89	
10	= Mixture H		
	Compound I-37 + compound II-6 0.125 + 1.25 ppm (1:10)	89	
15	= Mixture I		
	Compound I-37 + compound II-6 0.06 + 0.6 ppm (1:10)	79	
20	= Mixture J		
	Compound I-37 + compound II-6 0.25 + 1.25 ppm (1:5)	89	
25	= Mixture K		
	Compound I-37 + compound II-6 0.125 + 0.6 ppm (1:5)	79	
30	= Mixture L		
	Compound I-37 + compound II-12 0.125 + 1.25 ppm (1:10)	84	
35	= Mixture M		
	Compound I-37 + compound II-12 0.06 + 0.6 ppm (1:10)	73	
40	= Mixture N		

Table 1 continued

Two-compound mixtures

5	Binary combination	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
	Compound I-37 + compound II-12 0.25 + 1.25 ppm (1:5) = Mixture O	89	
10	Compound I-37 + compound II-12 0.125 + 0.6 ppm (1:5) = Mixture P	84	
15			

Table 2

Three-compound mixtures

20	Ternary combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
25	Compound I-28 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10) Mixture A + 1.25 ppm III.a	100	90
30	Compound I-28 + compound II-6 + compound III.a 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10) Mixture B + 0.6 ppm III.a	97	80
35	Compound I-28 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5) Mixture C + 0.6 ppm III.a	100	89
40			
45			

Table 2 continued

Three-compound mixtures

5	Ternary combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
10	Compound I-28 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5) Mixture C + 0.3 ppm III.a	97	90
15	Compound I-28 + compound II-6 + compound III.a 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5) Mixture D + 1.25 ppm III.a	100	90
20	Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10) Mixture E + 1.25 ppm III.a	100	85
25	Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10) Mixture F + 0.6 ppm III.a	89	80
30	Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5) Mixture G + 1.25 ppm III.a	100	85
35			
40			
45			

Table 2 continued

Three-compound mixtures

5	Ternary combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
10	Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a 0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.4) Mixture G + 0.6 ppm III.a	100	85
15	Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5)	100	89
20	Mixture H + 0.6 ppm III.a		
25	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10) Mixture I + 1.25 ppm III.a	100	90
30	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10) Mixture J + 0.6 ppm III.a	93	80
35	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5)	100	90
40	Mixture K + 1.25 ppm III.a		

Table 2 continued

Three-compound mixtures			
		Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5	Ternary combinations according to the invention		
10	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.5) Mixture K + 0.6 ppm III.a	100	90
15	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5) Mixture L + 0.6 ppm III.a	100	79
20	Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a 0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5) Mixture L + 0.3 ppm III.a	97	80
25	Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10) Mixture M + 1.25 ppm III.a	100	85
30	Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5) Mixture N + 0.6 ppm III.a	88	74
35			
40			

Table 2 continued

Three-compound mixtures

	Ternary combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5	Compound I-37		
	+ compound II-12		
	+ compound III.a		
10	0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5) Mixture O + 1.25 ppm III.a	100	90
15	Compound I-37		
	+ compound II-12		
	+ compound III.a		
	0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.5) Mixture O + 0.6 ppm III.a	100	90
20	Compound I-37		
	+ compound II-12		
	+ compound III.a		
25	0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5) Mixture P + 0.6 ppm III.a	100	84
30	Compound I-37		
	+ compound II-12		
	+ compound III.a		
	0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5) Mixture P + 0.3 ppm III.a	97	85

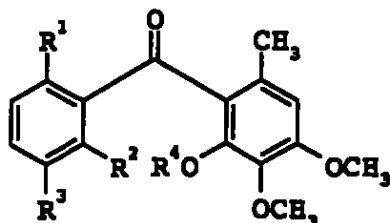
35 *) calculated using Colby's formula

The test results show that the observed efficacy for the three-compound mixtures (ternary mixtures) is higher than the efficacy calculated for the two-compound mixtures (binary mixtures) (from Synerg 167B. XLS) using Colby's formula.

We claim:

1. A fungicidal mixture, comprising

a) a benzophenone of the formula I,

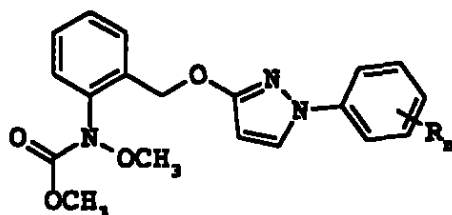


I

in which

- R¹ is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;
R² is chlorine or methyl;
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

b) a carbamate of the formula II,

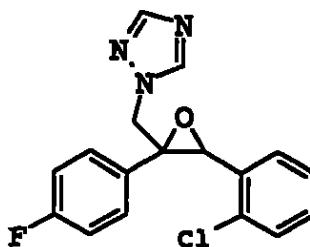


II

in which n is 1 or 2 and R is halogen, C₁-C₄-alkyl or C₁-C₂-haloalkyl, where the radicals R may be different if n is 2, and

c) an azole derivative III selected from the group of the compounds III.a to III.e:

- (2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole

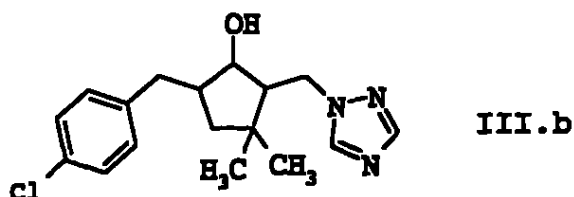


III.a

22

- (1RS,5RS;1RS,5SN)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol

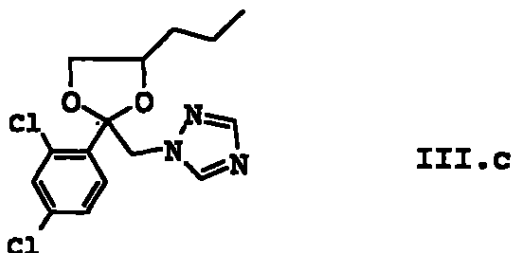
5



10

- (R,S)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole

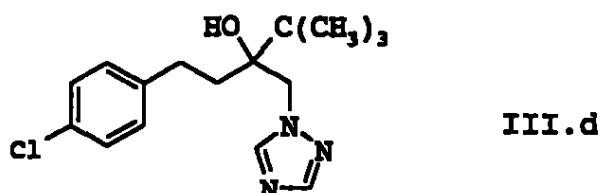
15



20

- (R,S)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol

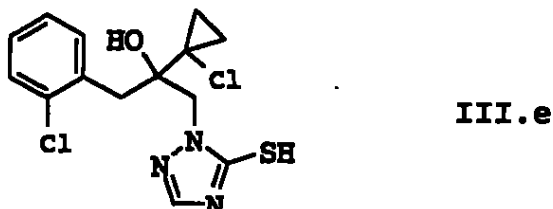
25



30

- (R,S)-1-(2-chlorophenyl)-2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(5-mercapto-1H-1,2,4-triazolyl)propan-2-ol

35



40 in a synergistically effective amount.

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

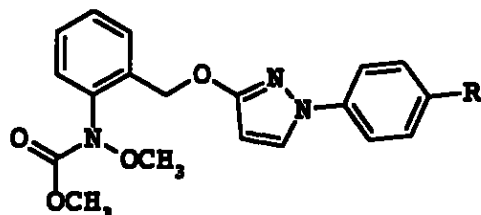
45

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, where the carbamate II corresponds to formula IIa,

5



IIa

10

in which R is fluorine, chlorine or methyl.

- 15 4. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where the azole derivative III.a is used.
5. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of the compounds I and II, I and III and II and III is in each case from 20:1 to 1:20.
- 20 6. 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 a fungicidal mixture as claimed in claim 1.
- 25 7. A method as claimed in claim 6 or 7 [sic], wherein the benzophenones of the formula I as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.08 to 3 kg/ha.
- 30 8. A method as claimed in claim 6 or 7, wherein the carbamates of the formula II as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.02 to 2 kg/ha.
- 35 9. A method as claimed in any of claims 6 to 8, wherein the azole derivatives of the formula III as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.01 to 2 kg/ha.

40

45

Fungicidal mixtures

Abstract

5

Fungicidal mixtures comprising

a) a benzophenone of the formula I,

10 b) a carbamate of the formula II,

and

15 c) an azole derivative of the formula III in a synergistically effective amount, and a method for controlling harmful fungi using mixtures of the compounds I, II and III are described. The active compounds of the formulae I, II and III are defined in the description.

20

25

30

35

40

45

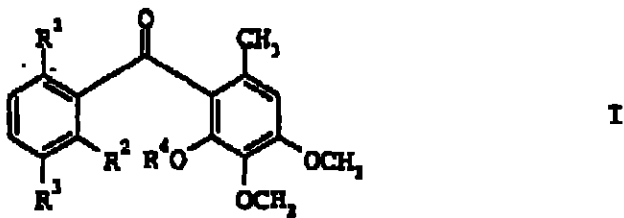
19607

MEZCLAS FUNGICIDAS

Descripción

La presente invención comprende mezclas fungicidas que contienen

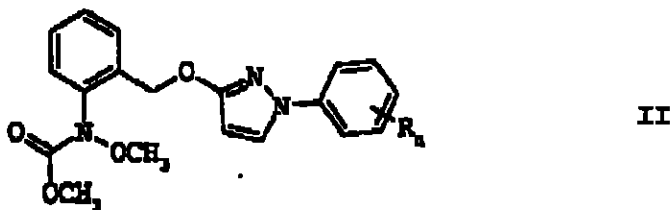
- a) una benzofenona de la fórmula I



en la que

- R¹ equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidroxí;
- 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 substituyente de metilo, y

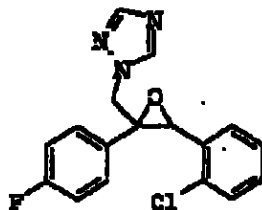
- b) un carbamato de la fórmula II



en la que n equivale a 1 o 2 y R significa halógeno, alquilo (C₁-C₄) y halogenalquilo (C₂-C₆), pudiendo ser los radicales R diferentes, si n equivale a 2, y

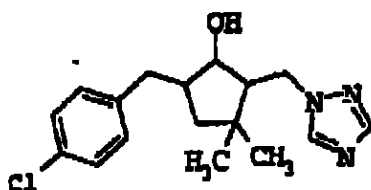
- c) un derivado de azol III seleccionado del grupo de los compuestos III.a a III.e:

- (2RS, 3SR) -1-[3-(2-clorofenil)-2-(fluorofenil)oxiran-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol



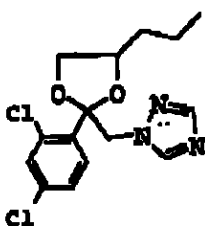
III.a

- (1RS, 5RS; 1RS, 5SR)-5-(4-clorobencil)-2,2-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol



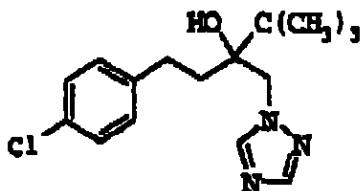
III.b

- (R, S)-1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol



III.c

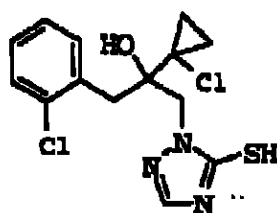
- (R, S)-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-pentan-3-ol



III.d

- (R, S)-1-(2-clorofenil)-2-(1-clorociclopropil)-3-(5-mercapto-1H-

1,2,4-triazolil)-propan-2-ol



III.e

en una cantidad de acción sinérgica.

Además la invención comprende procedimientos para combatir hongos nocivos con mezclas de los compuestos I, II y III.

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).

Se conocen los carbamatos de la fórmula II, su preparación y su acción contra hongos nocivos (WO-A 93/15046 y WO-A 96/012561).

El especialista conoce los derivados de azol de la fórmula III, su preparación y su acción contra hongos nocivos de la bibliografía correspondiente:

IIIa: common name: Epoxiconazol. EP-A 196 038,
CAS RN [106325-08-01];

IIIb: common name: Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests Dis.,
5,4, 419 (1992), CAS RN [125116-23-6];

IIIc: common name: Propiconazol, GB-A 1.522.657,
CAS RN [60207-90-1];

IIId: common name: Tebuconazol, EP-A 40345,
CAS RN [107534-96-3];

IIIe: DE-A 198 29 075

De EP-A 1 023 834 se conocen mezclas binarias con benzofenonas de la fórmula I con derivados de azol de la fórmula III.

Una acción lo más sinérgica posible entre las benzofenonas

especialmente sustituidas de la fórmula I y los carbamatos de la fórmula II (ver tabla II) se postula en WO-A 00/76317, aunque en esta patente no se aportan pruebas de la acción sinérgica.

En vistas de una reducción de las cantidades empleadas y un incremento del espectro de acción de los compuestos I, II y III conocidos, así como los conocidos estados de mezclas binarias de la presente invención, se basó esta 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 obtuvo la mezcla definida al comienzo. Además se encontró que con la aplicación simultánea, es decir la aplicación conjunta o por separado de los compuestos I, II y III, o en la aplicación subsecuente de los compuestos I, II y III pueden combatirse mejor hongos nocivos que con los compuestos individuales o solamente una mezcla binaria.

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 R⁴ equivale a alquilo (C₁-C₄) y preferentemente metilo.

Se prefieren además los compuestos de la fórmula I, en los que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁴ tienen el siguiente significado:

- R¹ metoxi, acetoxi o hidroxi;
- R² metilo;
- R³ hidrógeno, cloro o bromo; y
- R⁴ alquilo (C₁-C₄).

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:

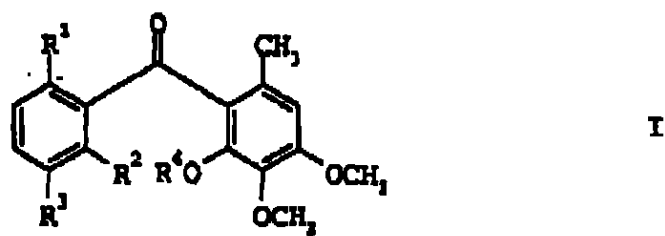


Tabla 1

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

La fórmula II-x representa carbamatos, en los que la combinación de los sustituyentes equivale a una línea de la siguiente tabla:

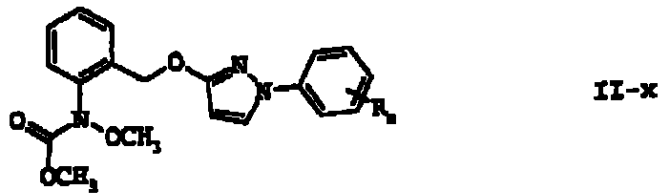


Tabla II

Nº	R _n
II-1	2-F
II-1	3-F
II-1	4-F
II-1	2-Cl
II-1	3-Cl
II-1	4-Cl
II-1	2-Br
II-1	3-Br
II-1	4-Br
II-10	2-CH ₃
II-11	3-CH ₃
II-12	4-CH ₃
II-13	2-CF ₃
II-14	3-CF ₃
II-15	4-CF ₃
II-16	2,4-F ₂
II-17	2,4-Cl ₂
II-18	3,4-Cl ₂
II-19	2-Cl, 4-CH ₃
II-20	3-Cl, 4-CH ₃

Se prefieren como componente b) los compuestos de la fórmula II, en los que R equivale a fluoro, cloro, metilo o trifluormetilo.

62 ~~62~~



Los compuestos II pueden formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos debido al carácter básico de los átomos de nitrógenos contenidos en ellos.

Los ácidos orgánicos, por ejemplo, son ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcánicos, como el ácido acético, ácido trifluoracético, ácido tricloracético y el ácido propiónico, así como el ácido glicólico, el ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácido p-toluensulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico o 2-acetoxibenzoico.

Como iones metálicos se emplean especialmente los iones de los elementos del primer al octavo subgrupo, ante todo cromo, mangano, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y paralelamente del segundo grupo principal, ante todo calcio y magnesio, del tercer y cuarto grupo principal, especialmente

aluminio, estaño y plomo. Los metales pueden presentarse eventualmente con distintas valencias que les correspondan.

Preferentemente al preparar las mezclas se emplean los principios activos puros I, II y III, 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, II y III o la aplicación simultánea, conjunta o por separado de los compuestos I, II y III 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, II y III 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.

En las mezclas se emplean los compuestos I, II y III de tal modo, que las proporciones de mezcla de los compuestos I y II, I y III, así como II y III, en cada caso son de 20:1 hasta 1:20 y especialmente 10:1 hasta 1:10.

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 8 kg/ha, de preferencia 0,1 hasta 5 kg/ha, especialmente 0,1 hasta 3,0 kg/ha.

Las cantidades empleadas para el compuesto I son de 0,005 hasta 5,0 kg/ha, de preferencia 0,08 hasta 3,0 kg/ha, especialmente 0,06 hasta 2,0 kg/ha.

Las cantidades usadas para el compuesto II correspondientemente son de 0,005 hasta 3,0 kg/ha, de preferencia 0,02 hasta 2,0 kg/ha, especialmente 0,04 hasta 1,0 kg/ha.

Para los compuestos III las cantidad utilizadas de modo correspondiente son 0,01 hasta 2 kg/ha y de preferencia 0,05 hasta 1 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, II

y eventualmente III o de las mezclas de los compuestos I, II y en su caso III 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, II y en su caso III 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 del uso destinado; 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 agregado de diluyentes y/o vehículos. A las fórmulas usualmente se les agrega sustancias adicionales inertes como agentes de emulsión o dispersión.

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, isotridecila alcohol, 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, II ó III o de la mezcla de los compuestos I, II y III con un vehículo sólido.

Los granulados (p. ej. granulados envoltentes, 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, II y eventualmente III. 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, II y III 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, II y III 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:

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

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

β 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.

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

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 trigo ocasionado por *Erysiphe [syn. Blumeria] graminis* forma *specialis tritici*.

Las hojas de plantines de trigo del tipo “Kanzler” criados en macetas se rociaron hasta mojarlos totalmente 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. 24 horas después de secarse el rociado, las plantas se espolvorearon con esporas del oidio de trigo (*Erysiphe [syn. Blumeria] graminis* forma *specialis tritici*). Luego las plantas de ensayo se colocaron en un invernadero a temperaturas entre 20 y 24°C y una humedad relativa ambiente de 60% a 90%. Al cabo de 7 días 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)	(94% infección)	0

Compuesto I-28	0,25	79
	0,125	57
	0,06	36
Compuesto I-37	0,25	79
	0,125	57
	0,06	36
Compuesto II-6 = Pyraclostrobina	2,5	57
	1,25	47
	0,6	36
Compuesto II-12	2,5	57
	1,25	25
	0,6	25
Compuesto III.a = Epoxiconazol	1,25	4
	0,6	4
	0,3	4

Continuación Tabla 1

Mezclas de dos compuestos

Combinaciones binarias	Grado de acción observado	Grado de acción calculado *)
Compuesto I-28 + compuesto II-6 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = mezcla A	89	
Compuesto I-28 + compuesto II-6 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10) = mezcla B	79	
Compuesto I-28 + compuesto II-6 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5) = mezcla C	89	
Compuesto I-28 + compuesto II-6 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = mezcla D	89	
Compuesto I-28 + compuesto II-12 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = mezcla E	84	
Compuesto I-28 + compuesto II-12	79	

0,06 + 0,6 ppm (1 : 10) = mezcla F		
Compuesto I-28 + compuesto II-12 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = mezcla G	84	
Compuesto I-28 + compuesto II-12 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5) = mezcla H	89	
Compuesto I-37 + compuesto II-6 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = mezcla I	89	
Compuesto I-37 + compuesto II-6 0,06 + 0,6 ppm (1 : 10) = mezcla J	79	
Compuesto I-37 + compuesto II-6 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = mezcla K	89	
Compuesto I-37 + compuesto II-6 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5) = mezcla L	79	
Compuesto I-37 + compuesto II-12 0,125 + 1,25 ppm (1 : 10) = mezcla M	84	
Compuesto I-37 + compuesto II-12 0,06 + 0,06 ppm (1 : 10) = mezcla N	73	
Compuesto I-37 + compuesto II-12 0,25 + 1,25 ppm (1 : 5) = mezcla O	89	
Compuesto I-37 + compuesto II-12 0,125 + 0,6 ppm (1 : 5) = mezcla P	84	

Tabla 2

Mezclas de tres compuestos

21
71

Combinaciones ternarias según la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado *)
Compuesto I-28 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1: 10 : 10) mezcla A + 1,25 ppm III.a	100	90
Compuesto I-28 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1: 10 : 10) mezcla B + 0,6 ppm III.a	97	80
Compuesto I-28 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1: 5 : 5) mezcla C + 0,6 ppm III.a	100	89
Compuesto I-28 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1: 5 : 2,5) mezcla C + 0,3 ppm III.a	97	90
Compuesto I-28 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1: 5 : 5) mezcla D + 1,25 ppm III.a	100	90
Compuesto I-28 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10) mezcla E + 1,25 ppm III.a	100	85
Compuesto I-28 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 10 : 10) mezcla F + 0,6 ppm III.a	89	80
Compuesto I-28		

22
72

+ compuesto II-12 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) mezcla G + 1,25 ppm III.a	100	85
Compuesto I-28 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,5) mezcla G + 0,6 ppm III.a	100	85
Compuesto I-28 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) mezcla H + 0,6 ppm III.a	100	89
Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10) mezcla I + 1,25 ppm III.a	100	90
Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 10 : 10) mezcla J + 0,6 ppm III.a	93	80
Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) mezcla K + 1,25 ppm III.a	100	90
Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,5) mezcla K + 0,6 ppm III.a	100	90
Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) mezcla L + 0,6 ppm III.a	100	79

Compuesto I-37 + compuesto II-6 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1 : 5 : 2,5) mezcla L + 0,3 ppm III.a	97	80
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,125 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 10 : 10) mezcla M + 1,25 ppm III.a	100	85
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,06 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) mezcla N + 0,6 ppm III.a	88	74
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 1,25 ppm (1 : 5 : 5) mezcla O + 1,25 ppm III.a	100	90
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,25 + 1,25 + 0,6 ppm (1 : 5 : 2,5) mezcla O + 0,6 ppm III.a	100	90
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,6 ppm (1 : 5 : 5) mezcla P + 0,6 ppm III.a	100	84
Compuesto I-37 + compuesto II-12 + compuesto III.a 0,125 + 0,6 + 0,3 ppm (1 : 5 : 2,5) mezcla P + 0,3 ppm III.a	97	85

*) calculado según la fórmula Colby

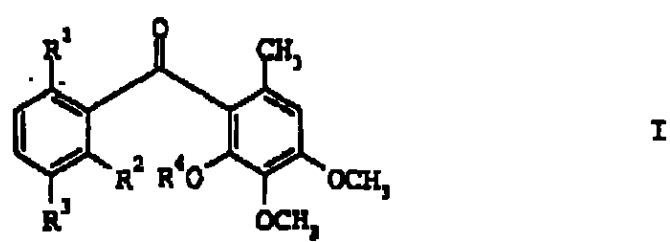
De los resultados del ensayo surge que el grado de acción observado para las mezclas de tres compuestos (mezclas ternarias) es mayor que el grado

de acción calculado previamente según la fórmula Colby para las mezclas de dos compuestos (mezclas binarias) (de Synerg 167B.XLS)

REIVINDICACIONES

1. Mezclas fungicidas que contienen

a) una benzofenona de la fórmula I



en la que

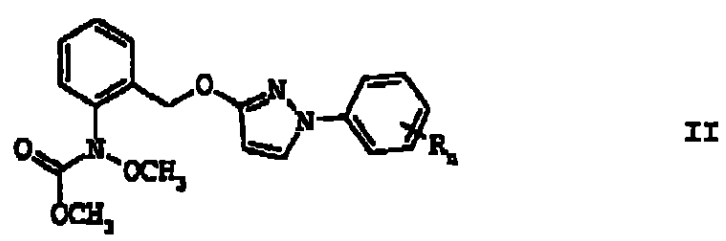
R¹ equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidroxi;

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) un carbamato de la fórmula II



en la que n equivale a 1 o 2 y R significa halógeno, alquilo (C₁-C₄) y halogenalquilo (C₂-C₆), pudiendo ser los radicales R diferentes, si n equivale a 2, y

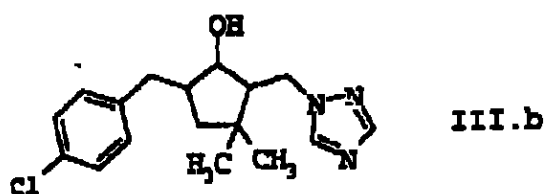
c) un derivado de azol III seleccionado del grupo de los compuestos III.a hasta III.e:

- (2RS, 3SR)-1-[3-(2-clorofenil)-2-(fluorofenil)oxiran-2-ilmetil]-1H-



1,2,4-triazol

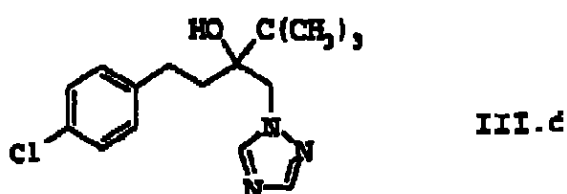
- (1RS, 5RS; 1RS, 5SR)-5-(4-clorobencil)-2,2-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol



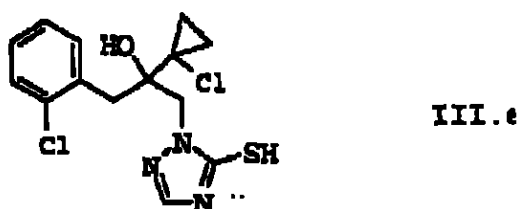
- (R,S)-1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol



- (R, S)-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-pentan-3-ol



- (R,S)-1-(2-clorofenil)-2-(1-clorociclopropil)-3-(5-mercapto-1H-1,2,4-triazolil)-propan-2-ol

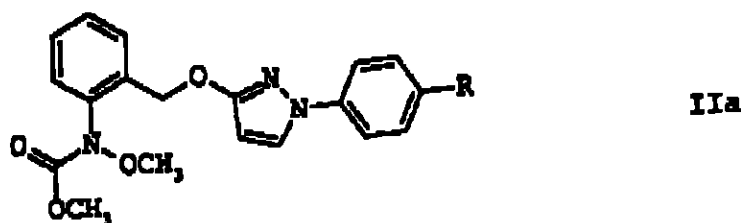


en una cantidad de acción sinérgica.

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

R^1 es metoxi, acetoxi o hidroxí;
 R^2 es metilo;
 R^3 es hidrógeno, cloro o bromo; y
 R^4 es alquilo (C_1 - C_4).

3. Mezclas fungicidas de acuerdo a la reivindicación 1, en la que el carbamato II equivale a la fórmula II a,



en la que R es fluoro, cloro o metilo.

4. Mezcla fungicida de acuerdo a la reivindicación 1, en la que se emplea el derivado de azol III.a
5. Mezclas fungicidas de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación de peso de los compuestos I y II, I y III, así como II y III, en cada caso es de 20 : 1 hasta 1 : 20.
6. Procedimiento para combatir hongos nocivos caracterizado porque 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.

7. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 6 ó 7, 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.
8. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque los carbamatos de la fórmula II de acuerdo a la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 0,02 hasta 2,0 kg/ha.
9. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 6 a 8, caracterizado porque los derivados de azol de la fórmula III de acuerdo a la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 0,01 hasta 2,0 kg/ha.

BUENOS AIRES, ENERO DE 2002.

RESUMEN

Mezclas fungicidas que contienen

- a) una benzofenona de la fórmula I
- b) un carbamato de la fórmula II
- y
- c) un derivado de azol de la fórmula III, en una cantidad de acción sinérgica, así como un procedimiento para combatir hongos nocivos con mezclas de los compuestos I, II y III. Los principios activos de las fórmulas I, II y III se definen en la descripción.

80

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03036704 00000000
Fecha (MM): 2003-07-04 17:57:16
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACT 411 PRESENTAC
Dependencia: 2029 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 44,017
FECHA : JUNIO 24 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER A995AB05	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	11076229	24/06/2003	26,973,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	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 : 

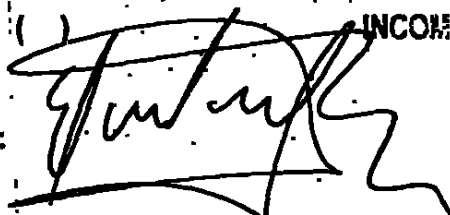
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00361-041-012-4

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 incorpora 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
 Radicación : 03036704 00000000 Folios: 00
 Fecha (AMB): 2003-07-04 17:57:16
 Trámite : 011 PCT-PATENT 279 FASE NACI 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES