

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 540 0860

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-022480- -00003-0000

Fecha: 2008-05-28 17:04:59 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 73

Trámite : 011 Evento : 379 Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 04022480
Asunto : REGISTRO - PATENTE PCT MEZCLAS FUNGUICIDAS QUE
CONTIENEN DITHIANON
Solicitante : BASF AKTIENGESSELLSCHAFT
Clase : A01N 043/032
Fecha de presentación : 11 de MARZO de 2004.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al oficio número 3149 notificado por fijación en lista de 29 de febrero de 2008.

2. Mediante oficio número 3149 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1 TÍTULO

El nombre de la invención es demasiado general.

2.2 DESCRIPCIÓN

En forma resumida el Examinador afirma lo siguiente:

No es procedente aceptar las paginas 11 y 12 anexadas posteriormente a la descripción. No hay evidencia alguna de que se haya logrado resolver el problema técnico planteado, lo cual a la fecha no es subsanable sin introducir materia que no hubiera estado contenida en la divulgación original.

2.3 REIVINDICACIONES

En forma resumida el Examinador afirma lo siguiente:

Objeta la claridad de la reivindicación 1 por utilizar expresiones imprecisas como "por lo menos" e "y/o".

Afirma además que: "el efecto sinérgico mencionado en la reivindicación 1 no encuentra sustento en la descripción.

Además objeta las reivindicaciones 4 a 6 y 7 a 8, por que la materia allí revelada no define un procedimiento por sus etapas ó bien está relacionada con usos, respectivamente.

2.4 UNIDAD DE INVECION

Afirma su Despacho que la solicitud carece de unidad porque los componentes de la mezcla ya eran conocidos y además porque reivindica mezclas que están hablando de varias invenciones sin un concepto común inventivo.

2.5 NOVEDAD

En forma resumida, el Examinador indica lo siguiente:

El documento D1 divulga una mezcla funguicida que contiene el compuesto Dithianon, que corresponde al de la formula II en la solicitud estudiada, y el compuesto Azoxistrobin que corresponde al compuesto de formula IIe de la solicitud en estudio. Por lo cual, la novedad estaria afectada.

2.6 NIVEL INVENTIVO

El nivel inventivo de la solicitud se ve afectado porque no presenta un cambio cualitativo alguno sobre el estado de la técnica representado por D1.

3. MODIFICACIÓN A UNA SOLICITUD EN TRÁMITE

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 solicitada, me permito presentar un nuevo capítulo reivindicatorio, que comprende tres (3) reivindicaciones.

3.1 Respecto de la no inclusión de las páginas 10 y 11, me permito respetuosamente solicitar a ese Despacho se sirva aceptar dicha modificación con base en lo establecido en el artículo 34, por las siguientes razones:

La información incluida en dichas páginas no amplía la materia inicialmente revelada, toda vez que la información allí divulgada había sido revelada en su mayoría por las tablas 2 y 3 en la solicitud DE 101 44 991.7, cuya prioridad se reivindica en la presente solicitud de patente. De esta forma, esta parte de la información provee una descripción suficiente para ejecutar o llevar a cabo la invención.

Para efectos de demostrar lo anterior anexo una traducción certificada de dicho documento y la publicación alemana.

Adicionalmente, existe evidencia de que la información allí incluida ya existía en esa forma para la fecha de presentación de la presente solicitud de patente en Colombia. Con el fin de demostrar lo anterior anexo copia de la fase nacional chilena 2122/2002 que fue presentada en paralelo a la solicitud en estudio en septiembre de 2002, y que contiene la misma información en las páginas 17 a 20.

Esta información sustenta claramente el efecto sinérgico de los compuestos reivindicados en la presente invención, en los términos de la nueva reivindicación 1.

3.2 De otro lado, la fórmula II_f en la memoria descriptiva fue corregida para subsanar un error en la estructura, pues el anillo medio debería ser un anillo pirimidina.

3.3 Por otra parte respecto de la objeción al empleo de términos imprecisos como "por lo menos" e "y/o", me permito señalar que fueron eliminados de la reivindicación principal y de esta forma el nuevo capítulo reivindicatorio permite a una persona versada en la materia llevar a cabo la invención, y presenta la materia a ser protegida en forma clara y concisa.

3.4 De otro lado, las reivindicaciones 4 a 8 fueron eliminadas.

3.5 Finalmente la fórmula II_e fue borrada y la formula II_f fue especificada a la anterior fórmula II_f.1, siendo numerada II_e en el nuevo capítulo reivindicatorio.

98
98

4. UNIDAD DE INVENCION

En cuanto a la objeción hecha por el Examinador a este respecto, de manera respetuosa mi Representada se manifiesta en desacuerdo por cuanto las composiciones, tal y como están reivindicadas en el nuevo capítulo, tienen características técnicas similares, a saber: todas las composiciones comprenden el fungicida dithianon y un agente activo de la clase de las strobilurinas. Por lo tanto el concepto común inventivo existe para todas las posibles combinaciones, mas aun teniendo en cuenta que dichas composiciones presentan un efecto sinérgico como el revelado en la memoria descriptiva. Así las cosas, en nuestra opinión la objeción por unidad de invención debería encontrarse superada.

5. NOVEDAD

A este respecto se debe tener en cuenta que la composición tal y como se reivindica en el nuevo pliego reivindicatorio, no contempla la presencia de la Azoxistrobina (formula IIe del capítulo original), por cuanto la misma fue eliminada.

A la luz de esta modificación el nuevo capítulo reivindicatorio cumple con el requisito de novedad, pues precisamente con base en la misma y por lo tanto con base en ello la patente europea equivalente EP 1 427 284 B1 fue otorgada.

6. NIVEL INVENTIVO

En cuanto a la objeción hecha por el Examinador a este respecto, de manera muy respetuosa pongo de presente que la altura inventiva de las reivindicaciones 2 y 3 fue reconocida por el IPER, que se presentó junto con la solicitud de patente.

Lo anterior, por cuanto D1 no menciona ninguna posible relación sinérgica de cualquier composición que contenga azoxistrobina, es decir que no revelaba el efecto sinérgico de la combinación de dithianon con estrobirulina eter oximas. Por lo tanto puesto que la reivindicación 3 revela combinaciones de dithianon con una estrobirulina eter oxima de formula IIa, entonces una composición como la acá reivindicada, con cualquiera de los compuestos adicionales de fórmula IIb, IIc, IId y IIf.1 (en lugar de IIa) que también son eter oximas de estrobirulina, deberían ser reconocidas inventivas, tal como la combinación con el compuesto IIa lo ha sido. En consecuencia, la mezcla tal como está reivindicada en el nuevo capítulo en efecto tiene una acción sinérgica como efecto técnico

inesperado sobre las enseñanzas de D1 en vista del salto tecnológico asociado con la misma.

Por lo expuesto anteriormente mi Representada manifiesta que D1 no enseña o sugiere, las composiciones aquí reveladas y por lo tanto, la presente invención es novedosa y tiene altura inventiva frente a dichas referencias, tal como ha sido reconocido en el trámite europeo.

6. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente le solicito se sirva otorgar la presente solicitud pues tanto el pliego descriptivo como las reivindicaciones se presentan de una forma clara y en consecuencia, con fundamento en las mismas una persona versada en la materia podría llevar a cabo la invención aquí reivindicada cumpliendo así con las disposiciones de los artículos 14, 16, 18, 28 y 30 de la Decisión 486. Sin embargo, en el evento que el Despacho considere que una modificación adicional sea necesaria, 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.

7. ANEXOS:

1. Nuevo pliego reivindicatorio compuesto por tres (3) reivindicaciones.
2. Formulario para modificaciones.
3. Recibo por valor de \$103.000 por concepto de modificaciones en solicitud pendiente.
4. Copia de la Prioridad DE 10144991.
5. Traducción a inglés de la prioridad DE 10144991.
6. Patente en Trámite fase nacional chilena No. 2122/2002.

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO-00361-841-024-9
AMG\AMG\ID-126632\WPCL0361
No. M-2008-126632\AMG

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1	SOLICITUD DE: ☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@camyp.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: <u>438.019</u> TP <u>31.929</u>
4	Número de expediente: <u>04.022.480</u>	
5	Descripción de la corrección o modificación solicitada: Presento nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio compuesto por 3 reivindicaciones con el fin de superar las objeciones hechas por Su Despacho a la presente solicitud de patente y pido que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.	
6	Comprobante de pago No. <u>08-39,743</u> Fecha: <u>19 de mayo de 2008</u>	
7	Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$103.000, por concepto de modificaciones. ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.	
8	NOMBRE: EMILIO FERRERO	FIRMA:  C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929

103
103

mezclas de compuestos I y/o IIa-f y III y el uso de los compuestos I y/o IIa-f y III para preparar tales mezclas.

Los compuestos de fórmula I, su elaboración y su efecto contra hongos dañinos son conocidos de la literatura (WO-A 96/01256 y 96/01258).

La fórmula I especialmente representa carbamatos de los que la combinación de los sustituyentes corresponde a un renglón de la siguiente tabla:

Tabla 1:

No.	T	R _n
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH ₃
I.11	N	3-CH ₃
I.12	N	4-CH ₃
I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
Nro.	T	R _n
I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I.19	N	2-CF ₃
I.20	N	3-CF ₃
I.21	N	4-CF ₃
I.22	N	2,4-F ₂
I.23	N	2,4-Cl ₂
I.24	N	3,4-Cl ₂
I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F

104
109

I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Los compuestos de fórmulas Ila-f, su preparación y su efecto contra hongos dañinos también son conocidos de la literatura.

La fórmula IIf especialmente representa compuestos en los que la combinación de las variables X, Y y Z corresponde a un renglón de la siguiente tabla:

Tabla 2:

No.	X	Y	Z
IIf.1	N	F	Cl
IIf.2	N	F	H
IIf.3	CH	F	H
IIf.4	CH	F	H
IIf.5-	N	Cl	Cl
IIf.6	N	Cl	H
IIf.7	CH	Cl	H
IIf.8	CH	Cl	Cl

105
105

Los compuestos II especialmente son conocidos de:

No.	Nombre común	Literatura
Ila	Kresoxim-methyl	EP-A 253 213
Ilb	Dimoxystrobin	EP-A 477 631
Ilc	Trifloxystrobin	EP-A 460 575
Ild	Metominostrobin	EP-A 398 692
Ile	Azoxystrobin	EP-A 382 375
Ilf.1	Fluoxastrobin	WO-A 97/27189

Son de especial preferencia los compuestos I.12, I.23, I.32 e I.38. Son especialmente preferidas las mezclas que contienen el compuesto I.32 (nombre común: Pyraclostrobin). En otra realización de las mezclas conformes a la invención se prefiere el compuesto de fórmula IIa.

El compuesto de fórmula III (nombre común: Dithianon), así como procedimientos para su elaboración, están descritos en la GB-A 857 383.

Con el fin de bajar las cantidades aplicadas y mejorar el espectro de acción de los compuestos conocidos la presente invención se basa en el objetivo de hallar mezclas que con una cantidad total menor de sustancias activas aplicadas manifiesten un efecto mejorado contra hongos dañinos (mezclas sinérgicas).

Por lo tanto se hallaron las mezclas definidas al principio de la descripción. Además se halló que aplicando simultáneamente los compuestos I y/o IIa-f y III en conjunto o separados o aplicando los compuestos I y/o IIa-f y III en secuencia se pueden combatir mejor los hongos dañinos que con los compuestos individuales solos.

Los compuestos de fórmulas IIa-f en cuanto a los dobles enlaces C=C- o C=N pueden encontrarse en la configuración E o Z (con respecto a la función de ácido carboxílico). Por lo tanto en la mezcla conforme a la invención pueden utilizarse respectivamente como isómeros E o Z puros, o bien como mezcla de isómeros E/Z. Preferentemente se utilizan la mezcla de isómeros E/Z o el isómero Z, siendo el isómero Z de especial preferencia.

El doble enlace C=N del grupo éter de oxima en la cadena lateral del compuesto IIc puede encontrarse como isómero puro E o Z o como mezcla de isómeros E/Z. Los compuestos IIa-f pueden utilizarse tanto como mezclas de isómeros, como también en forma de isómeros puros en las mezclas conformes a la invención.

Los compuestos I y IIa-f por su carácter básico son capaces de formar sales o aductos

106
105

con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos.

Son ejemplos de ácidos inorgánicos los hidrácidos halogenados, como ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico y ácido nítrico.

Como ácidos orgánicos entran en consideración, por ejemplo, ácido fórmico y ácidos alcanóicos como ácido acético, ácido trifluoracético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, como también ácido glicólico, ácido tiociánico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con restos alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos, o arildisulfónicos (restos aromáticos como fenilo o naftilo, que portan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos con restos alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (restos aromáticos como fenilo o naftilo que portan uno o dos restos de ácido fosfórico), donde los restos alquilo o, en su caso, arilo pueden portar otros sustituyentes, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

Como iones metálicos especialmente entran en consideración los iones de los elementos del segundo grupo principal, especialmente calcio y magnesio, del tercero y del cuarto grupo principales, especialmente aluminio, estaño y plomo, como también del primero al octavo grupos secundarios, especialmente cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y otros. Son de especial preferencia los iones metálicos de los elementos de los grupos secundarios del cuarto período. Los metales aquí pueden estar en las diferentes valencias que les corresponden.

Preferentemente en la preparación se agregan las sustancias activas I y/o IIa-f y III puras, pudiéndoseles agregar según la necesidad, otras sustancias activas contra hongos dañinos u otros agentes dañinos, como insectos, arácnidos o nematodos o también sustancias activas herbicidas o reguladoras del crecimiento o abonos.

Las mezclas de los compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, la aplicación simultánea en conjunto o separada de los compuestos I y/o IIa-f y III se destacan por un excelente efecto contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, especialmente de las clases de los Ascomicetes, Deuteromicetes, Ficomycetes y Basidiomicetes. En parte son de efecto sistémico y por ello también se pueden utilizar como fungicidas foliares y del suelo.

Tienen especial importancia para combatir una gran cantidad de hongos en diversas

plantas de cultivo, como algodón, hortalizas (por ejemplo, pepinos, porotos y cucurbitáceas), cebada, pasto, avena, café, maíz, plantas frutales, arroz, centeno, soja, vid, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar y una gran cantidad de semillas.

Especialmente son aptas para combatir los siguientes hongos fitopatógenos: *Erysiphe graminis* (mildió genuino) en cereales, *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en vid, especies de *Puccinia* en cereales, especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped, especies de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* (costra) en manzanas, especies de *Helminthosporium* en cereales, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinerea* (moho gris) en frutillas, hortalizas, plantas ornamentales y vid, *Cercospora arachidicola* en maní, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Phytophthora infestans* en papas y tomates, especies de *Pseudoperonospora* en cucurbitáceas y lúpulo, *Plasmopara viticola* en vid, especies de *Alternaria* en hortalizas y frutas, así como especies de *Fusarium* y *Verticillium*.

Además se pueden utilizar en la protección de materiales (por ejemplo, protección de madera), por ejemplo, contra *Paecilomyces variotii*.

Los compuestos I y/o IIa-f y III se pueden aplicar simultáneamente en conjunto o en forma separada o en secuencia, no teniendo influencia sobre el éxito del tratamiento en general el orden en que se apliquen cuando se aplican por separado.

Los compuestos I y/o IIa-f y III usualmente se utilizan en una relación ponderal 10:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:20, especialmente de 1:1 a 1:10 (I y/o IIa-f : III).

Las cantidades a aplicar de las mezclas conformes a la invención según el tipo del efecto deseado para los compuestos I y/o IIa-f se encuentran entre 5 g/ha y 500 g/ha, preferentemente entre 50 y 500 g/ha, especialmente entre 50 y 200 g/ha.

Las cantidades a aplicar del compuesto III en forma correspondiente se encuentran generalmente entre 5 y 2000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1000 g/ha, especialmente entre 50 y 750 g/ha.

En el tratamiento de las semillas generalmente se utilizan cantidades de mezcla de 0,001 a 100 g/Kg de semillas, preferentemente de 0,01 a 50 g/Kg, especialmente de 0,01 a 10 g/Kg.

Si se tienen que combatir hongos fitopatógenos se efectúa la aplicación por separado o en conjunto de los compuestos I y/o IIa-f ó de las mezclas de los compuestos I y/o

107
107

Ila-f y III mediante aspersión o pulverización de las semillas, las plantas o de los suelos antes o después de la siembra de las plantas o antes o después de la germinación de las plantas.

Las mezclas fungicidas sinérgicas conformes a la invención o, en su caso, los compuestos I y/o Ila-f y III, por ejemplo, se pueden preparar en forma de soluciones directamente pulverizables, polvos y suspensiones o en forma de suspensiones acuosas, oleosas u otras de alto porcentaje, dispersiones, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, agentes pulverizables, agentes esparcibles o granulados y aplicarse por aspersión, nebulización, pulverización, esparcimiento o regado. La forma de aplicación depende del fin del uso; en todos los casos deberá garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible de la mezcla conforme a la invención.

Se preparan las formulaciones de manera en sí conocida, por ejemplo, por agregado de solventes y/o sustancias de soporte. A las formulaciones usualmente se les agregan sustancias adicionales inertes, como emulgentes o dispersantes.

Como surfactantes entran en consideración sales de metales alcalinos y alcalino-térreos y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, ácido lignin-, fenol-, naftaleno- y dibutilnaftaleno-sulfónico, así como de ácidos grasos, alquil y alquilarilsulfonatos, alquil-, lauriléter-sulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, como también sales de hexa-, hepta- y octa-decanoles sulfatados o éteres glicólicos de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o, en su caso, de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, éter octilfenólico de polioxietileno, isooctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, éter poliglicólico de alquilfenol o tributilfenilo, alcoholes alquilaril-polietérrereos, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éter polioxietilen-alquilico o polioxipropileno, acetato de éter poliglicólico de alcohol laurílico, éster de sorbitol, lejías residuales de ligninsulfito o metilcelulosa.

Se pueden preparar polvos, agentes esparcibles o pulverizables mezclando o moliendo en conjunto los compuestos I y/o Ila-f y III o la mezcla de los compuestos I y/o Ila-f y III con una sustancia de soporte sólida.

Los granulados (por ejemplo, granulados de recubrimiento, de impregnación o granulados homogéneos) se preparan usualmente ligando la sustancia activa o las sustancias activas con una sustancia de soporte sólida.

Como sustancias de relleno o, en su caso, sustancias de soporte sólidas sirven, por ejemplo, tierras minerales, como silicagel, ácidos silícicos, silicatos, talco, kaolín,

109
109

piedra caliza, cal, tiza, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio o de magnesio, óxido de magnesio, sustancias sintéticas molidas, como también abonos, como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales, como harina de cereales, harina de corteza de árboles, aserrín y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa u otras sustancias de soporte sólidas.

Las formulaciones contienen generalmente de 0,1 a 95% en peso, preferentemente de 0,5 a 90% en peso de uno de los compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, de la mezcla de los compuestos I y/o IIa-f y III. Las sustancias activas aquí se utilizan en una pureza de 90% a 100%, preferentemente de 95% a 100% (según espectro de NMR o de HPLC).

Se utilizan los compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, las mezclas o las formulaciones correspondientes tratando los hongos dañinos, las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a mantener exentos de los hongos, con una cantidad de efecto fungicida de la mezcla o, en su caso, de los compuestos I y/o IIa-f y III en el caso de una aplicación separada. Se puede efectuar la aplicación antes o después de la infestación por los hongos.

Se puede demostrar el efecto fungicida del compuesto y de las mezclas mediante los siguientes ensayos:

Se preparan las sustancias activas en forma separada o en conjunto en forma de emulsión al 10% en una mezcla de 70% en peso de ciclohexanona, 20% en peso de Nekani® LN (Lutensol® AP6, humectante con efecto emulgente y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) y 10% en peso de Emulphor® EL (Emulan® EL, emulgente a base de alcoholes grasos etoxilados) y se diluyen con agua de manera correspondiente a la concentración deseada.

Se efectúa la evaluación determinando las superficies atacadas en por ciento. Se pasan estos porcentajes a grados de eficacia mediante el cálculo. Los grados de eficacia esperados de las mezclas de sustancias activas se calculan mediante la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se comparan con los grados de eficacia observados.

Fórmula de Colby:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E grado de eficacia a esperar, expresado en % del control no tratado, utilizando la mezcla de las sustancias activas A y B en las concentraciones a y b
- x el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado al utilizar la

sustancia activa A en la concentración a
y el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado al utilizar la
sustancia activa B en la concentración b

Se calcula el grado de eficacia (W) según la fórmula de Abbot de la siguiente manera:

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

α corresponde al ataque por los hongos de las plantas tratadas en % y
 β corresponde al ataque por los hongos de las plantas no tratadas (control) en %

En el caso de un grado de eficacia de 0 el ataque por los hongos a las plantas tratadas equivale al de las plantas control no tratadas; en el caso de un grado de eficacia de 100 las plantas tratadas no presentan ataque alguno.

Ejemplo de aplicación 1 – Eficacia contra la costra de la manzana (Venturia inaequalis en manzanos)

Las hojas de manzanos del tipo "Golden Delicious" que crecían en un campo en el transcurso de una temporada estival se asperjaron hasta mojar las hojas, ocho veces cada 10 a 16 días con una suspensión acuosa preparada a partir de una solución madre que consistía en 10% de sustancia activa, 85% de ciclohexanona y 5% de emulgente o mezclas de sustancias activas en la relación indicada más adelante. De manera correspondiente a la presión natural de infección periódicamente se efectuaba la infección de las hojas por esparcido o mojando con suspensiones acuosas de esporos de *Venturia inaequalis*. Las condiciones climáticas ambientales apoyaban de tal manera el desarrollo de la costra de las hojas que a la hora de la evaluación hacia el final de la temporada prácticamente todas las hojas estaban atacadas por la costra. Se calculó visualmente el ataque en %.

Los valores calculados visualmente para el porcentaje de superficie foliar atacada fueron convertidos en grados de eficacia mediante el cálculo como % del control no tratado. Grado de eficacia 0 es un ataque igual al del control no tratado, grado de eficacia 100 es 0% de ataque. Se calcularon los grados de eficacia esperados para las combinaciones de sustancias activas mediante la fórmula de Colby (Colby, S. R. ("Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations" Weeds, 15,

10 pages



114

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 44 991 A 1

61 Int. Cl. 7:
A 01 N 47/10

21 Aktenzeichen: 101 44 991.7
22 Anmeldetag: 12. 9. 2001
43 Offenlegungstag: 27. 3. 2003

DE 101 44 991 A 1

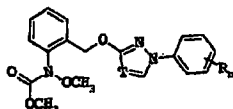
71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Ammermann, Eberhard, Dr., 64646 Heppenheim, DE; Stierl, Reinhard, Dr., 67112 Mutterstadt, DE; Lorenz, Gisela, Dr., 67434 Neustadt, DE; Strathmann, Siegfried, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Stammier, Gerd, Dr., 69221 Dossenheim, DE; Schelberger, Klaus, 67161 Gönnsheim, DE; Birner, Erich, 67317 Altleiningen, DE; Appel, Josef, Dr., 67112 Mutterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

64 Fungizide Mischungen

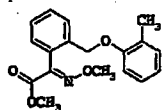
67 Fungizide Mischungen, enthaltend
A) mindestens einen Strobilurin-Wirkstoff, ausgewählt aus
a1) Carbamaten der Formel I,



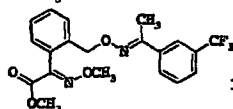
I

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und/oder

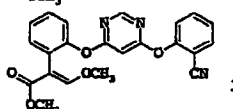
a2) den Phenyllessigsäurederivaten der Formeln IIa bis IIf



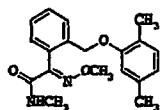
IIa



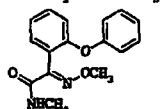
IIc



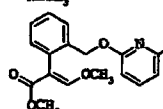
IIe



IIb

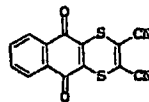


IIId



IIIf

und
B) die Verbindung der Formel III

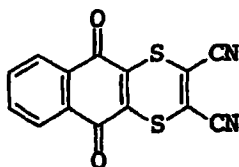


III

in einer synergetisch wirksamen Menge, sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit diesen Mischungen.

DE 101 44 991 A 1

115
H6



III

in einer synergistisch wirksamen Menge.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und/oder IIa-f und III und die Verwendung der Verbindungen I und/oder IIa-f und III zur Herstellung derartiger Mischungen.

[0003] Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01256 und 96/01258).

[0004] Die Verbindungen der Formeln IIa-f, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (EP-A 253 213, EP-A 278 595, EP-A 382 375, EP-A 398 692 und EP-A 460 575).

[0005] Die Verbindung der Formel III (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der GB-A 857 383 beschrieben.

[0006] Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

[0007] Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und/oder IIa-f und III oder bei Anwendung der Verbindungen I und/oder IIa-f und III nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

[0008] Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

Tabelle 1

	Nr.	T	R _n
5	I.1	N	2-F
	I.2	N	3-F
	I.3	N	4-F
10	I.4	N	2-Cl
	I.5	N	3-Cl
	I.6	N	4-Cl
15	I.7	N	2-Br
	I.8	N	3-Br
	I.9	N	4-Br
20	I.10	N	2-CH ₃
	I.11	N	3-CH ₃
	I.12	N	4-CH ₃
25	I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
	I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
30	I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
	I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
	I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
35	I.19	N	2-CF ₃
	I.20	N	3-CF ₃
	I.21	N	4-CF ₃
40	I.22	N	2,4-F ₂
	I.23	N	2,4-Cl ₂
	I.24	N	3,4-Cl ₂
45	I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
	I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
	I.27	CH	2-F
	I.28	CH	3-F
50	I.29	CH	4-F
	I.30	CH	2-Cl
	I.31	CH	3-Cl

55

60

65

118
H8

Nr.	T	R _n
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

[0009] Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und I.38. Insbesondere bevorzugt werden Mischungen, die die Verbindung I.32 enthalten. In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen ist die Verbindung der Formel IIa bevorzugt. 40

[0010] Die Verbindungen der Formel IIa-f können in Bezug auf die C=CH- oder C=N-Doppelbindungen in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das Z-Isomer Anwendung, wobei das Z-Isomere besonders bevorzugt ist. 45

[0011] Die C=N-Doppelbindung der Oximethergruppierung in der Seitenkette der Verbindung IIc kann als reines E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemisch vorliegen. Die Verbindungen IIa-f können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden.

[0012] Die Verbindungen I und IIa-f sind wegen ihres basischen Charakters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden. 50

[0013] Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salpetersäure.

[0014] Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocysansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z. B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht. 55

[0015] Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. 60

[0016] Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und/oder IIa-f und III ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder 65

Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

- [0017] Die Mischungen der Verbindungen I und/oder IIa-f und III bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und/oder IIa-f und III zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z. T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

[0018] Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z. B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

- [0019] Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

[0020] Sie sind außerdem im Materialschutz (z. B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Pacilomyces variotii.

- [0021] Die Verbindungen I und/oder IIa-f und III können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

[0022] Die Verbindungen I und/oder IIa-f und III werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5 (I und/oder IIa-f: III) angewandt.

- [0023] Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I und/oder IIa-f bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.

[0024] Die Aufwandmengen für die Verbindung III liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

- [0025] Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 100 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 50 g/kg, insbesondere 0,01 bis 10 g/kg verwendet.

[0026] Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und/oder IIa-f oder der Mischungen aus den Verbindungen I und/oder IIa-f und III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- [0027] Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und/oder IIa-f und III können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

[0028] Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- [0029] Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryl- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

- [0030] Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und/oder IIa-f und III oder der Mischung aus den Verbindungen I und/oder IIa-f und III mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

[0031] Granulate (z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- [0032] Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- [0033] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und/oder IIa-f und III bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und/oder IIa-f und III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

[0034] Die Verbindungen I und/oder IIa-f und III bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materia-

120
720

lien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und/oder IIa-f und III bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

[0035] Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:
Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

[0036] Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

[0037] Colby Formel:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

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

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

z der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs C in der Konzentration c

[0038] Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

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

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

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

[0039] Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen Apfelschorf (*Venturia inaequalis* an Apfelbäumen)

[0040] Die Blätter von Freiland-Apfelbäumen der Sorte "Golden Delicious" wurden im Laufe einer Sommersaison achtmal im Abstand von 10 bis 16 Tagen mit einer wässrigen Suspension, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10% Wirkstoff, 85% Cyclohexanon und 5% Emulgiermittel oder Mischungen von Wirkstoffen in dem unten angegebenen Verhältnis angesetzt wurde, bis zur Blattbenetzung besprüht. Entsprechend dem natürlichen Infektionsdruck erfolgte periodisch die Infektion der Blätter durch Zuflug oder durch Benetzung mit wässriger Sporenaufschwemmungen von *Venturia inaequalis*. Die Umweltklimabedingungen unterstützten die Entwicklung der Blattschorfes so stark, dass zum Zeitpunkt der Auswertung gegen Ende der Saison praktisch alle Blätter mit Schorf befallen waren. Der Befall wurde visuell in % ermittelt.

[0041] Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet, Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0% Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. ("Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20-22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 2

Vergleichsversuche

Bsp.	Wirkstoffkonz. in der Spritzbrühe in g Aktivsubstanz/ha	Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1V	100 g/ha	Verbindung I. 32 aus Tab. 1	85
2V	100 g/ha	Verbindung IIa	66
3V	188 g/ha 375 g/ha	Verbindung III	16 33
4V	(100% Befall)	Kontrolle unbehandelt	0

125
125



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 44 991.7

Anmeldetag: 12. September 2001

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Fungizide Mischungen

IPC: A 01 N 47/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Oktober 2002
Deutsches Patent- und Markenamt

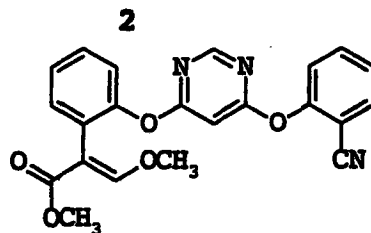
Der Präsident

Im Auftrag

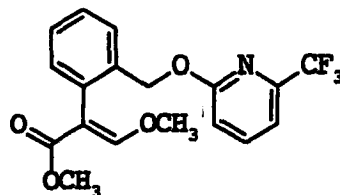
Faust



128
128



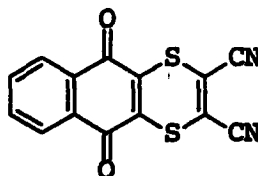
IIe ..



IIIf

and

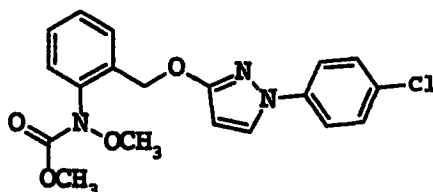
B) the compound of the formula III



III

in a synergistically effective amount.

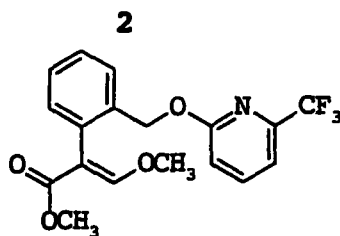
2. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, comprising the compound I.32.



I.32

3. A fungicidal mixture as claimed in claim 1, comprising the compound of the formula IIa.
4. A method for controlling harmful fungi, which comprises treating the harmful fungi, their habitat, or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them with a compound of the formula I and/or IIa-f as set forth in claim 1 and the compound of the formula III as set forth in claim 1.
5. A method as claimed in claim 3 [sic], which comprises treating the harmful fungi, their habitat or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from them with from 5 to 500 g/ha of at least one compound I and/or IIa-f as set forth in claim 1.
6. A process as claimed in claim 3 [sic], which comprises treating the harmful fungi, their habitat, or the plants, seeds, soils, areas, materials or spaces to be kept free from

131
131



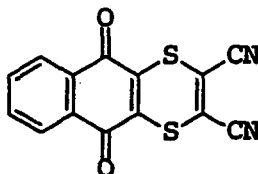
IIIf ..

5

and

B) the compound of the formula III

10



III

in a synergistically effective amount.

15

Moreover, the invention relates to methods for controlling harmful fungi using mixtures of the compounds I and/or IIa-f and III and the use of the compounds I and/or IIa-f and III for preparing such mixtures.

20

The compounds of the formula I, their preparation and their action against harmful fungi are known from the literature (WO-A 96/01256 and 96/01258).

25 The compounds of the formulae IIa-f, their preparation and their action against harmful fungi are known from the literature (EP-A 253 213, EP-A 278 595, EP-A 382 375, EP-A 398 692 and EP-A 460 575).

30 The compound of the formula III (common name: dithianon) and processes for its preparation are described in GB-A 857 383.

It is an object of the present invention to provide mixtures which have improved activity against harmful fungi combined with
35 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.

We have found that this object is achieved by the mixtures
40 defined at the outset. Moreover, we have found that applying the compounds I and/or IIa-f and III simultaneously, i.e. together or separately, or applying the compounds I and/or IIa-f and III in succession provides better control of harmful fungi than is possible with the individual compounds alone.

45

The formula I represents in particular carbamates in which the combination of the substituents corresponds to one row of the following table:

5 Table 1:

	No.	T	R _n
	I.1	N	2-F
	I.2	N	3-F
10	I.3	N	4-F
	I.4	N	2-Cl
	I.5	N	3-Cl
	I.6	N	4-Cl
15	I.7	N	2-Br
	I.8	N	3-Br
	I.9	N	4-Br
	I.10	N	2-CH ₃
20	I.11	N	3-CH ₃
	I.12	N	4-CH ₃
	I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
	I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
25	I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
	I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
	I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
	I.19	N	2-CF ₃
30	I.20	N	3-CF ₃
	I.21	N	4-CF ₃
	I.22	N	2,4-F ₂
	I.23	N	2,4-Cl ₂
35	I.24	N	3,4-Cl ₂
	I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
	I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
	I.27	CH	2-F
	I.28	CH	3-F
40	I.29	CH	4-F
	I.30	CH	2-Cl
	I.31	CH	3-Cl
	I.32	CH	4-Cl
45	I.33	CH	2-Br
	I.34	CH	3-Br

No.	T	R _n
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

25 Particular preference is given to the compounds I.12, I.23, I.32 and I.38. Particular preference is given to mixtures which comprise the compound I.32. In another embodiment of the mixtures according to the invention, preference is given to the compound of the formula IIa.

30 In relation to the C=CH or C=N double bonds, the compounds of the formulae IIa-f can be present in the E or the Z configuration (in relation to the carboxylic acid function). Accordingly, they can be used in the mixture according to the invention either as pure E or Z isomers or as E/Z isomer mixtures. The E/Z isomer mixture
35 or the Z isomer is preferably used, the Z isomer being particularly preferred.

The C=N double bond of the oxime ether group in the side chain of the compound IIc can exist as pure E or Z isomers or as an E/Z isomer mixture. The compounds IIa-f can be used in the mixtures according to the invention either as isomer mixtures or as pure isomers.

45

Owing to their basic character, the compounds I, and IIa-f are capable of forming salts or adducts with inorganic or organic acids or with metal ions.

- 5 Examples of inorganic acids are hydrohalic acids such as hydrofluoric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid and hydriodic acid, carbonic acid, sulfuric acid, phosphoric acid and nitric acid.
- 10 Suitable organic acids are, for example, formic acid and alkanolic acids, such as acetic acid, trifluoroacetic acid, trichloroacetic acid and propionic acid, and also glycolic acid, thiocyanic acid, lactic acid, succinic acid, citric acid, benzoic acid, cinnamic acid, oxalic acid, alkylsulfonic acids (sulfonic acids having
- 15 straight-chain or branched alkyl radicals with 1 to 20 carbon atoms), arylsulfonic acids or aryldisulfonic acids (aromatic radicals, such as phenyl and naphthyl, which carry one or two sulfo groups), alkylphosphonic acids (phosphonic acids having straight-chain or branched alkyl radicals with 1 to 20 carbon
- 20 atoms), arylphosphonic acids or aryldiphosphonic acids (aromatic radicals, such as phenyl and naphthyl, which carry one or two phosphoric acid radicals), it being possible for the alkyl or aryl radicals to carry further substituents, eg. p-toluenesulfonic acid, salicylic acid, p-aminosalicylic acid,
- 25 2-phenoxybenzoic acid, 2-acetoxybenzoic acid, etc.

- Suitable metal ions are, in particular, the ions of the elements of the second main group, in particular calcium and magnesium, of the third and fourth main group, in particular aluminum, tin and
- 30 lead, and of the first to eighth subgroup, in particular chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc, and others. Particular preference is given to the metal ions of the elements of the subgroups of the fourth period. The metals can be present in the various valencies which they can assume.
- 35

- When preparing the mixtures, it is preferred to employ the pure active compounds I and/or IIa-f and III, with which further active compounds against harmful fungi or other pests, such as insects, arachnids or nematodes, or else herbicidal or
- 40 growth-regulating active compounds or fertilizers can be admixed as required.

- The mixtures of the compounds I and/or IIa-f and III, or the simultaneous, joint or separate use of the compounds I and/or
- 45 IIa-f and III, have outstanding action against a wide range of phytopathogenic fungi, in particular from the classes of the Ascomycetes, Deuteromycetes, Phycomycetes and Basidiomycetes.

Some of them act systemically and are therefore also suitable for use as foliar and soil-acting fungicides.

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

10

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

15 grapevines, *Puccinia* species in cereals, *Rhizoctonia* species in cotton, rice and lawns, *Ustilago* species in cereals and sugar cane, *Venturia inaequalis* (scab) in apples, *Helminthosporium* species in cereals, *Septoria nodorum* in wheat, *Botrytis cinerea* (gray mold) in strawberries, vegetables, ornamentals and

20 grapevines, *Cercospora arachidicola* in groundnuts, *Pseudocercospora herpotrichoides* in wheat and barley, *Pyricularia oryzae* in rice, *Phytophthora infestans* in potatoes and tomatoes, *Pseudoperonospora* species in cucurbits and hops, *Plasmopara viticola* in grapevines, *Alternaria* species in

25 vegetables and fruit and *Fusarium* and *Verticillium* species.

Furthermore, they can be used in the protection of materials (e.g. in the protection of wood), for example against *Paecilomyces variotii*.

30

The compounds I and/or IIa-f and III can be applied simultaneously, either together or separately, or in succession, the sequence, in the case of separate application, generally not having any effect on the control results.

35

The compounds I and/or IIa-f and III are usually applied in a weight ratio of from 1:0.1 to 1:100, preferably from 1:1 to 1:10, in particular from 1:1 to 1:5 (I and/or IIa-f : III).

40 Depending on the nature of the desired effect, the application rates of the mixtures according to the invention are, for the compounds I and/or IIa-f from 5 to 500 g/ha, preferably from 50 to 500 g/ha, in particular from 50 to 200 g/ha.

45

Correspondingly, the application rates of the compound III are usually from 5 to 2000 g/ha, preferably from 10 to 1000 g/ha, in particular from 50 to 750 kg/ha [sic].

- 5 For seed treatment, the application rates of the mixture are generally from 0.001 to 100 g/kg of seed, preferably 0.01 to 50 g/kg, in particular 0.01 to 10 g/kg.

If phytopathogenic harmful fungi are to be controlled, the
10 separate or joint application of the compounds I and/or IIa-f [lacuna] or of the mixtures of the compounds I and/or IIa-f and III is effected by spraying or dusting the seeds, the plants or the soils before or after sowing, or before or after plant emergence.

- 15 The fungicidal synergistic mixtures according to the invention, or the compounds I and/or IIa-f and 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
20 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 a distribution as
25 possible of the mixture according to the invention.

The formulations are prepared in a manner known per se, eg. by adding solvents and/or carriers. It is usual to admix inert additives, such as emulsifiers or dispersants, with the
30 formulations.

- Suitable surfactants are the alkali metal salts, alkaline earth metal salts and ammonium salts of aromatic sulfonic acids, eg. ligno-, phenol-, naphthalene- and dibutyl-naphthalenesulfonic
35 acids, 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
40 naphthalenesulfonic acids with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenol ether, ethoxylated isooctyl, octyl or nonylphenol, alkylphenol polyglycol ethers, tributylphenyl polyglycol ethers, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated
45 castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene

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

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

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

Fillers or solid carriers are, for example, mineral earths, such as silica gel, silicic acids, silicates, talc, kaolin, limestone,
15 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
20 and nutshell meal, cellulose powders or other solid carriers.

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

The compounds I and/or IIa-f and III, the mixtures or the
30 corresponding formulations are applied by treating the harmful fungi, 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 and/or IIa-f and III in the case of separate applications. Application can be effected before or
35 after infection by the harmful fungi.

The fungicidal activity of the compound and of the mixtures can be demonstrated by the following experiments:

40 The active compounds are prepared separately or together as a 10% strength emulsion in a mixture of 70% by weight of cyclohexanone, 20% by weight of Nekanil® LN (Lutensol® AP6, wetting agent having emulsifying and dispersing action based on ethoxylated alkyl phenols) and 10% by weight of Emulphor® EL (Emulan® EL, emulsifier
45 based on ethoxylated fatty alcohols) and diluted with water to the desired concentration.

Evaluation is carried out by determining the infected leaf areas in percent. These percentages are converted into efficacies. The expected efficacies of the active compound mixtures are determined using Colby's formula [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] and compared with the observed efficacies.

Colby's formula:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

10

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

15 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

20

z efficacy, expressed in % of the untreated control, when using active compound C at a concentration of c

The efficacy (E) is calculated as follows using Abbot's formula:

25

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

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

30

β corresponds to the fungal infection of the untreated (control) plants in %

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

Use Example 1 - activity against apple scab (*Venturia inaequalis* on apple trees)

40

During a summer season, the leaves of outdoor apple trees of the cultivar "Golden Delicious" were sprayed to runoff point eight times at intervals of 10 to 16 days using an aqueous suspension which had been prepared from a stock solution comprising 10% of active compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier or mixtures of active compounds in the ratios given below. Owing to the natural infection pressure, the leaves were periodically

infected by airborne spores or by wetting with aqueous spore suspensions of *Venturia inaequalis*. The climatic conditions supported the development of the foliar scab to such an extent that at the time of evaluation towards the end of the season virtually all leaves were infected with scab. The infection was determined visually in %.

The values determined visually for the percentage of infected leaf areas were converted into efficacies in % of the untreated control. An efficacy of 0 means the same degree of infection as in the untreated control, an efficacy of 100 means 0% infection. The expected efficacies of the active compound combinations 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 2: Comparative tests

Ex.	Conc. of active compound in the spray liquor in g of active substance/ha	Active compound	Efficacy in % of the untreated control
1C	100 g/ha	Compound I. 32 from Tab. 1	85
2C	100 g/ha	Compound IIa	66
3C	188 g/ha 375 g/ha	Compound III	16 33
4C	(100% infection)	Control untreated	0

Table 3 : Mixtures according to the invention

Ex.	Mixtures according to the invention (conc. in g/ha)	Observed efficacy	Calculated efficacy*
5	100 (I.32) + 188 (III)	93	87
6	100 (IIa) + 188 (III)	91	71
7	100 (IIa) + 375 (III)	90	77

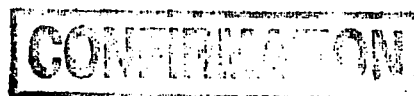
* using Colby's formula

The test results show that in all cases the observed efficacy is higher than the efficacy calculated beforehand using Colby's formula.

End. 1

25 pages

142
142



SOCIEDAD ESTUDIO HARNECKER LTDA.

Germán Harnecker J. (1909-1980)

Eduardo Jarry R.

Jorge Garay M.

Allan Jarry F.

Patente, Marken u. Inventionen

- 4. Aug. 2003

Aug 5

Mr. Matthias Nidenbrück
BASF AG
ZDX Eingangsstelle
D-67056 Ludwigshafen
ALEMANIA

FAX: (49621) 60 48821
+ Confirmation Copy

July 29, 2003

Re.: Chilean Patent Application Exp. 2122/2002 ✓
Your Reference: PF 52893 / N1
Our Reference: 64.501/9

AM

Dear Mr. Nidenbrück,

As requested on your letter of July 25, 2003, attached to the confirmation copy of this fax we are sending a copy of the Specification and Claims as filed.

Kindly confirm receipt of the same.

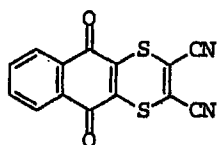
Best regards,

Silvana Muscio

Silvana Muscio
Patent Department
ESTUDIO HARNECKER

Enclosure: Specification and Claims
/msm

Avenida 11 de Septiembre 1480, Piso 14
Teléfono (562) 236 0848 - Fax (562) 235 9653
P.O. Box 160-D / Santiago de Chile



III

145
145

en una cantidad de efecto sinérgico.

Además la invención se refiere a procedimientos para combatir hongos dañinos con mezclas de compuestos I y/o IIa-f y III y el uso de los compuestos I y/o IIa-f y III para preparar tales mezclas.

Los compuestos de fórmula I, su elaboración y su efecto contra hongos dañinos son conocidos de la literatura (WO-A 96/01256 y 96/01258).

La fórmula I especialmente representa carbamatos de los que la combinación de los sustituyentes corresponde a un renglón de la siguiente tabla:

Tabla 1:

Nro.	T	R _n
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br

146
196

I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH ₃
I.11	N	3-CH ₃
I.12	N	4-CH ₃
I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
Nro.	T	R_n
I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I.19	N	2-CF ₃
I.20	N	3-CF ₃
I.21	N	4-CF ₃
I.22	N	2,4-F ₂
I.23	N	2,4-Cl ₂
I.24	N	3,4-Cl ₂
I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl

147
197

I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Los compuestos de fórmulas IIa-f, su preparación y su efecto contra hongos dañinos también son conocidos de la literatura.

La fórmula III especialmente representa compuestos en los que la combinación de las variables X, Y y Z corresponde a

un renglón de la siguiente tabla:

148
199

Tabla 2:

Nro.	X	Y	Z
IIf.1	N	F	Cl
IIf.2	N	F	H
IIf.3	CH	F	H
IIf.4	CH	F	H
IIf.5	N	Cl	Cl
IIf.6	N	Cl	H
IIf.7	CH	Cl	H
IIf.8	CH	Cl	Cl

Los compuestos II especialmente son conocidos de:

Nro.	Nombre común	Literatura
Iia	Kresoxim-methyl	EP-A 253 213
Iib	Dimoxystrobin	EP-A 477 631
Iic	Trifloxystrobin	EP-A 460 575
Iid	Metominostrobin	EP-A 398 692
Iie	Azoxystrobin	EP-A 382 375
IIf.1	Fluoxastrobin	WO-A 97/27189

Son de especial preferencia los compuestos I.12, I.23, I.32 e I.38. Son especialmente preferidas las mezclas que contienen el compuesto I.32 (nombre común: Pyraclostrobin). En otra realización de las mezclas conformes a la invención se

149
149
prefiere el compuesto de fórmula IIa.

El compuesto de fórmula III (nombre común: Dithianon), así como procedimientos para su elaboración, están descritos en la GB-A 857 383.

Con el fin de bajar las cantidades aplicadas y mejorar el espectro de acción de los compuestos conocidos la presente invención se basa en el objetivo de hallar mezclas que con una cantidad total menor de sustancias activas aplicadas manifiesten un efecto mejorado contra hongos dañinos (mezclas sinérgicas).

Por lo tanto se hallaron las mezclas definidas al principio de la descripción. Además se halló que aplicando simultáneamente los compuestos I y/o IIa-f y III en conjunto o separados o aplicando los compuestos I y/o IIa-f y III en secuencia se pueden combatir mejor los hongos dañinos que con los compuestos individuales solos.

Los compuestos de fórmulas IIa-f en cuanto a los dobles enlaces C=C- o C=N pueden encontrarse en la configuración E o Z (con respecto a la función de ácido carboxílico). Por lo tanto en la mezcla conforme a la invención pueden utilizarse respectivamente como isómeros E o Z puros, o bien como mezcla de isómeros E/Z. Preferentemente se utilizan la mezcla de isómeros E/Z o el isómero Z, siendo el isómero Z de especial preferencia.

El doble enlace C=N del grupo éter de oxima en la cadena lateral del compuesto IIc puede encontrarse como isómero

150
puro E o Z o como mezcla de isómeros E/Z. Los compuestos IIa-f pueden utilizarse tanto como mezclas de isómeros, como también en forma de isómeros puros en las mezclas conformes a la invención.

Los compuestos I y IIa-f por su carácter básico son capaces de formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos.

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

Como ácidos orgánicos entran en consideración, por ejemplo, ácido fórmico y ácidos alcanóicos como ácido acético, ácido trifluoracético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, como también ácido glicólico, ácido tiociánico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con restos alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos, o arildisulfónicos (restos aromáticos como fenilo o naftilo, que portan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos con restos alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (restos aromáticos como fenilo o naftilo que portan uno o dos restos de ácido fosfórico), donde los restos alquilo o, en su caso, arilo pueden portar otros sustituyentes, por ejemplo,

151
131

ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

Como iones metálicos especialmente entran en consideración los iones de los elementos del segundo grupo principal, especialmente calcio y magnesio, del tercero y del cuarto grupo principales, especialmente aluminio, estaño y plomo, como también del primero al octavo grupos secundarios, especialmente cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y otros. Son de especial preferencia los iones metálicos de los elementos de los grupos secundarios del cuarto período. Los metales aquí pueden estar en las diferentes valencias que les corresponden.

Preferentemente en la preparación se agregan las sustancias activas I y/o IIa-f y III puras, pudiéndoseles agregar según la necesidad, otras sustancias activas contra hongos dañinos u otros agentes dañinos, como insectos, arácnidos o nematodos o también sustancias activas herbicidas o reguladoras del crecimiento o abonos.

Las mezclas de los compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, la aplicación simultánea en conjunto o separada de los compuestos I y/o IIa-f y III se destacan por un excelente efecto contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, especialmente de las clases de los Ascomicetes, Deuteromicetes, Ficomicetes y Basidiomicetes. En parte son de efecto sistémico y por ello también se pueden utilizar como fungicidas foliares y del suelo.

152
152

Tienen especial importancia para combatir una gran cantidad de hongos en diversas plantas de cultivo, como algodón, hortalizas (por ejemplo, pepinos, porotos y cucurbitáceas), cebada, pasto, avena, café, maíz, plantas frutales, arroz, centeno, soja, vid, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar y una gran cantidad de semillas.

Especialmente son aptas para combatir los siguientes hongos fitopatógenos: *Erysiphe graminis* (mildió genuino) en cereales, *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en vid, especies de *Puccinia* en cereales, especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped, especies de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* (costra) en manzanas, especies de *Helminthosporium* en cereales, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinerea* (moho gris) en frutillas, hortalizas, plantas ornamentales y vid, *Cercospora arachidicola* en maní, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Phytophthora infestans* en papas y tomates, especies de *Pseudoperonospora* en cucurbitáceas y lúpulo, *Plasmopara viticola* en vid, especies de *Alternaria* en hortalizas y frutas, así como especies de *Fusarium* y *Verticillium*.

Además se pueden utilizar en la protección de materiales (por ejemplo, protección de madera), por ejemplo, contra *Paecilomyces variotii*.

Los compuestos I y/o IIa-f y III se pueden aplicar simultáneamente en conjunto o en forma separada o en secuencia,

no teniendo influencia sobre el éxito del tratamiento en general el orden en que se apliquen cuando se aplican por separado.

Los compuestos I y/o IIa-f y III usualmente se utilizan en una relación ponderal 10:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:20, especialmente de 1:1 a 1:10 (I y/o IIa-f : III).

Las cantidades a aplicar de las mezclas conformes a la invención según el tipo del efecto deseado para los compuestos I y/o IIa-f se encuentran entre 5 g/ha y 500 g/ha, preferentemente entre 50 y 500 g/ha, especialmente entre 50 y 200 g/ha.

Las cantidades a aplicar del compuesto III en forma correspondiente se encuentran generalmente entre 5 y 2000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1000 g/ha, especialmente entre 50 y 750 g/ha.

En el tratamiento de las semillas generalmente se utilizan cantidades de mezcla de 0,001 a 100 g/Kg de semillas, preferentemente de 0,01 a 50 g/Kg, especialmente de 0,01 a 10 g/Kg.

Si se tienen que combatir hongos fitopatógenos se efectúa la aplicación por separado o en conjunto de los compuestos I y/o IIa-f ó de las mezclas de los compuestos I y/o IIa-f y III mediante aspersion o pulverización de las semillas, las plantas o de los suelos antes o después de la siembra de las plantas o antes o después de la germinación de las plantas.

Las mezclas fungicidas sinérgicas conformes a la invención o, en su caso, los compuestos I y/o IIa-f y III, por

ejemplo, se pueden preparar en forma de soluciones directamente asperjables, polvos y suspensiones o en forma de suspensiones acuosas, oleosas u otras de alto porcentaje, dispersiones, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, agentes pulverizables, agentes esparcibles o granulados y aplicarse por aspersión, nebulización, pulverización, esparcimiento o regado. La forma de aplicación depende del fin del uso; en todos los casos deberá garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible de la mezcla conforme a la invención.

Se preparan las formulaciones de manera en sí conocida, por ejemplo, por agregado de solventes y/o sustancias de soporte. A las formulaciones usualmente se les agregan sustancias adicionales inertes, como emulgentes o dispersantes.

Como surfactantes entran en consideración sales de metales alcalinos y alcalino-térreos y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, ácido lignin-, fenol-, naftaleno- y dibutilnaftaleno-sulfónico, así como de ácidos grasos, alquil y alquilarilsulfonatos, alquil-, laurileter-sulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, como también sales de hexa-, hepta- y octa-decanoles sulfatados o éteres glicólicos de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o, en sus caso, de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, éter octilfenólico de polioxietileno, isooctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, éter poliglicólico de alquilfenol o tributilfenilo, alcoholes alquilaril-polieté-

155
135

rereos, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso-
óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éter polioxieti-
len-alquílico o polioxipropileno, acetato de éter poliglicólico
de alcohol laurílico, éster de sorbitol, lejías residuales de
ligninsulfito o metilcelulosa.

Se pueden preparar polvos, agentes esparcibles o pul-
verizables mezclando o moliendo en conjunto los compuestos I
y/o IIa-f y III o la mezcla de los compuestos I y/o IIa-f y III
con una sustancia de soporte sólida.

Los granulados (por ejemplo, granulados de recubri-
miento, de impregnación o granulados homogéneos) se preparan
usualmente ligando la sustancia activa o las sustancias activas
con una sustancia de soporte sólida.

Como sustancias de relleno o, en su caso, sustancias
de soporte sólidas sirven, por ejemplo, tierras minerales, como
silicagel, ácidos silícicos, silicatos, talco, kaolín, piedra
caliza, cal, tiza, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de
diatomeas, sulfato de calcio o de magnesio, óxido de magnesio,
sustancias sintéticas molidas, como también abonos, como sulfa-
to de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y
productos vegetales, como harina de cereales, harina de corteza
de árboles, aserrín y harina de cáscara de nuez, polvo de celu-
losa u otras sustancias de soporte sólidas.

Las formulaciones contienen generalmente de 0,1 a 95%
en peso, preferentemente de 0,5 a 90% en peso de uno de los
compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, de la mezcla de los

compuestos I y/o IIa-f y III. Las sustancias activas aquí se utilizan en una pureza de 90% a 100%, preferentemente de 95% a 100% (según espectro de NMR o de HPLC).

Se utilizan los compuestos I y/o IIa-f y III o, en su caso, las mezclas o las formulaciones correspondientes tratando los hongos dañinos, las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a mantener exentos de los hongos, con una cantidad de efecto fungicida de la mezcla o, en su caso, de los compuestos I y/o IIa-f y III en el caso de una aplicación separada. Se puede efectuar la aplicación antes o después de la infestación por los hongos.

Se puede demostrar el efecto fungicida del compuesto y de las mezclas mediante los siguientes ensayos:

Se preparan las sustancias activas en forma separada o en conjunto en forma de emulsión al 10% en una mezcla de 70% en peso de ciclohexanona, 20% en peso de Nekanil® LN (Lutensol® AP6, humectante con efecto emulgente y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) y 10% en peso de Emulphor® EL (Emulan® EL, emulgente a base de alcoholes grasos etoxilados) y se diluyen con agua de manera correspondiente a la concentración deseada.

Se efectúa la evaluación determinando las superficies atacadas en por ciento. Se pasan estos porcentajes a grados de eficacia mediante el cálculo. Los grados de eficacia esperados de las mezclas de sustancias activas se calculan mediante la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] y se

comparan con los grados de eficacia observados.

Fórmula de Colby:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

E grado de eficacia a esperar, expresado en % del control no tratado, utilizando la mezcla de las sustancias activas A y B en las concentraciones a y b

x el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado al utilizar la sustancia activa A en la concentración a y el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado al utilizar la sustancia activa B en la concentración b

Se calcula el grado de eficacia (W) según la fórmula de Abbot de la siguiente manera:

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

α corresponde al ataque por los hongos de las plantas tratadas en % y

β corresponde al ataque por los hongos de las plantas no tratadas (control) en %

En el caso de un grado de eficacia de 0 el ataque por los hongos a las plantas tratadas equivale al de las plantas control no tratadas; en el caso de un grado de eficacia de 100 las plantas tratadas no presentan ataque alguno.

de Ejemplo aplicación 1 - Eficacia contra la costra de la manzana (*Venturia inaequalis* en manzanos)

Las hojas de manzanos del tipo "Golden Delicious" que

157

158
158

crecían en un campo en el transcurso de una temporada estival se asperjaron hasta mojar las hojas, ocho veces cada 10 a 16 días con una suspensión acuosa preparada a partir de una solución madre que consistía en 10% de sustancia activa, 85% de ciclohexanona y 5% de emulgente o mezclas de sustancias activas en la relación indicada más adelante. De manera correspondiente a la presión natural de infección periódicamente se efectuaba la infección de las hojas por esparcido o mojando con suspensiones acuosas de esporos de *Venturia inaequalis*. Las condiciones climáticas ambientales apoyaban de tal manera el desarrollo de la costra de las hojas que a la hora de la evaluación hacia el final de la temporada prácticamente todas las hojas estaban atacadas por la costra. Se calculó visualmente el ataque en %.

Los valores calculados visualmente para el porcentaje de superficie foliar atacada fueron convertidos en grados de eficacia mediante el cálculo como % del control no tratado. Grado de eficacia 0 es un ataque igual al del control no tratado, grado de eficacia 100 es 0% de ataque. Se calcularon los grados de eficacia esperados para las combinaciones de sustancias activas mediante la fórmula de Colby (Colby, S. R. ("Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations" Weeds, 15, págs. 20-22, 1967) y se compararon con los grados de eficacia observados.

159
139

Tabla 3: Ensayos comparativos

Ejem- plo	Concentración en el líquido para asperjar en g de sustancia acti- va/ha	Sustancia activa	Grado de eficacia en % del con- trol sin tratar
1V	100 g/ha	Compuesto I.32 de la tabla 1	85
2V	100 g/ha	Compuesto IIa	66
3V	188 g/ha 375 g/ha	Compuesto III	16 33
4V	(100% de ata- que)	Control sin tratar	0

Tabla 4: Mezclas conformes a la invención

Ejem- plo	Mezclas conformes a la invención (concentra- ción en g/ha)	Grado de efi- cacia observa- do	Grado de eficacia calculado*
5	100 (I.32) + 188 (III)	93	87
6	100 (IIa) + 188 (III)	91	71
7	100 (IIa) + 375 (III)	90	77

* mediante la fórmula de Colby

Ejemplo de aplicación 2 - Eficacia contra peronospora
de la vid originada por Plasmopara viticola

160
160

Se asperjaron las hojas de vid en macetas del tipo "Müller-Thurgau" hasta el goteo con una preparación acuosa de sustancia activa que se preparó a partir de una solución madre que consistía en 10% de sustancia activa, 85% de ciclohexanona y 5% de emulgente. Al día siguiente se inocularon las caras inferiores de las hojas con una suspensión acuosa de zoosporos de *Plasmopara viticola*. Después de esto primeramente se colocaron las plantas de vid durante 48 horas en una cámara saturada de vapor de agua a 24°C y a continuación se colocaron por 5 días en el invernadero a temperaturas de entre 20 y 30°C. Después de este tiempo las plantas fueron colocadas nuevamente durante 16 horas en una cámara húmeda para acelerar la germinación de los portadores de esporangios. Entonces se calculó visualmente el grado del desarrollo del ataque en las caras inferiores de las hojas.

Los valores calculados visualmente para el porcentaje de superficies foliares atacadas fueron convertidos mediante el cálculo en grados de eficacia como % del control no tratado, como se describió anteriormente. Los grados de eficacia a esperar de las combinaciones de sustancias activas fueron calculados mediante la fórmula de Colby y comparados con los grados de eficacia observados.

161
161

Tabla 5: Ensayos comparativos

Ejemplo	Concentración de sustancia activa en el líquido para asperjar en ppm	Sustancia activa	Grado de eficacia en % del control no tratado
8V	4	Compuesto IIc	55
	2		33
	1		22
9V	4	Compuesto IIe	15
	2		25
	1		40
10V	40	Compuesto III	66
	20		44
	10		33
	5		22
11V	(89% de ataque)	Control no tratado	0

Tabla 6: Mezclas conformes a la invención

Ejemplo	Mezclas conformes a la invención (concentración en ppm)	Grado de eficacia observado	Grado de eficacia calculado*
12	4 (IIc) + 40 (III) Mezcla 1:10	94	85
13	2 (IIc) + 20 (III) Mezcla 1:10	89	62

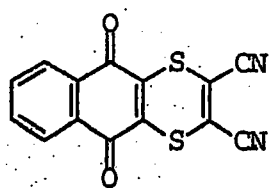
162
162

14	1 (IIc) + 10 (III) Mezcla 1:10	83	47
14	4 (IIc) + 20 (III) Mezcla 1:5	91	75
14	2 (IIc) + 10 (III) Mezcla 1:5	83	55
14	1 (IIc) + 5 (III) Mezcla 1:5	66	39
14	2 (IIc) + 5 (III) Mezcla 1: 2,5	61	47
14	4 (IIc) + 5 (III) Mezcla 1:1,25	89	65
14	2 (IIe) + 20 (III) Mezcla 1:10	94	84
14	1 (IIe) + 10 (III) Mezcla 1:10	83	70
14	1 (IIe) + 5 (III) Mezcla 1:5	78	65

* mediante la fórmula de Colby

Los resultados de los ensayos muestran que el grado de eficacia observado en todos los casos es más alto que el grado de eficacia calculado previamente mediante la fórmula de Colby.

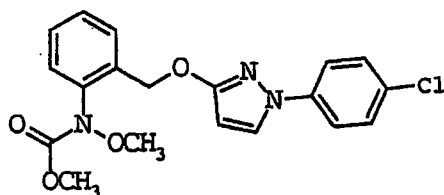
B) el compuesto de fórmula III



III

en una cantidad de efecto sinérgico.

2. Mezclas fungicidas según la reivindicación 1, CARACTERIZADAS porque contienen el compuesto I.32.



I.32

3. Mezclas fungicidas según la reivindicación 1, CARACTERIZADAS porque contienen el compuesto de fórmula IIa.

4. Procedimiento para combatir hongos dañinos, CARACTERIZADO porque se tratan los hongos, su hábitat o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a mantener exentos de los hongos con un compuesto de fórmulas I y/o IIa-f, conformes a la reivindicación 1 y el compuesto de fórmula III conforme a la reivindicación 1.

166
165

5. Procedimiento según la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque se tratan los hongos dañinos, su hábitat o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a mantener exentos de los hongos con 5 a 500 g/ha de por lo menos un compuesto I y/o IIa-f, conformes a la reivindicación 1.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque se tratan los hongos dañinos, su hábitat o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a mantener exentos de los hongos con 5 a 2000 g/ha del compuesto III, conforme a la reivindicación 1.

7. Uso de los compuestos de fórmulas I y/o IIa-f, conformes a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque sirve para preparar una mezcla conforme a la reivindicación 1.

8. Uso del compuesto de fórmula III, conforme a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque sirve para preparar una mezcla conforme a la reivindicación 1.

///

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 39,743
FECHA : MAYO 19 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-022480- -00003-0000

Fecha: 2008-05-28 17:04:59 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 73

CONSIGNACION

ASISTENTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CONVEYER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	1750668	19/05/2008	75,145,000.00

CONCEPTO

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

CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CASA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Colo 003 61-841-024-9