

# CAVELIER

www.cavelier.com  
cavelier@cavelier.com

ABO  
EDIFICIO  
CARRERA  
BOGOTÁ

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-056704-00006-0000

Fecha: 2008-03-03 17:06:47 Dep. 2020 NUECREACIONE  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII  
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 53

47 3611  
11 8650  
40 0860  
81 9660

Señora Jefe de la

**DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

**Trámite : 011 Evento : 379 Actuación : 444**

Referencia : Expediente No. 03056704  
Asunto : PATENTE PCT MEZCLAS FUNGICIDAS  
Solicitante : BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
Clase : A01N 035/004, A01N 043/653, A01N 047/024

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al Oficio No.15921 notificado por fijación en lista del 7 de Diciembre de 2007.

2. Mediante el Oficio No. 15921 se puso en conocimiento del solicitante el informe del examen de fondo que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1 DESCRIPCIÓN

107

Para algunas posibles combinaciones de mezclas funguicidas no se presentan ejemplos del efecto sinérgico y por tanto la divulgación de la materia se encuentra incompleta en la memoria descriptiva.

La tabla II no es clara pues no hace distinción de los sustituyentes allí presentados.

2.2 CAPÍTULO REIVINDICATORIO:

Con relación al capítulo reivindicatorio su Despacho cita en forma resumida lo siguiente:

"En la reivindicación 1 al describir el componente (c) de a formulacion, específicamente el compuesto IIIa, la estructura de dicho compuesto no está completa"

En la reivindicación 1, los componentes (c) de la formulación presentan diferencias estructurales y dada la falta de ejemplos en la descripción de formulaciones que incluyan derivados de azol diferentes al compuesto IIIa, seria conveniente limitar la invención a las formulaciones cuyo efecto sinérgico este suficientemente sustentados en la memoria descriptiva.

En las reivindicaciones 6-9 no se presentan las etapas ni elementos técnicos del procedimiento para combatir hongos nocivos y no queda

claro si el procedimiento reclama el tratamiento únicamente con benzofenonas, o también con carbamatos y derivados de azol.

### 2.3 Unidad de Invención

La invención no guarda unidad pues las mezclas de los componentes (a) (b) y (c), donde (c) comprende cualquiera de los derivados de azol (siendo estos estructuralmente diferentes), presentarían varios tipos de composiciones y por lo tanto no existiría un concepto común inventivo.

### 3. Modificación a una solicitud en trámite:

Con el objeto de atender las anteriores observaciones y de conformidad con lo establecido en el artículo 34 de la Decisión 486, que permite al solicitante en cualquier momento del trámite efectuar modificaciones, sin ampliar el objeto de la invención inicialmente solicitado, me permito presentar un nuevo capítulo descriptivo y reivindicatorio, que comprende 9 reivindicaciones, solicitando a ese Despacho tenerlos en cuenta para el nuevo estudio de patentabilidad.

Con relación a la objeción presentada al error tipográfico de la tabla II del capítulo descriptivo me permito presentar la tabla II corregida donde la numeración de los posibles radicales Rn hace distinción entre los respectivos sustituyentes.

Respecto de la objeción de claridad a la estructura IIIa en las reivindicaciones 1 me permito presentar la reivindicación 1 del capítulo reivindicatorio modificado, donde la estructura de dicho compuesto ha sido corregida para presentarla en forma completa.

Por su parte, la reivindicación independiente 6 de procedimiento para combatir hongos nocivos fue modificada con el fin de clarificar que el tratamiento se basa en mezclas de los componentes (a), (b) y (c), en lugar de únicamente "benzofenonas".

Con respecto de la objeción por parte del Examinador, que el proceso no está caracterizado por sus etapas, mi representada respetuosamente manifiesta a su Despacho que las reivindicaciones 6-9 fueron corregidas adecuadamente.

**3.1 Argumentos a favor de la claridad de la descripción y de la unidad de Invención.**

Por otra parte, pongo de presente a su Despacho que la materia que se desea proteger se encuentra completamente divulgada en el texto de la solicitud y que la misma sí guarda unidad teniendo en cuenta que los cinco (5) compuestos del grupo de componentes (c) (derivados de azol) hacen parte de la misma clase de pesticidas, a saber: los llamados DMI-triazoles, de acuerdo con el Manual de Pesticidas (Edición 14, p. 1345, p. 395 y p. 986), del cual adjunto una copia para su mejor referencia.

Resulta evidente que el concepto común inventivo de estos cinco (5) compuestos no solo es el sistema anular triazol conectado a través de un grupo metileno con un átomo de carbono (enlazado a oxígeno), sino también tienen su forma de acción similar. En este sentido y a título de ejemplo, se adjuntan las páginas relevantes del Manual en el cual se están agrupando los compuestos IIIa - IIIId en la misma clasificación y se les atribuye modos de acción y usos similares.

De esta forma queda demostrado que, si bien existen algunas pequeñas diferencias estructurales entre dichos componentes (c), existe un concepto común que los relaciona, hasta el punto de ser reconocidos por los expertos en la materia como miembros de la misma clase de pesticidas.

Como en la invención se contempla la posibilidad de combinar compuestos derivados de la benzofenona de formula (I) con carbamatos derivados de la formula (II) con cualquiera de los cinco compuestos derivados de azol, siendo estos miembros de la misma clase DMI-triazoles, se tendría un único tipo de composición que presenta un claro concepto común inventivo.

De esta forma se debe tener por cumplido el requisito del artículo 25 de la Decisión 486.

### 3.2 Argumentos a favor de la suficiencia en la divulgación

Respetuosamente pongo de presente a su Despacho que ya que el componente IIIa es de la misma clase de pesticidas que los componentes IIIb-IIIe, bastan los ejemplos (Mezclas de tres compuestos) presentados en la descripción para demostrar con suficiencia el efecto sinérgico que tienen todas las combinaciones reivindicadas, incluso las que contienen cualquiera de los componentes (c) pues, por ejemplo, el efecto en combinación de IIIa y el efecto en combinación de IIIc, va a ser, naturalmente, muy similar ya que los dos son DMI-triazoles.

En este sentido se refiere el *Manual para el Examen de Solicitudes de Patentes de Invención* en el literal 3.3: "El propósito de la descripción es asegurar que... la divulgación sea suficiente para conocer el aporte que se esta haciendo a la tecnología". De esta forma se cumple con los requerimientos del artículo 28 de la Decisión 486.

Adicionalmente, aunque se reconoce el hecho que la Oficina Nacional competente en materia de patentes, es independiente a la hora de evaluar la patentabilidad de una solicitud, solicitamos se tenga en cuenta que tanto la Patente Europea EP 1 353 554 como la patente americana US 7,186,672, correspondientes a la presente invención, fueron otorgadas totalmente sin modificaciones el 30 de Junio de 2004 y el 6 de marzo de 2007, respectivamente.

4. Conclusión:

Teniendo en cuenta los argumentos arriba citados así como el nuevo capítulo reivindicatorio que se presenta con este escrito, se concluye que la presente invención además de ser clara, cumple con el requisito unidad de invención y se encuentra plenamente divulgada en la descripción.

Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, respetuosamente solicito se continúe con su tramitación. Sin embargo, en el evento que el Despacho considere que la presente invención todavía no es suficientemente clara, respetuosamente le solicito hacer uso de la facultad que le otorga el artículo 45 inciso 2 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina a efecto de requerir nuevamente de nuestra parte cualquier complementación o aclaración que considere necesaria para efectos de proceder al examen de patentabilidad definitivo correspondiente.

5. Anexos:

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 9 reivindicaciones.
- Nueva memoria descriptiva.
- Formulario para modificaciones.
- Recibo por valor de \$103.000 por concepto de modificaciones en solicitud pendiente.

- Copia de la carátula y de las paginas 1345, 395 y 986 del Manual de Pesticidas (Edición 14).
- Copia de la carátula y del pliego reivindicatorio de la Patente Europea EP 1 353 554 B1.
- Copia de la carátula y del pliego reivindicatorio de la Patente americana US7,186,672.

Bogotá,

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

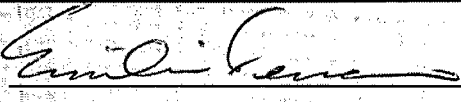
T.P.A. No. 31.929

COLO-00361-841-012-4

✓ AMG\MGT\ID-120305\WPCL0361

No. M-2008-120305\AMG

**FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES**

|                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1</b>                                     | <b>SOLICITUD DE:</b><br><input type="checkbox"/> Corrección de Error Material <input checked="" type="checkbox"/> Modificación a una solicitud                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                    |
| <b>2</b><br><b>SOLICITANTE</b>               | <b>Nombre:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT<br>Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.<br><br><b>Dirección:</b> 67056 Ludwigshafen, Alemania<br><br><b>Domicilio:</b> Ludwigshafen, Alemania<br><br><b>Teléfono:</b> 546 09 70 <b>Fax:</b> 249 40 70<br><b>E-mail:</b> clientes@cavelier.com | <b>IDENTIFICACION</b><br><br>C.C. <input type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br><br>Número: _____                        |
| <b>3</b><br><b>REPRESENTANTE O APODERADO</b> | <b>Nombre:</b> Emilio FERRERO<br><b>Dirección:</b> Carrera 4ª No. 72-35<br><b>Teléfono:</b> 347 36 11 <b>Fax:</b> 217 92 11<br><b>E-mail:</b> cavelier@cavelier.com                                                                                                                                          | <b>IDENTIFICACION</b><br><br>C.C. <input checked="" type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br><br>Número: 438.019 TP 31.929 |
| <b>4</b>                                     | <b>Número de expediente:</b> 03.056.704                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                    |
| <b>5</b>                                     | <b>Descripción de la corrección o modificación solicitada:</b><br>Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 9 reivindicaciones y nueva memoria descriptiva para subsanar las observaciones del examen de fondo.                                                                                  |                                                                                                                                                                                                    |
| <b>6</b>                                     | <b>Comprobante de pago No.</b> 08-16.472 <b>Fecha:</b> 25 de febrero de 2008                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                    |
| <b>7</b>                                     | <b>Anexos</b><br><input checked="" type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa por valor de \$103.000.00<br><input type="checkbox"/> Poderes, si fuere el caso<br><input type="checkbox"/> Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.   |                                                                                                                                                                                                    |
| <b>8</b>                                     | <b>NOMBRE:</b> EMILIO FERRERO                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>FIRMA:</b> <br>C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929                                                        |

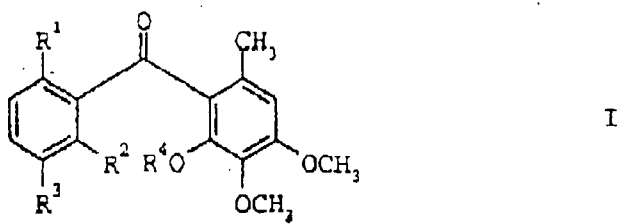
19607

MEZCLAS FUNGICIDAS

Descripción

La presente invención comprende mezclas fungicidas que contienen

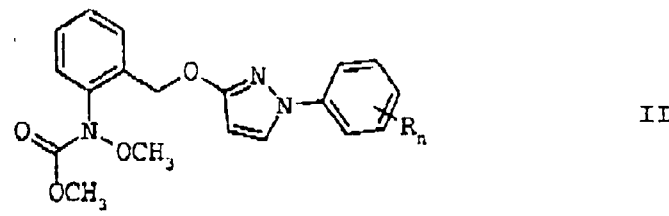
- a) una benzofenona de la fórmula I



en la que

- R¹ equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidrox;
- R² equivale a cloro o metilo;
- R³ equivale a hidrógeno, halógeno o metilo; y
- R⁴ equivale a alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o bencilo, siendo que la parte fénilo del radical bencilo puede portar un halógeno o un sustituyente de metilo, y

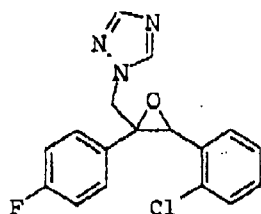
- b) un carbamato de la fórmula II



en la que n equivale a 1 o 2 y R significa halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y halogenalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), pudiendo ser los radicales R diferentes, si n equivale a 2, y

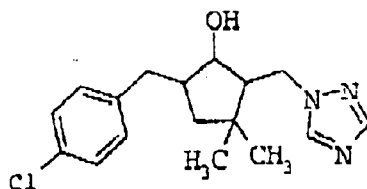
- c) un derivado de azol III seleccionado del grupo de los compuestos III.a a III.e:

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



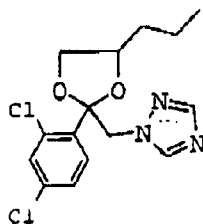
III.a

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



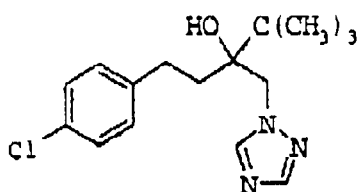
III.b

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



III.c

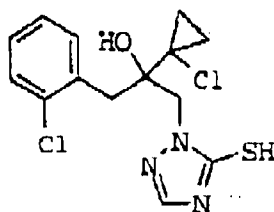
- (R, S)-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-pentan-3-ol



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.

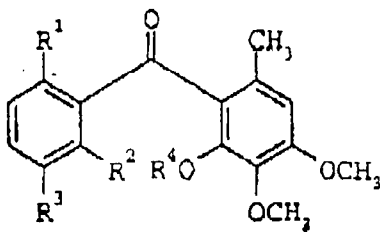
Paralelamente se prefieren los compuestos I, en los que  $R^4$  equivale a alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) o bencilo, pudiendo la parte fenilo portar un halógeno o un

sustituyente metilo. De especial preferencia son los compuestos de la fórmula I, en los que R<sup>4</sup> equivale a alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y preferentemente metilo.

Se prefieren además los compuestos de la fórmula I, en los que los sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen el siguiente significado:

- R<sup>1</sup> metoxi, acetoxi o hidrox;
- R<sup>2</sup> metilo;
- R<sup>3</sup> hidrógeno, cloro o bromo; y
- R<sup>4</sup> alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

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



I

Tabla 1

| Nº   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>  |
|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 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:

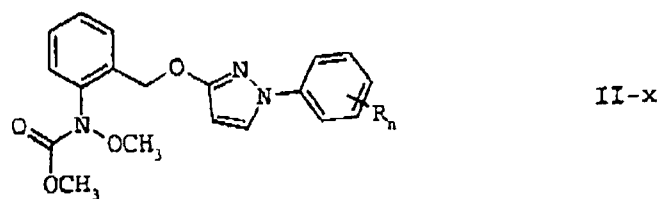
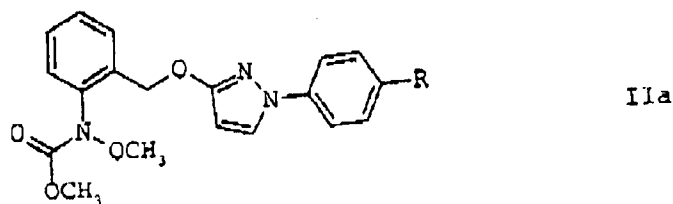


Tabla II

| Nº    | R <sub>n</sub>          |
|-------|-------------------------|
| 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 <sub>3</sub>       |
| II-11 | 3-CH <sub>3</sub>       |
| II-12 | 4-CH <sub>3</sub>       |
| II-13 | 2-CF <sub>3</sub>       |
| II-14 | 3-CF <sub>3</sub>       |
| II-15 | 4-CF <sub>3</sub>       |
| II-16 | 2,4-F <sub>2</sub>      |
| II-17 | 2,4-Cl <sub>2</sub>     |
| II-18 | 3,4-Cl <sub>2</sub>     |
| II-19 | 2-Cl, 4-CH <sub>3</sub> |
| II-20 | 3-Cl, 4-CH <sub>3</sub> |

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

De similar preferencia especial son los compuestos de la fórmula II, en los que se encuentra en posición-para; estos compuestos se describen por la fórmula II a:



Se prefieren mezclas fungicidas que contengan como componente a) uno de los compuestos: I-33, I-35, I-42, I-44, I-46, I-60 o de preferencia I-18, I-28, I-37, y como componente b) uno de los compuestos: II-3, II-12, II-17 o de preferencia II-6 y como componente c) compuestos III-a.

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.

Son ejemplos de ácidos inorgánicos los hidrácidos halogenados como el fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno e ioduro de hidrógeno, el ácido carbónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

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, isotridecilaalcohol, condensados de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaalquiléter o polioxipropileno, acetato de poliglicoléter de alcohol láurico, éster de sorbita, lejías residuales de sulfito de

lignino o metilcelulosa.

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

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

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

Las fórmulas por lo general contienen 0,1 hasta 95% peso, de preferencia 0,5 hasta 90% peso de uno de los compuestos I o II o de la mezcla de los compuestos I, 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:

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

$\alpha$  equivale a la infección fungicida de las plantas tratadas en % y

$\beta$  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<br>= 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<br>= 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<br>+ compuesto II-6<br>0,125 + 1,25 ppm<br>(1 : 10) = mezcla A  | 89                        |                              |
| Compuesto I-28<br>+ compuesto II-6<br>0,06 + 0,6 ppm<br>(1 : 10) = mezcla B    | 79                        |                              |
| Compuesto I-28<br>+ compuesto II-6<br>0,125 + 0,6 ppm<br>(1 : 5) = mezcla C    | 89                        |                              |
| Compuesto I-28<br>+ compuesto II-6<br>0,25 + 1,25 ppm<br>(1 : 5) = mezcla D    | 89                        |                              |
| Compuesto I-28<br>+ compuesto II-12<br>0,125 + 1,25 ppm<br>(1 : 10) = mezcla E | 84                        |                              |
| Compuesto I-28<br>+ compuesto II-12                                            | 79                        |                              |

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

**Tabla 2**

**Mezclas de tres compuestos**

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

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

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

\*) calculado según la fórmula Colby

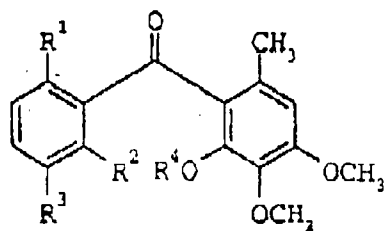
De los resultados del ensayo surge que el grado de acción observado para las mezclas de tres compuestos (mezclas ternarias) es mayor que el grado

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



I

en la que

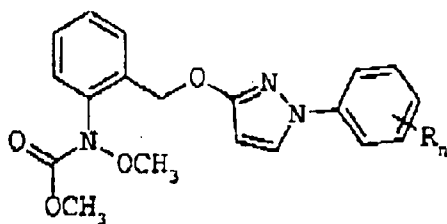
$R^1$  equivale a cloro, metilo, metoxi, acetoxi, pivaloiloxi o hidroxio;

$R^2$  equivale a cloro o metilo;

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

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

b) un carbamato de la fórmula II

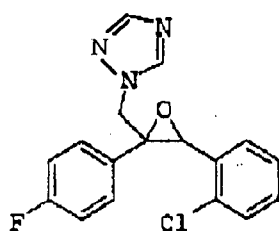


II

en la que n equivale a 1 o 2 y R significa halógeno, alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) y halogenalquilo ( $C_2$ - $C_6$ ), 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:

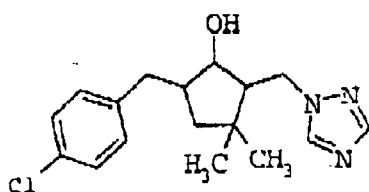
- (2RS, 3SR) -1-[3-(2-clorofenil)-2-(fluorofenil)oxiran-2-ilmetil]-1H-



III.a

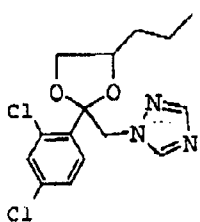
1,2,4-triazol

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



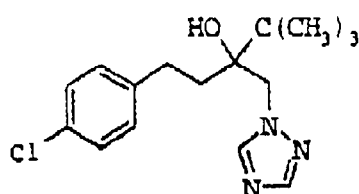
III.b

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



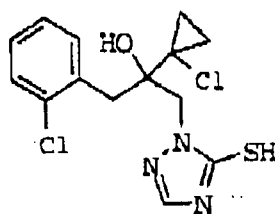
III.c

- (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



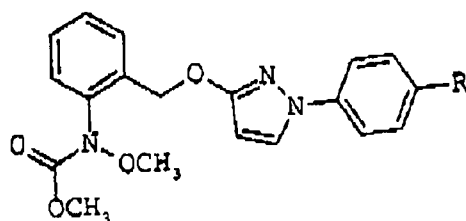
III.e

en una cantidad de acción sinérgica.

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

$R^1$  es metoxi, acetoxi o hidroxilo;  
 $R^2$  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,



IIa

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.

AMG\AMG\ID-120301\WPCL0361

Compendium

# The Pesticide Manual

Thirteenth Edition

Editor: C. D. Stomlin



BCPC

141

© 2006 BCPC (British Crop Production Council)

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the copyright owner.

British Library Cataloguing in Publication Data. A catalogue record of this book is available from the British Library.

ISBN 1 901396 14 2

|                 |      |                  |      |                    |      |
|-----------------|------|------------------|------|--------------------|------|
| First published | 1968 | Seventh edition  | 1983 | Thirteenth edition | 2003 |
| Second edition  | 1971 | Eighth edition   | 1987 | Fourteenth edition | 2006 |
| Third edition   | 1972 | Ninth edition    | 1991 |                    |      |
| Fourth edition  | 1974 | Tenth edition*   | 1994 |                    |      |
| Fifth edition   | 1977 | Eleventh edition | 1997 |                    |      |
| Sixth edition   | 1979 | Twelfth edition  | 2000 |                    |      |

\* The tenth edition incorporated *The Agrochemicals Handbook*, previously published by The Royal Society of Chemistry.

Cover design by m360, Nottingham  
Typeset and printed by Page Bros., Norwich

**Published by:** BCPC, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK  
Tel +44 (0) 1420 593 200 Fax +44 (0) 1420 593 209  
Email: md@bcpc.org Web: www.bcpc.org

**All BCPC publications can be bought from:** BCPC Publications, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK  
Tel +44 (0) 1420 593 200 Fax +44 (0) 1420 593 209  
Email: publications@bcpc.org  
Or direct from the BCPC Online Book Shop at [www.bcpc.org/bookshop](http://www.bcpc.org/bookshop)

**Disclaimer** Every effort has been made to ensure that all information in this edition of *The Pesticide Manual* is correct at the time of going to press. However, the editor and the publisher do not accept liability for any error or omission in the content, or for any loss, damage or any other accident arising from the use of the products listed therein.

Before handling, storing or using any approved crop protection product, it is essential to follow the instructions on the label.

ISENBRUCK · BOSL · HÖRSCHLER  
WICHMANN · HUHN · Patentanwälte  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim

Bibliothek MAN

**Classes****DMI: triazole**

bitertanol  
bromuconazole  
cyproconazole  
difenoconazole  
diniconazole  
epoxiconazole  
fenbuconazole  
fluquinconazole  
flusilazole  
flutriafol  
hexaconazole  
imibenconazole  
ipconazole  
metconazole  
myclobutanil  
paclobutrazol  
penconazole  
propiconazole  
prothioconazole  
simeconazole  
tebuconazole  
tetraconazole  
triadimefon  
triadimenol  
triticonazole

**entomopathogenic fungus**

*Beauveria bassiana*  
*Beauveria brongniartii*  
*Metarhizium anisopliae*  
*Paecilomyces fumosoroseus*  
*Verticillium lecanii*

**ethylene generator**

ethephon

**fumigant**

chloropicrin  
dimethyl disulfide  
ethylene dibromide  
methyl bromide  
sulfuryl fluoride

**fungus**

*Ampelomyces quisqualis*  
*Candida oleophila*  
*Coniothyrium minitans*  
*Fusarium oxysporum*  
*Gliocladium* spp.  
*Paecilomyces lilacinus*  
*Phlebiopsis gigantea*  
*Trichoderma* spp.

**gibberellins**

gibberellic acid  
gibberellin A<sub>4</sub> with  
gibberellin A<sub>7</sub>

**Classes****glucopyranosyl antibiotic**

streptomycin  
validamycin

**glycine derivative**

glyphosate

**granulosis virus**

*Adoxophyes orana* GV  
*Cydia pomonella* GV

**guanidine**

See multi-site: guanidine

**halogenated alkanolic acid**

dalapon  
flupropariate  
flupropionate-sodium  
TCA-sodium

**heteroaromatic**

hymexazol  
octhlinone

**hexopyranosyl antibiotic**

kasugamycin

**hydroxanilide (SBI Class III)**

fenhexamid

**hydroxybenzonitrile**

bromoxynil  
ioxynil

**imidazole, DMI**

See DMI: imidazole

**imidazolinone**

fenamidone  
imazamethabenz-methyl  
imazamox  
imazapic  
imazapyr  
imazaquin  
imazethapyr

**indandione anticoagulant**

chlorophacinone  
diphacinone

**inorganic**

ferric phosphate  
See also multi-site: inorganic

**isoxazole**

isoxaflutole

**isoxazolidinone**

clomazone

**juvenile hormone mimic**

fenoxycarb  
hydroprene  
kinoprene  
methoprene  
pyriproxyfen

**lacewing (Neuroptera)**

*Chrysoperla carnea*

**Classes****mandelamide**

mandipropamid

**MBI dehydratase: carboxamide**

diclocymet

**MBI dehydratase:**

cyclopropanecarboxamide  
carpropamid

**MBI: dehydratase,**

propionamide  
fenoxanil

**MBI: reductase,**

isobenzofuranone  
phthalide

**MBI: reductase,**

pyrroloquinolinone  
pyroquilon

**MBI: reductase,**

triazolobenzothiazole  
tricyclazole

**METI**

fenazaquin  
fenpyroximate  
pyridaben  
pyrimidifen  
tebufenpyrad  
tolfenpyrad

**midge (Diptera)**

*Aphidoletes aphidimyza*

**mite (Mesostigmata)**

*Amblyseius* spp.  
*Phytoseiulus persimilis*  
*Typhlodromus occidentalis*

**mite growth inhibitor**

clofentezine  
etoxazole  
hexythiazox

**morpholine (SBI class II):**

morpholine  
dodemorph  
fenpropimorph  
tridemorph

**morpholine (SBI class II):**

piperidine  
fenpropidin  
piperalin

**morpholine (SBI class II):**

spiroketamine  
spiroxamine

**multi-site:**

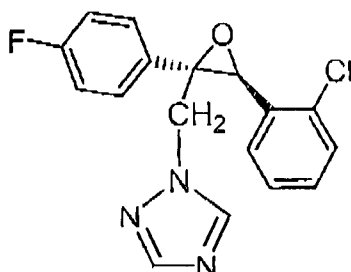
alkylenebis(dithiocarbamate)  
diammonium  
ethylenebis(dithio= carbamate)

**ENVIRONMENTAL FATE:** **Animals** Metabolised in mammals by desulfuration and removal of *p*-nitrophenol, and also by reduction of the nitro group to an amino group (M. Hitchcock & S. D. Murphy, *Biochem. Pharmacol.*, 1967, 16, 1801–1811; R. L. Chrzanowski & A. G. Jelinek, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 580). **Plants** The major metabolite is ethyl phenylphosphonic acid. **Soil/Environment** In paddy soil, DT<sub>50</sub> <15 d.

## 310 epoxiconazole

Fungicide

FRAC 3, G1; DMI (SBI Class I): triazole



**NOMENCLATURE:** **Common name** epoxiconazole (BSI, pa ISO)  
**IUPAC name** (2*RS*,3*SR*)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluorophenyl)propyl]-1*H*-1,2,4-triazole  
**Chemical Abstracts name** *cis*-1-[[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiranyl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazole  
**CAS RN** [133855-98-8], formerly [106325-08-0], [205862-63-1]; [135319-73-2]  
**stereochemistry** undefined **EC no.** 406-850-2 **Development codes** BAS 480F (BASF)

**PHYSICAL CHEMISTRY:** **Composition** Material is the 2*R*,3*S*- 2*S*,3*R*- enantiomer pair.  
**Mol. wt.** 329.8 **M.f.** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClFN<sub>3</sub>O **Form** Colourless crystals. **M.p.** 136.2–137 °C  
**V.p.** <0.01 mPa (20 °C) **K<sub>ow</sub>** logP = 3.33 (pH 7) **Henry** <4.71 × 10<sup>-4</sup> Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (calc.)  
**S.g./density** 1.384 (room temperature) **Solubility** In water 6.63 × 10<sup>-4</sup> g/100 ml (20 °C). In acetone 14.4, dichloromethane 29.1, heptane 0.04 (all in g/100 ml). **Stability** No hydrolysis at pH 5 and pH 7 within 12 days.

**COMMERCIALISATION:** **History** Developed and introduced by BASF AG; first registrations in 1993. **Patents** EP 94564; US 4464381 **Manufacturers** BASF; Astec; Fertiagro; Flagchem

**APPLICATIONS:** **Biochemistry** Inhibition of C-14-demethylase in sterol biosynthesis.  
**Mode of action** Preventive and curative fungicide. **Uses** Broad-spectrum fungicide, with preventive and curative action, for control of diseases caused by Ascomycetes, Basidiomycetes, and Deuteromycetes in cereals and sugar beet, generally at 125 g/ha. **Formulation types** SC; SE.  
**Compatibility** Compatible with morpholines and MBC-derivatives.  
**Selected products** 'Opus' (BASF); 'Soprano' (Makhteshim-Agan); **mixtures** 'Allegro' (+ kresoxim-methyl) (BASF); 'Champion' (+ boscalid) (BASF); 'Opus Team' (+ fenpropimorph) (BASF); 'Swing Gold' (+ dimoxystrobin) (BASF); 'Venture' (+ boscalid) (BASF).

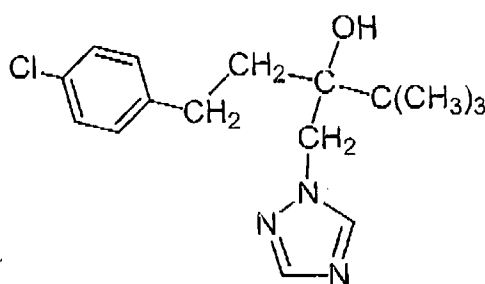
**MAMMALIAN TOXICOLOGY:** **Oral** Acute oral LD<sub>50</sub> for rats >5000 mg/kg.  
**Skin and eye** Acute percutaneous LD<sub>50</sub> for rats >2000 mg/kg. Non-irritating to eyes and skin of rabbits. **Inhalation** LC<sub>50</sub> (4 h) for rats >5.3 mg/l air. **NOEL** (carcinogenicity) for mice 0.81 mg/kg b.w. **ADI** 0.0032 mg/kg. **EC classification** R40| R62| R63| N; R51, R53.

## 781 tebuconazole

Fungicide

FRAC 3, G1; DMI (SBI Class I): triazole

144

**NOMENCLATURE:** Common name tebuconazole (BSI, draft E-ISO)

IUPAC name (RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol

Chemical Abstracts name (±)-α-[2-(4-chlorophenyl)ethyl]-α-(1,1-dimethylethyl)-=

1H-1,2,4-triazole-1-ethanol

Other names fenetrazole\*; terbuconazole\*; terbutrazole\*; ethyltrianol\* CAS RN [107534-96-3]

EC no. 403-640-2 Development codes HWG 1608 (Bayer)

**PHYSICAL CHEMISTRY:** Composition Racemate. Mol. wt. 307.8 M.f. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O

Form Colourless crystals; (tech., colourless to light brown powder). M.p. 105 °C

V.p.  $1.7 \times 10^{-3}$  mPa (20 °C) (OECD 104)  $K_{ow} \log P = 3.7$  (20 °C) Henry  $1 \times 10^{-5}$  Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

(20 °C) S.g./density 1.25 (26 °C) Solubility In water 36 mg/l (pH 5-9, 20 °C). In

dichloromethane &gt;200, isopropanol, toluene 50-100, hexane &lt;0.1 (all in g/l, 20 °C).

Stability Stable to elevated temperatures, and to photolysis and hydrolysis in pure water, under sterile conditions; hydrolysis DT<sub>50</sub> >1 y (pH 4-9, 22 °C). See also Environmental Fate.**COMMERCIALISATION:** History Fungicide reported by Kuck & Berg (Mitt. Biol. Bundesanstalt.

Land.-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem, 1986, 232, 196). Introduced by Bayer AG in South Africa in

1988. Patents EP 40345; US 4723984; there are also a series of production process, formulation,

mixture, and application method patents. Manufacturers Bayer CropScience; Astec; Cheminova;

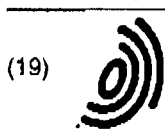
EastSun; IPESA; Jiangsu Seven Continent; Milenia; Nagarjuna Agrichem; Ningbo Finechem; Shanghai

Shengnong; Sharda; Shenyang Research; Sinochem Jiangsu; Sundat; Tagros; Yancheng Limin

**APPLICATIONS:** Biochemistry Steroid demethylation (ergosterol biosynthesis) inhibitor.

Mode of action Systemic fungicide with protective, curative, and eradicant action. Rapidly absorbed into the vegetative parts of the plant, with translocation principally acropetally. Uses As a seed

dressing, tebuconazole is effective against various smut and bunt diseases of cereals, such as *Tilletia* spp., *Ustilago* spp. and *Urocystis* spp., also against *Septoria nodorum* (seed-borne), at 1-3 g/dt seed;and *Sphacelotheca reiliana* in maize, at 7.5 g/dt seed. As a spray, tebuconazole controls numerouspathogens in various crops, including: rust species (*Puccinia* spp.) at 125-250 g/ha, powdery mildew(*Erysiphe graminis*) at 200-250 g/ha, scald (*Rhynchosporium secalis*) at 200-312 g/ha, *Septoria* spp. at200-250 g/ha, *Pyrenophora* spp. at 200-312 g/ha. *Cochliobolus sativus* at 150-200 g/ha, and headscab (*Fusarium* spp.) at 188-250 g/ha, in cereals; leaf spots (*Mycosphaerella* spp.) at 125-250 g/ha,leaf rust (*Puccinia arachidis*) at 125 g/ha, and *Sclerotium rolfsii* at 200-250 g/ha, in peanuts; black leafstreak (*Mycosphaerella fijiensis*) at 100 g/ha, in bananas; stem rot (*Sclerotinia sclerotiorum*) at250-375 g/ha, *Alternaria* spp. at 150-250 g/ha, stem canker (*Leptosphaeria maculans*) at 250 g/ha,and *Pyrenopeziza brassicae* at 125-250 g/ha, in oilseed rape; blister blight (*Exobasidium vexans*) at25 g/ha, in tea; *Phakopsora pachyrhizi* at 100-150 g/ha, in soya beans; *Monilinia* spp. at 12.5-18.8g/100 l, powdery mildew (*Podosphaera leucotricha*) at 10.0-12.5 g/100 l, *Sphaerotheca pannosa* at



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 353 554 B1

145

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(51) Int Cl.7: A01N 35/04, A01N 47/24,  
A01N 43/653

(21) Anmeldenummer: 02710012.2

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP2002/000411

(22) Anmeldetag: 17.01.2002

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 2002/056686 (25.07.2002 Gazette 2002/30)

## (54) FUNGIZIDE MISCHUNGEN

FUNGICIDAL MIXTURES

MELANGES FONGICIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
LT LV RO SI

(30) Priorität: 18.01.2001 DE 10102279  
15.05.2001 DE 10123734

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.10.2003 Patentblatt 2003/43

(73) Patentinhaber: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• MÜLLER, Bernd  
67227 Frankenthal (DE)  
• ROSE, Ingo  
68159 Mannheim (DE)

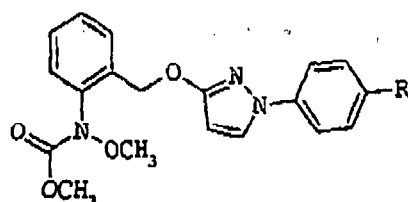
- AMMERMAN, Eberhard  
64646 Heppenheim (DE)
- STIERL, Reinhard  
67251 Freinsheim (DE)
- LORENZ, Gisela  
67434 Hambach (DE)
- STRATHMANN, Siegfried  
67117 Limburgerhof (DE)
- SCHERER, Maria  
76829 Landau (DE)
- SCHELBERGER, Klaus  
67161 Gönheim (DE)
- LEYENDECKER, Joachim  
67454 Hassloch (DE)
- HADEN, Egon  
67259 Kleinniedesheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 1 023 834 WO-A-00/76317  
WO-A-97/40688

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 353 554 B1

146



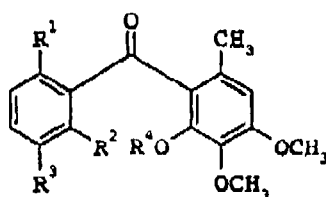
IIa

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

## Claims

1. A fungicidal mixture, comprising

a) a benzophenone of the formula I,



I

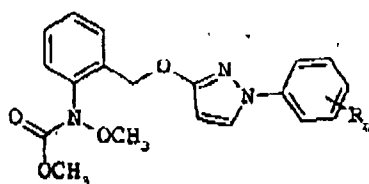
in which

- R<sup>1</sup> is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;  
 R<sup>2</sup> is chlorine or methyl;  
 R<sup>3</sup> is hydrogen, halogen or methyl; and  
 R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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,

EP 1 353 554 B1

147

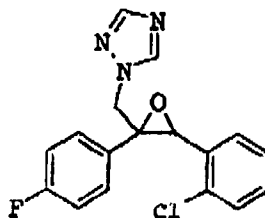


II

in which n is 1 or 2 and R is halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-haloalkyl, where the radicals R may be different if n is 2, and

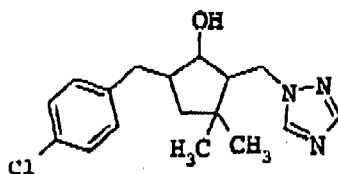
c) an azole derivative III selected from the group of the compounds III.a to III.e:

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



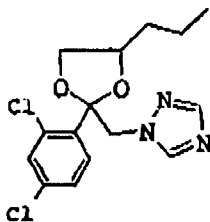
III.a

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



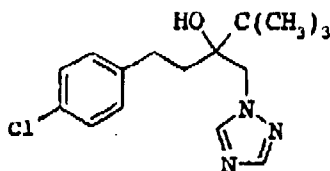
III.b

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



III.c

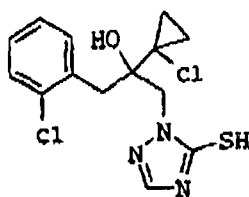
- (R,S)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol



III.d

EP 1 353 554 B1

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



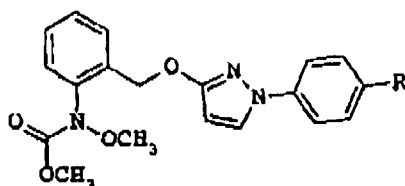
III.e

in a synergistically effective amount.

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

R<sup>1</sup> is methoxy, acetoxy or hydroxyl;  
 R<sup>2</sup> is methyl;  
 R<sup>3</sup> is hydrogen, chlorine or bromine; and  
 R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

3. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where the carbamate II corresponds to formula IIa,



IIa

in which R is fluorine, chlorine or methyl.

4. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where theazole 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.
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.
7. A method as claimed in claim 6, 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.
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.
9. A method as claimed in any of claims 6 to 8, wherein theazole derivatives of the formula III as set forth in claim 1 are applied in an amount of from 0.01 to 2 kg/ha.

# Revendications

1. Mélanges fongicides, contenant

a) une benzophénone de formule I,



US007186672B2

149

(12) **United States Patent**  
**Müller et al.**

(10) **Patent No.:** **US 7,186,672 B2**  
(45) **Date of Patent:** **Mar. 6, 2007**

(54) **FUNGICIDAL MIXTURES**

(75) **Inventors:** **Bernd Müller, Frankenthal (DE); Ingo Rose, Mannheim (DE); Eberhard Ammermann, Heppenheim (DE); Reinhard Stierl, Mutterstadt (DE); Gisela Lorenz, Hambach (DE); Siegfried Strathmann, Limburgerhof (DE); Maria Scherer, Landau (DE); Klaus Schelberger, Gönheim (DE); Joachim Leyendecker, Hassloch (DE); Egon Haden, Kleinniedesheim (DE)**

(73) **Assignee:** **BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE)**

(\*) **Notice:** **Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.**

(21) **Appl. No.:** **10/466,168**

(22) **PCT Filed:** **Jan. 17, 2002**

(86) **PCT No.:** **PCT/EP02/00411**

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) **Date:** **Jul. 14, 2003**

(87) **PCT Pub. No.:** **WO02/056686**

**PCT Pub. Date:** **Jul. 25, 2002**

(65) **Prior Publication Data**  
**US 2004/0077700 A1 Apr. 22, 2004**

(30) **Foreign Application Priority Data**  
**Jan. 18, 2001 (DE) ..... 101 02 279**  
**May 15, 2001 (DE) ..... 101 23 734**

(51) **Int. Cl.**  
**A01N 25/26 (2006.01)**

(52) **U.S. CL.** ..... **504/100; 504/139**

(58) **Field of Classification Search** ..... **424/405;**  
**504/100, 139**  
**See application file for complete search history.**

(56) **References Cited**

#### U.S. PATENT DOCUMENTS

5,824,705 A 10/1998 Mueller et al.  
5,869,517 A 2/1999 Mueller et al.  
6,180,638 B1 1/2001 Mueller et al.  
6,346,535 B1 2/2002 Cotter et al.  
6,689,776 B2\* 2/2004 Dalton ..... 514/229.2

#### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP 393746 \* 10/1990  
EP 727 141 8/1996  
EP 897 904 2/1999  
EP 899 255 3/1999  
EP 967 196 12/1999  
EP 1 023 834 8/2000  
WO 97/40688 11/1997  
WO 00/76317 12/2000

\* cited by examiner

*Primary Examiner*—Alton Pryor

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Novak Druce & Quigg LLP

(57) **ABSTRACT**

Fungicidal mixtures comprising  
a) a benzophenone of the formula I,  
b) a carbamate of the formula II, and  
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.

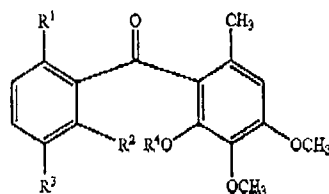
**9 Claims, No Drawings**

## US 7,186,672 B2

1  
FUNGICIDAL MIXTURES

The present invention relates to fungicidal mixtures, comprising

a) a benzophenone of the formula I,



in which

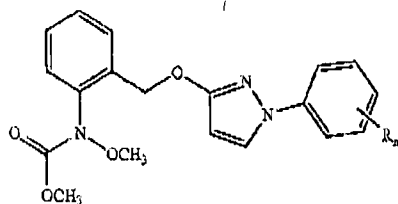
R<sup>1</sup> is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;

R<sup>2</sup> is chlorine or methyl;

R<sup>3</sup> is hydrogen, halogen or methyl; and

R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl or benzyl, where the phenyl moiety of the benzyl radical may carry a halogen or methyl substituent, and

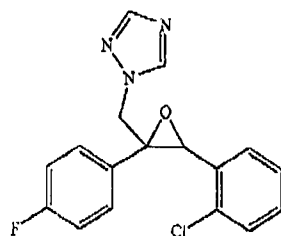
b) a carbamate of the formula II,



in which n is 1 or 2 and R is halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-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:

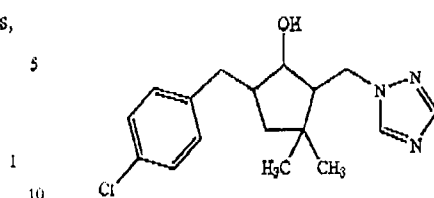
(2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole



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

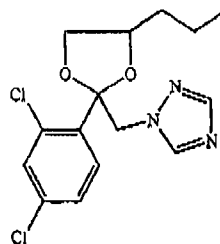
2

IIIb



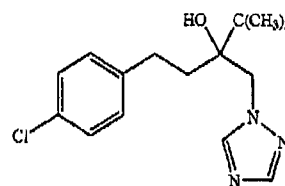
(R,S)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole

III.c



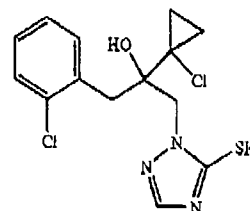
(R,S)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol

III.d



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

III.e



III.a

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 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 WO-A 96/01256).

## US 7,186,672 B2

3

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:

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];

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.

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 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. 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 (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 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<sup>1</sup> is chlorine, methoxy, acetoxy or hydroxyl, and particular preference is given to compounds in which R<sup>1</sup> is methoxy, acetoxy or hydroxyl. Very particular preference is given to compounds in which R<sup>1</sup> is methoxy.

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

Moreover, preference is given to compounds I in which R<sup>3</sup> is hydrogen, methyl, chlorine or bromine, particularly preferably hydrogen, chlorine or bromine.

In addition, preference is given to compounds I in which R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, preferably methyl.

Preference is furthermore given to compounds of the formula I in which the substituents R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are as defined below:

R<sup>1</sup> is methoxy, acetoxy or hydroxyl;

R<sup>2</sup> is methyl;

R<sup>3</sup> is hydrogen, chlorine or bromine; and

R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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:

4

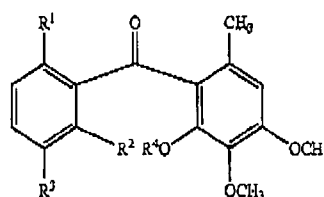


TABLE 1.

| No.  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I-1  | methoxy        | Cl             | H              | methyl         |
| I-2  | methoxy        | Cl             | methyl         | methyl         |
| I-3  | methoxy        | Cl             | H              | n-propyl       |
| I-4  | methoxy        | Cl             | H              | n-butyl        |
| I-5  | methoxy        | Cl             | H              | benzyl         |
| I-6  | methoxy        | Cl             | H              | 2-fluorobenzyl |
| I-7  | methoxy        | Cl             | H              | 3-fluorobenzyl |
| I-8  | methoxy        | Cl             | H              | 4-fluorophenyl |
| I-9  | methoxy        | Cl             | H              | 2-methylphenyl |
| I-10 | methoxy        | Cl             | H              | 3-methylphenyl |
| I-11 | methoxy        | Cl             | H              | 4-methylphenyl |
| I-12 | methoxy        | Cl             | Br             | methyl         |
| I-13 | methoxy        | Cl             | Br             | n-propyl       |
| I-14 | methoxy        | Cl             | Br             | n-butyl        |
| I-15 | methoxy        | Cl             | Br             | benzyl         |
| I-16 | methoxy        | Cl             | Br             | 2-fluorobenzyl |
| I-17 | methoxy        | methyl         | H              | methyl         |
| I-18 | methoxy        | methyl         | Cl             | methyl         |
| I-19 | methoxy        | methyl         | H              | n-propyl       |
| I-20 | methoxy        | methyl         | H              | n-butyl        |
| I-21 | methoxy        | methyl         | Br             | benzyl         |
| I-22 | methoxy        | methyl         | H              | 2-fluorobenzyl |
| I-23 | methoxy        | methyl         | H              | 3-fluorobenzyl |
| I-24 | methoxy        | methyl         | H              | 4-fluorophenyl |
| I-25 | methoxy        | methyl         | H              | 2-methylphenyl |
| I-26 | methoxy        | methyl         | H              | 3-methylphenyl |
| I-27 | methoxy        | methyl         | H              | 4-methylphenyl |
| I-28 | methoxy        | methyl         | Br             | methyl         |
| I-29 | methoxy        | methyl         | Br             | n-propyl       |
| I-30 | methoxy        | methyl         | Br             | n-butyl        |
| I-31 | methoxy        | methyl         | Br             | benzyl         |
| I-32 | methoxy        | methyl         | Br             | 2-fluorobenzyl |
| I-33 | acetoxy        | methyl         | H              | methyl         |
| I-34 | acetoxy        | methyl         | Cl             | methyl         |
| I-35 | acetoxy        | methyl         | Br             | methyl         |
| I-36 | hydroxy        | methyl         | H              | methyl         |
| I-37 | hydroxy        | methyl         | Cl             | methyl         |
| I-38 | hydroxy        | methyl         | Br             | methyl         |
| I-39 | pivaloyloxy    | methyl         | H              | methyl         |
| I-40 | pivaloyloxy    | methyl         | Cl             | methyl         |
| I-41 | pivaloyloxy    | methyl         | Br             | methyl         |
| I-42 | Cl             | Cl             | H              | methyl         |
| I-43 | Cl             | Cl             | H              | n-propyl       |
| I-44 | Cl             | Cl             | H              | n-butyl        |
| I-45 | Cl             | Cl             | H              | benzyl         |
| I-46 | Cl             | Cl             | H              | 2-fluorobenzyl |
| I-47 | Cl             | Cl             | H              | 3-fluorobenzyl |
| I-48 | Cl             | Cl             | H              | 4-fluorophenyl |
| I-49 | Cl             | Cl             | H              | 2-methylphenyl |
| I-50 | Cl             | Cl             | H              | 3-methylphenyl |
| I-51 | Cl             | Cl             | H              | 4-methylphenyl |
| I-52 | Cl             | Cl             | Br             | methyl         |
| I-53 | Cl             | Cl             | Br             | n-propyl       |
| I-54 | Cl             | Cl             | Br             | n-butyl        |
| I-55 | Cl             | Cl             | Br             | benzyl         |
| I-56 | Cl             | Cl             | Br             | 2-fluorobenzyl |
| I-57 | methyl         | methyl         | H              | methyl         |
| I-58 | methyl         | methyl         | H              | n-propyl       |
| I-59 | methyl         | methyl         | H              | n-butyl        |
| I-60 | methyl         | methyl         | H              | benzyl         |
| I-61 | methyl         | methyl         | H              | 2-fluorobenzyl |
| I-62 | methyl         | methyl         | H              | 3-fluorobenzyl |

US 7,186,672 B2

5

TABLE 1-continued

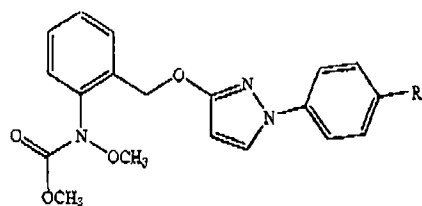
| No.  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I-63 | toethyl        | methyl         | H              | 4-fluorophenyl |
| I-64 | methyl         | methyl         | H              | 2-methylphenyl |
| I-65 | methyl         | methyl         | H              | 3-methylphenyl |
| I-66 | methyl         | methyl         | H              | 4-methylphenyl |
| I-67 | methyl         | methyl         | Br             | methyl         |
| I-68 | methyl         | methyl         | Br             | n-propyl       |
| I-69 | methyl         | methyl         | Br             | n-butyl        |
| 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:

| No.   | R <sub>A</sub>          |
|-------|-------------------------|
| 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 <sub>3</sub>       |
| II-11 | 3-CH <sub>3</sub>       |
| II-12 | 4-CH <sub>3</sub>       |
| II-13 | 2-CF <sub>3</sub>       |
| II-14 | 3-CF <sub>3</sub>       |
| II-15 | 4-CF <sub>3</sub>       |
| II-16 | 2,4-F <sub>2</sub>      |
| II-17 | 2,4-Cl <sub>2</sub>     |
| II-18 | 3,4-Cl <sub>2</sub>     |
| II-19 | 2-Cl, 4-CH <sub>3</sub> |
| II-20 | 3-Cl, 4-CH <sub>3</sub> |

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

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:



Preference is given to fungicidal mixtures which comprise, as component a), one of the compounds: I-33, I-35,

6

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, 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.

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.

Suitable organic acids are, for example, formic acid, carbonic acid [sic] and alkanic acids, such as acetic acid, trifluoroacetic acid, trichloroacetic acid and propionic acid, and also glycolic acid, lactic acid, succinic acid, citric acid, 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 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 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 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, 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, Phycmycetes and Deuteromycetes. Some of them act systemically and can therefore be employed as foliar- and 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, *Seporia nodorum* in wheat, *Botrytis cinera* (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,

153

## US 7,186,672 B2

7

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.

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 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, 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 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 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.

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 metal salts and ammonium salts of aromatic sulfonic acids, e.g. ligno-, phenol-, naphthalene- and dibutyl-naphthalenesulfonic 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 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, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene [lacuna], lauryl alcohol polyglycol ether acetate, sorbitol esters, lignosulfite waste liquors or methylcellulose.

Powders, materials for broadcasting and dusts can be prepared by 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 homogeneous granules) are usually prepared by binding the active compound, or active compounds, to a solid carrier.

8

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, 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.

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 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 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.

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

## USE EXAMPLE

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 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:

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

$\alpha$  corresponds to the fungal infection of the treated plants in % and

$\beta$  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.

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.

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

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

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.

## Use Example 1

Protective Activity Against Mildew of Wheat Caused by *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma specialis *tritici*

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

US 7,186,672 B2

9

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* 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.

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 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

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

Two-compound mixtures

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

10

TABLE 1-continued

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| Compound I-28 + compound II-12      | 89 |
| 0.125 + 0.6 ppm (1:5) = Mixture H   |    |
| Compound I-37 + compound II-6       | 89 |
| 0.125 + 1.25 ppm (1:10) = Mixture I |    |
| Compound I-37 + compound II-6       | 79 |
| 0.06 + 0.6 ppm (1:10) = Mixture J   |    |
| Compound I-37 + compound II-6       | 89 |
| 0.25 + 1.25 ppm (1:5) = Mixture K   |    |
| Compound I-37 + compound II-6       | 79 |
| 0.125 + 0.6 ppm (1:5) = Mixture L   |    |
| Compound I-37 + compound II-12      | 84 |
| 0.125 + 1.25 ppm (1:10) = Mixture M |    |
| Compound I-37 + compound II-12      | 73 |
| 0.06 + 0.6 ppm (1:10) = Mixture N   |    |
| Compound I-37 + compound II-12      | 89 |
| 0.25 + 1.25 ppm (1:5) = Mixture O   |    |
| Compound I-37 + compound II-12      | 84 |
| 0.125 + 0.6 ppm (1:5) = Mixture P   |    |

TABLE 2

Three-compound mixtures

| Ternary combinations according to the invention             | Observed efficacy | Calculated efficacy*) |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Compound I-28 + compound II-6 + compound IIIa               | 100               | 90                    |
| 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10) Mixture A + 1.25 ppm IIIa |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-6 + compound IIIa               | 97                | 80                    |
| 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10) Mixture B + 0.6 ppm IIIa     |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-6 + compound IIIa               | 100               | 89                    |
| 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5) Mixture C + 0.6 ppm IIIa      |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-6 + compound IIIa               | 97                | 90                    |
| 0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5) Mixture C + 0.3 ppm IIIa    |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-6 + compound IIIa               | 100               | 90                    |

US 7,186,672 B2

11

12

TABLE 2-continued

TABLE 2-continued

| Three-compound mixtures                                         |                   |                       |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Ternary combinations according to the invention                 | Observed efficacy | Calculated efficacy*) |
| 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5)<br>Mixture D + 1.25 ppm III.a    | 100               | 85                    |
| Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10)<br>Mixture E + 1.25 ppm III.a |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a                 | 89                | 80                    |
| 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10)<br>Mixture F + 0.6 ppm III.a     | 100               | 85                    |
| Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5)<br>Mixture G + 1.25 ppm III.a    |                   |                       |
| Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a                 | 100               | 85                    |
| 0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.4)<br>Mixture G + 0.6 ppm III.a    | 100               | 89                    |
| Compound I-28 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5)<br>Mixture H + 0.6 ppm III.a      |                   |                       |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  | 100               | 90                    |
| 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10)<br>Mixture I + 1.25 ppm III.a | 93                | 80                    |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  |                   |                       |
| 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:10:10)<br>Mixture J + 0.6 ppm III.a     |                   |                       |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  | 100               | 90                    |
| 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5)<br>Mixture K + 1.25 ppm III.a    | 100               | 90                    |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  |                   |                       |
| 0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.5)<br>Mixture K + 0.6 ppm III.a    |                   |                       |

| Three-compound mixtures                                         |                   |                       |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Ternary combinations according to the invention                 | Observed efficacy | Calculated efficacy*) |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  | 100               | 79                    |
| 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5)<br>Mixture L + 0.6 ppm III.a      | 97                | 80                    |
| Compound I-37 + compound II-6 + compound III.a                  |                   |                       |
| 0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5)<br>Mixture L + 0.3 ppm III.a    |                   |                       |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 | 100               | 85                    |
| 0.125 + 1.25 + 1.25 ppm (1:10:10)<br>Mixture M + 1.25 ppm III.a | 86                | 74                    |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.06 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5)<br>Mixture N + 0.6 ppm III.a       |                   |                       |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 | 100               | 90                    |
| 0.25 + 1.25 + 1.25 ppm (1:5:5)<br>Mixture O + 1.25 ppm III.a    | 100               | 90                    |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.25 + 1.25 + 0.6 ppm (1:5:2.5)<br>Mixture O + 0.6 ppm III.a    |                   |                       |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 | 100               | 84                    |
| 0.125 + 0.6 + 0.6 ppm (1:5:5)<br>Mixture P + 0.6 ppm III.a      | 97                | 85                    |
| Compound I-37 + compound II-12 + compound III.a                 |                   |                       |
| 0.125 + 0.6 + 0.3 ppm (1:5:2.5)<br>Mixture P + 0.3 ppm III.a    |                   |                       |

\*)calculated using Colby's formula

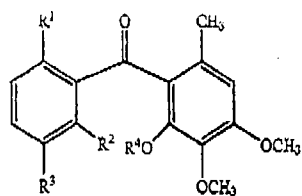
The test results show that the observed efficacy for the three-compound mixtures (ternary mixtures) is higher than the efficacy calculated for the two-compound mixtures (binary mixtures) (from Synerg 167B. XLS) using Colby's formula.

## US 7,186,672 B2

13

We claim:

1. A fungicidal mixture, comprising  
a) a benzophenone of the formula I,



in which

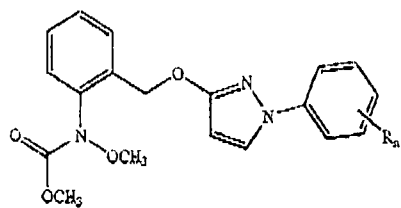
R<sup>1</sup> is chlorine, methyl, methoxy, acetoxy, pivaloyloxy or hydroxyl;

R<sup>2</sup> is chlorine or methyl;

R<sup>3</sup> is hydrogen, halogen or methyl; and

R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl. and

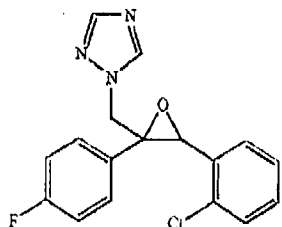
- b) a carbamate of the formula II,



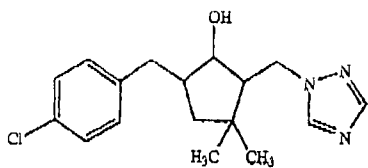
in which n is 1 or 2 and R is halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-haloalkyl, where the radicals R may be different if n is 2, and

- 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

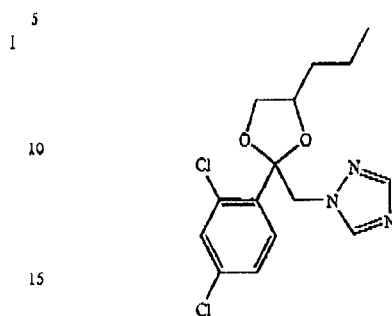


(1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol

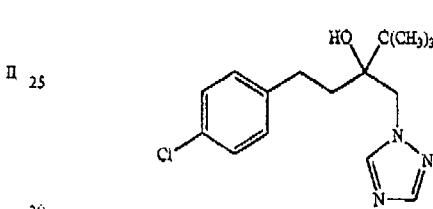


14

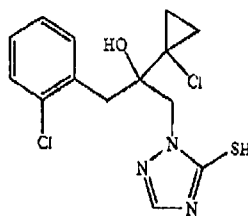
(R,S)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazole



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



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



in a synergistically effective amount.

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

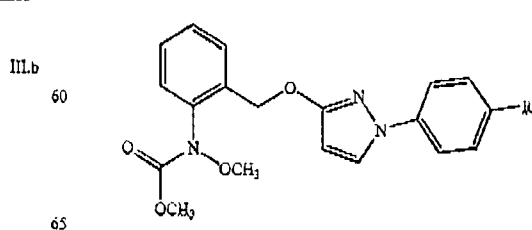
R<sup>1</sup> is methoxy, acetoxy or hydroxyl;

R<sup>2</sup> is methyl;

R<sup>3</sup> is hydrogen, chlorine or bromine; and

R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

3. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where the carbamate II corresponds to formula IIa,



in which R is fluorine, chlorine or methyl.

157

## US 7,186,672 B2

15

4. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, where the azole derivative IIIa 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.

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.

16

7. A method as claimed in claim 6, wherein the benzophenones of the formula I are applied in an amount of from 0.08 to 3 kg/ha.

8. A method as claimed in claim 6, wherein the carbamates of the formula II are applied in an amount of from 0.02 to 2 kg/ha.

9. A method as claimed in any of claims 6, wherein the azole derivatives of the formula III are applied in an amount of from 0.01 to 2 kg/ha.

\* \* \* \* \*

158

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-056704- -00006-0000

Fecha: 2008-03-03 17:06:47 Dep. 2020 NUECREACIONE  
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II  
Act. 444 RESPUESTA REQUE Folios: 53

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 16,472  
FECHA : FEBRERO 25 DE 2008

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE       | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|-------------------|--------------|-----------------|-----------|----------|------------|---------------|
| CAVELIER ABOGADOS | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 2808482  | 25/02/2008 | 40,274,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                       | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------|--------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-03 | CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA |                |
|       |             | 12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES  | 103,000.00     |
|       |             | TOTAL :                        | \$ 103,000.00  |

CON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

010 15565-841-002-1 00361-841-012-4