

U.P.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
Division de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-94997

4 EXPEDIENTE No

4 TITULO

MEZCLAS FUNGICIDAS A BASE DE PROTIOCONAZOL

1 CLASIFICACION INTERNACIONAL

1 SOLICITANTE

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

Ludwigshafen, República Federal de Alemania

4 APODERADO

EMILIO FERRERO

C C 438 019 de Usaquén

2 BOGOTA, D C ,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 04094937 00000000 Folios 74
Fecha (ING): 2004-09-23 17:24:12
Trámite: 011 PCT-PATENT 179 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1		SOLICITUD DE	
☒ Patente de Invención ☐ Capítulo I		☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo II	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre BASF AKTIENGESSELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de la República Federal de Alemania Dirección 67056 Ludwigshafen República Federal de Alemania Domicilio Ludwigshafen República Federal de Alemania	IDENTIFICACIÓN C C ☐ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____	
3 REPRESENTANTE APODERADO	Nombre EMILIO FERRERO Dirección Carrera 4ª No 72-35 Teléfono 347 38 11 Fax 217 92 11 E-mail clientes@camyp.com Domicilio Bogotá Colombia	IDENTIFICACIÓN C C ☒ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Numero 438 019 T P 31 929	
4 INVENTOR (ES) (72)	1 Eberhard AMMERMAN Von-Gagem-Str 2 64646 Heppenheim República Federal de Alemania 3 Gisela LORENZ Erlenweg 13 67434 Neustadt República Federal de Alemania 5-Klaus SCHELBERGER Traminerweg 2 67161 Gönheim República Federal de Alemania 7 Thomas CHRISTEN Im Brühl 58 67125 Dannstadt-Schauernheim República Federal de Alemania 2 Reinhard STIERL Jahnstr 8 67251 Freinsheim República Federal de Alemania 4. Siegfried STRATHMANN, Donnersbergstr 9 67117 Limburgerhof República Federal de Alemania 6 V James SPADAFORA 14140 Southwest Freeway Suite 250 Sugar Land Texas 77478 Estados Unidos de América		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No <u>PCT/EP03/01930</u> Fecha <u>26 de febrero de 2003</u> Publicación Internacional No <u>WO 03/073850 A1</u> Fecha <u>12 de septiembre de 2003</u>		
6	Título (54) <u>MEZCLAS FUNGICIDAS A BASE DE PROTIOCONAZOL</u>		
7	Clasificación Internacional (51) <u>A01N 43/653</u>		

8	Prioridad	(33) País de Ongen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	DE	1 de marzo de 2002	102 08 841 1

9	Comprobante de pago No 04 - 74 333	Fecha 20 de septiembre de 2004
---	------------------------------------	--------------------------------

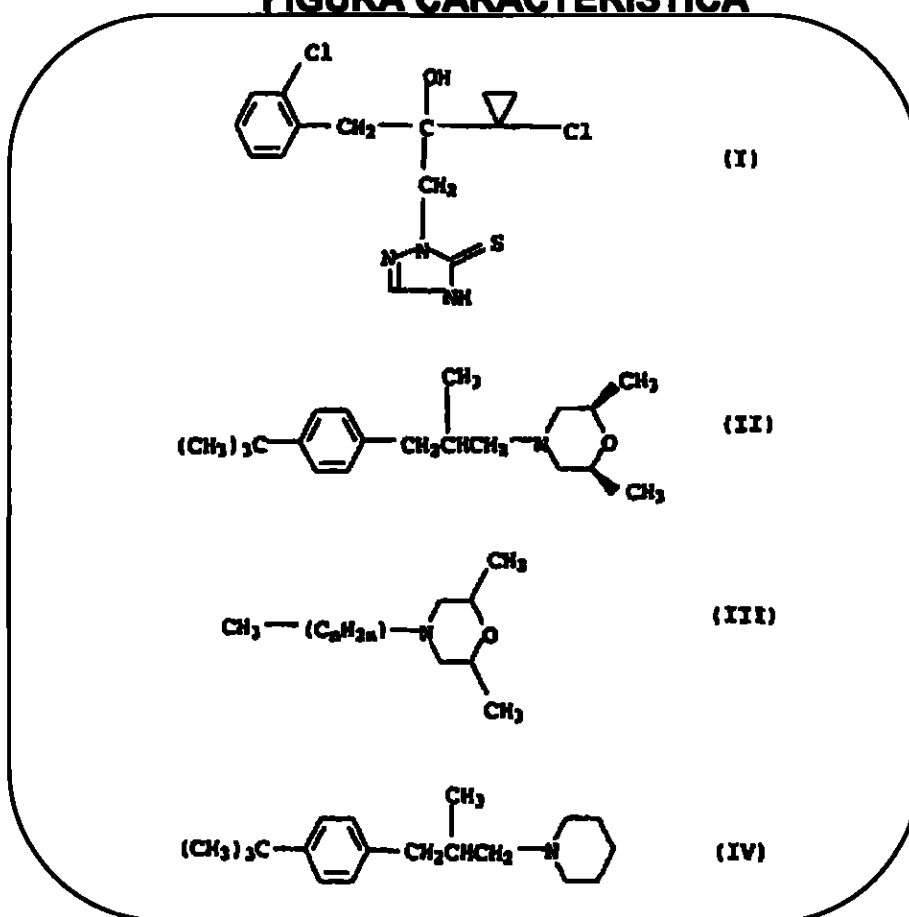
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 422 000 oo
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen descripción reivindicaciones dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen descripción reivindicaciones dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



S

12

Solicito la concesión de la patente

NOMBRE

EMILIO FERRERO

FIRMA



C C 438 019 de Usaquén T P 31 929



MRE/mm-Id-3825

REPRESENTACION Y PODER

Yo-(nosotros) abajo firmado(s)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en ² Ludwigshafen, República
 Federal de Alemania-

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832 GONZALO PERDOMO, tpa. 831 ERNESTO CAVELIER, tpa. 11819 y EMILIO FERRERO, tpa. 31829 domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios el depósito de nombres comerciales y enseñanzas su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contenciosos administrativos relacionados con estos derechos acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistír, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos hechos por agentes oficiales.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma
 ppa Welzel

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen).

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterscheidender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, República Federal de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832 GONZALO PERDOMO, tpa. 831 ERNESTO CAVELIER, tpa. 11819 und EMILIO FERRERO, tpa. 31829 wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste, als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter oder der erste oder der zweite Stellvertreter beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht ausprechen um nicht die Vertretung ausüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten oder Kolumbianischen Konsul im Auslande und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, eines oder anderen ordnungsgemäss werden die Vertretungsmacht und die Befugnisse nur auf Grund der Absicht, dass der Folgende zur Zeit der Ausübung der Vertretungsmacht, oder der Befugnisse den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise. Außerdem und unter diesen Regeln, wir verleihen den genannten Bevollmächtigten, die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n) damit sie uns vertrittenden Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor den mit Verwaltungs-, straflichem Verwaltungs-, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen Registrierung von Waren- Sammel-Defensiv- und Servicezeichen, Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Verträgen b) Die Oppositionsklagen, Annullierung Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterschiedet heute am 17 März 1989

in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift
 ppa Richters



U.-R.Nr 1407/89

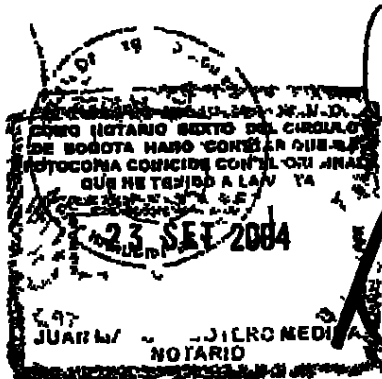
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst.
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren

1. Dr. Günther Welzel, Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter Richters, Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein

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

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

Ludwigshafen am Rhein, den 17 März 1989



Th. Walter
Notario
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. ...

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

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

Frankenthal (Pfalz) den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

Franz Serfas
(Franz Serfas)



Kostenvermerk Gebühr 20 -- DM

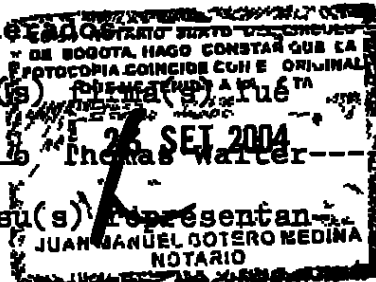


LUZ ARRIAGA DE HERRERA
PROCURADORA GENERAL
CALLE 100 No. 509 M. Medellín

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

C E R T I F I C A

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



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

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

Frankfurt a M 06 APR 1989

Nº-0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Am 405 6 - 405 6 - 405 6 - 405 6



Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

COMO NOTARIO DEL DISTRITO DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE ME FUE PRESENTADO A LA VISTA.

23 SET 2004

JUAN MANUEL GUTIERREZ DÍAZ
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá, 12 de ABR. 1958 No. 85064

HACE CONSTAR

Martha Nino

cuya firma aparece al pie del presente documento, descubierto en esta fecha los funcionarios en calidad de

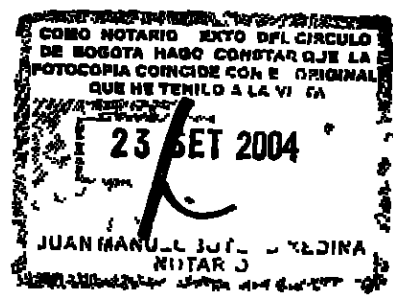
[Signature]

A. CASI 100030 ACUÑA

Generales

NOTA GENERAL

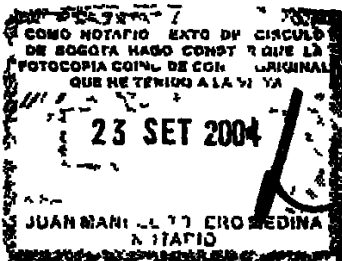
NOTA GENERAL



Die konsularische Legalisierung ist notwendig

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

[Handwritten signature]



2

TRADUCCION OFICIAL NO 2056

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

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

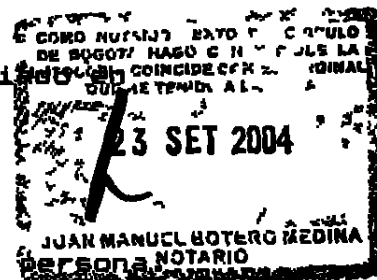
Protocolo notarial No 1407/89

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

1 Dr Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,

2 Dr Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein

A los doctores Welzel y Richters los conozco en



8

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

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr Siegfried Kohler

Fdo : firma ilegible

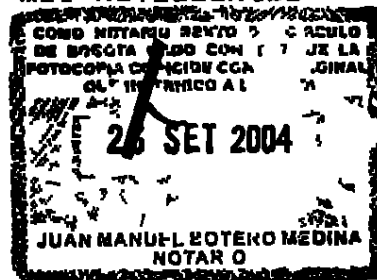
Notario de Ludwigshafen

Th Walter

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

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

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



LUZ ARRIAGA DE HEREDIA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
C. C. No. 599 Montevideo

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn firma ilegible (sello redondo)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

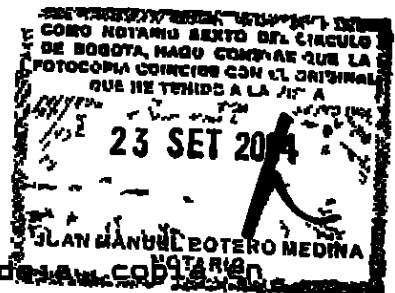
EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No
85061 del 24 de abril de 1989

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se ³³deja copia en

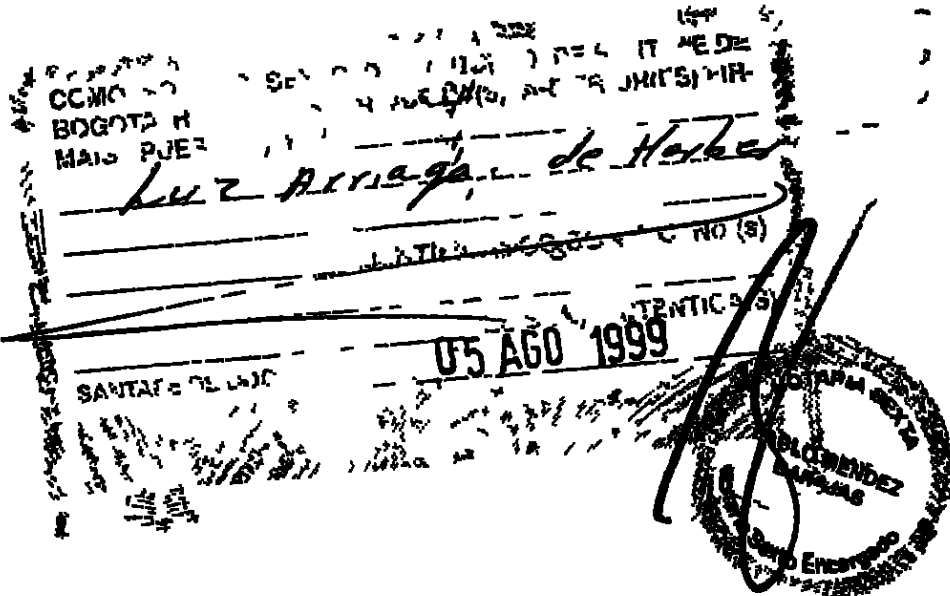
los archivos de estas oficinas para su confrontación

Bogotá, 26 de abril de 1989



LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Reg. c. No 599 (Matrícula)

Luz Arriaga de Herben



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 de Agosto de 1985 No. 890

HACE CONSTAR

Que el señor

LUIZ DE HERRERA

cuya firma aparece al pie del presente

instrumento, desamparaba en ese hecho

de las personas allí indicadas.

COMO NOTARIO SEYDO DEL TITULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE ME TENIDO A LA VISTA

23 SET 2004

LUANIN AGUI BOTERO MEDINA
NOTARIO

División Consular
Escargado

SECRETARIA
DE RELACIONES
EXTERIORES

881051599954

B C C 13

SUCUNSA COPEA A A



DECLARACION Y PAGOS DEL

IMPUESTO D

16 013 01 000045 1

TIMBR NACIONAL

MESES DE 14 P. 57

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:		Código	2 Teléfono
BOGOTA		0,3	2120100
3 Documento de identificación (marque X)		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. o T.I. ☐ C ☐ NIT ☐ A ☒ Y No.	860041367	CAVELIER ABOGADOS	
5 Documento de identificación (marque X)		6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. o T.I. ☐ C ☒ X NIT ☐ A ☐ No.	19'301.629	FORERO ROCHA JAIME	
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la celda 4)		Municipio	Departamento
Cra 4a No 72-35		BOGOTA	CUNDINAMARCA
8 Relación oficial (copie) de documento(s) indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción.		9 Número de documentos generados.	
TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No 2056 DE ABRIL 26 DE 1989		1	
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER			
COLO. 0361-52-218-8			

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DE ASUNTOS CONSULARES
DE RELACIONES EXTERNOES

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
23 SE 2004
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Sanciones	0
3 Impuestos de m...	0
4 TOTAL A PAGAR (sumas de 2 + 3)	750
Efectivo ☒ Cheque ☐ No. ☐	
Código ☐	

1 037

750 00

CON PAGO

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49 No 72 35

BOGOTA 8 COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES CAVELEYES

Señor Jefe de la

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E

S

D

Poderdante BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No 31 929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

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

Señor Jefe

GERMAN CAVELIER

T P A No 832

C C No 2 877 924 de Bogota

Acepto

EMILIO FERRERO

T P A No 31 929

C C No 438 019 de Usaquen

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art 1ro. del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá comparecio el Doctor EMILIO FERRAZ

quien exhibio la cedula de sueldos numero 4399
expedida en VAQUETA y la tarjeta profesional
numero 71 924 del Ministerio de Justicia con
el presente documento dirigido a R.D. HUARAS (Alcalde)
y declaro que la firma que aparece en el es uya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT 1997

Santafé de Bogotá D.C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art 1ro. del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá comparecio el Doctor CARLOS GARCIA

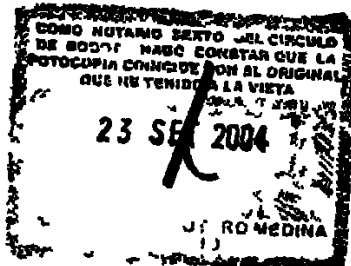
quien exhibio la cedula de ciudadania numero 207724
expedida en 27 y la tarjeta profesional
numero 637 del Ministerio de Justicia con
el presente documento dirigido a DURÁN Nolas Arenas
y declaro que la firma que aparece en el es uya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá D.C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12 September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/073850 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷ A01N 43/653
43/84, 43/40, 43/653 // 43 84, 43/40

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

(21) Internationales Aktenzeichen PCT/EP03/01930

(72) Erfinder und

(22) Internationales Anmeldedatum
26. Februar 2003 (26.02.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) AMMERMAN
Eberhard [DE/DE] Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppen
heim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE] Jahnstr. 8,
67251 Frankheim (DE). LORENZ, Gisel [DE/DE]
Erlenweg 13 67434 Neustadt (DE). STRATHMANN
Siegfried [DE/DE] Donnersbergstr. 9 67117 Lim
burgerhof (DE) SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]
Tramnerweg 2, 67161 Gönheim (DE). SPADAFORA,
V., James [US/US] 14140 Southwest Freeway Suite
250, Sugar Land, TX 77478 (US) CHRISTEN Thomas

(25) Einreichungssprache Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache Deutsch

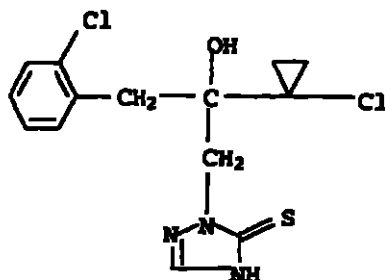
(30) Angaben zur Priorität
102 08 841 I 1 März 2002 (01.03.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON PROTHIOCONAZOLE

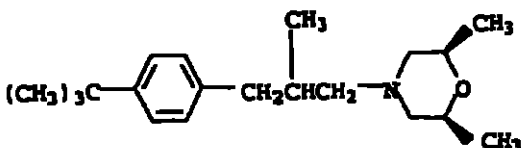
(54) Bezeichnung. FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PROTHIOCONAZOL

53297
030309



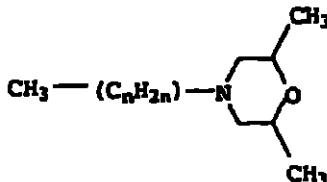
(I)

(57) Abstract The invention relates to a fungicidal mixtures containing (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione (prothioconazoles) of formula I or the salts or adducts thereof and at least one additional fungicide or salts or adducts thereof selected from (2) fenpropimorph of formula II and (3) tridemorph of formula III wherein n = 10, 11 12, (60-70 %) or 13 and (4) fenpropidin of formula IV in a synergistically effective amount.

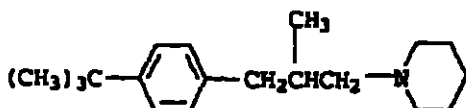


(II)

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischung enthaltend (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl] 2,4-dihydro-1,2,4-triazol 3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte und mindestens ein weiteres Fungizid oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus (2) Fenpropimorph der Formel II und (3) Tridemorph der Formel III n = 10, 11 12 (60-70 %) oder 13 und (4) Fenpropidin der Formel IV in einer synergistisch wirksamen Menge.



(III)



(IV)

Wer

WO 03/073850 A1



[DE/DE] Im Brühl 58, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter BASF AKTIENGESellschaft 67056 Ludwigshafen (DE)

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

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*) ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

— mit internationalem Recherchenbericht

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

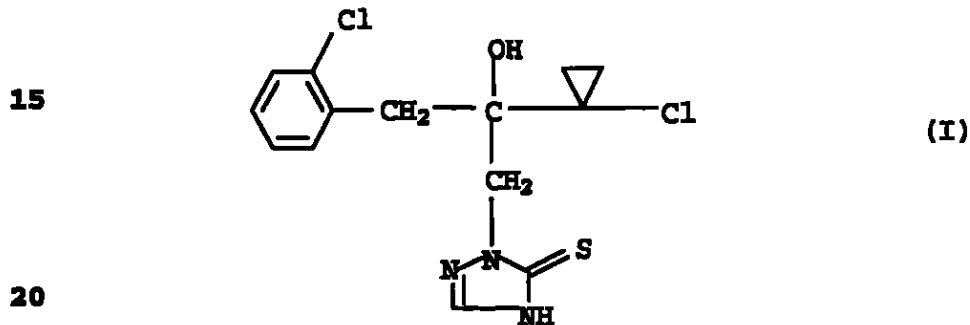
Fungizide Mischungen auf der Basis von Prothioconazol

Beschreibung

5

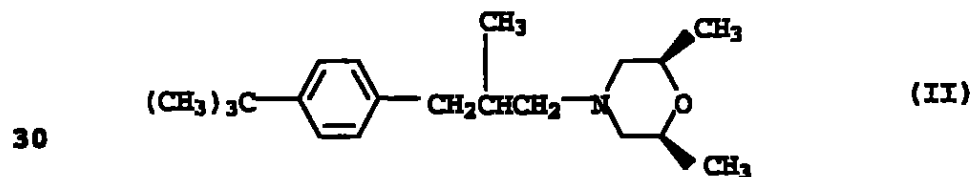
Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen enthaltend

- (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte



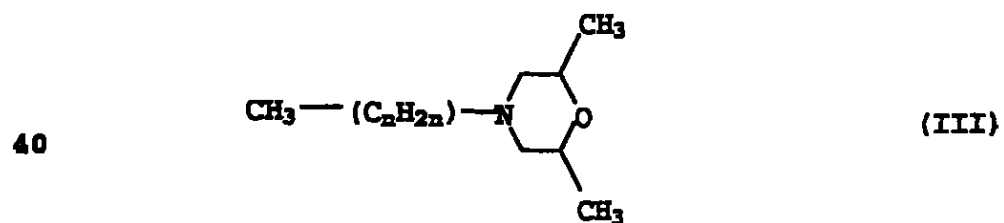
und mindestens ein weiteres Fungizid oder dessen Salze oder Addukte ausgewählt aus

- 25 (2) Fenpropimorph der Formel II



und

- 35 (3) Tridemorph der Formel III

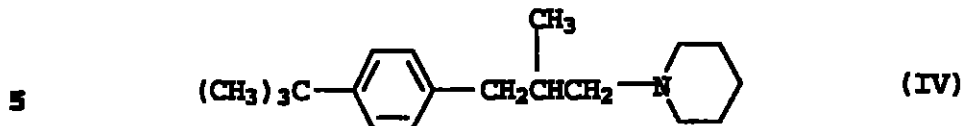


n = 10 11 12 (60 - 70 %) oder 13

45 und

2

(4) Fenpropidin der Formel IV



in einer synergistisch wirksamen Menge

10 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von
Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer
der Verbindungen II III oder IV und die Verwendung der Verbin-
dungen I II III und IV zur Herstellung derartiger Mischungen
sowie Mittel die diese Mischungen enthalten

15

Die Verbindung der Formel I das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-
(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazol) ist bereits aus der WO 96/16048 be-
kannt

20

Aus der WO 98/47367 ist eine Reihe von Wirkstoffkombinationen von
Prothioconazol mit einer Vielzahl anderer fungizider Verbindungen
bekannt

25 Fenpropimorph der Formel II und seine Verwendung als Pflanzen-
schutzmittel ist in der DE-A-2 752 135 beschrieben

Auch Tridemorph der Formel III ist bereits bekannt und in der
DE-A-1 164 152 beschrieben

30

Schließlich ist auch Fenpropidin der Formel IV bekannt und in der
DE-A-2 752 096 beschrieben

35 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesse-
rung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I II III
und IV lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe
zugrunde die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirk-
stoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze aufweisen (syn-
ergistische Mischungen)

40

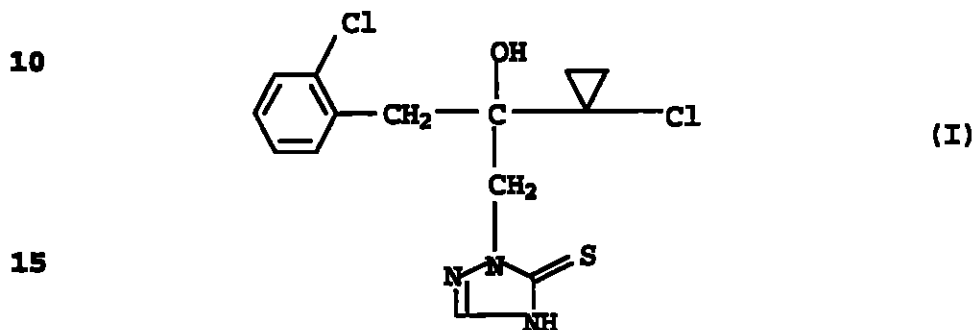
Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung von Prothiocona-
zol mit mindestens einem weiteren Fungizid gefunden. Es wurde au-
ßerdem gefunden daß sich bei gleichzeitiger und zwar gemeinsa-
mer oder getrennter Anwendung der Verbindung I mit mindestens ei-
45 ner weiteren Verbindung II III oder IV oder bei Anwendung der
Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II III oder

14

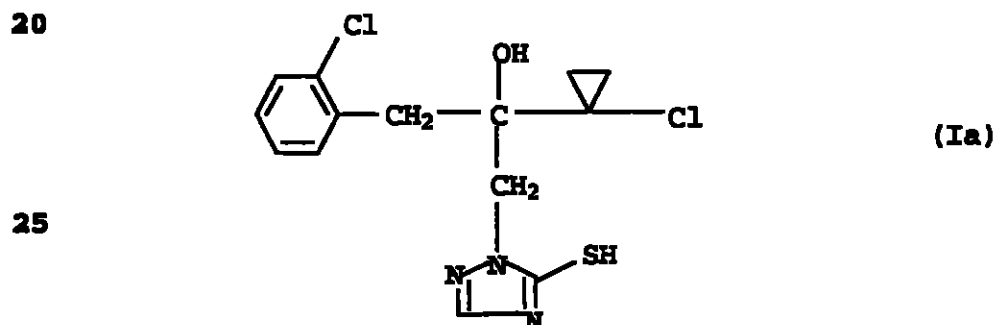
3

IV nacheinander Schädipilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen allein

Das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion der Formel I ist aus der WO 96-16 048 bekannt. Die Verbindung kann in der "Thiono"-Form der Formel

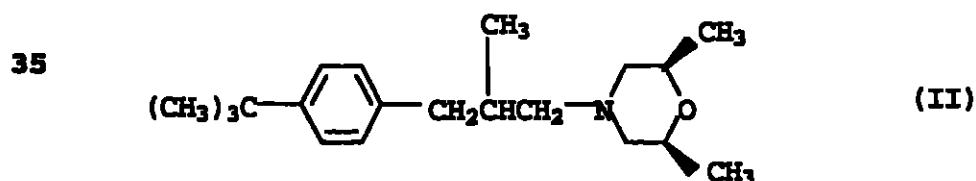


oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel



vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Das Fenpropiomorph der Formel II

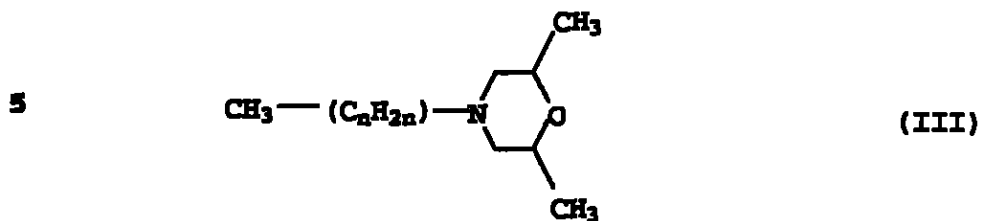


ist aus der DE-A-2 752 135 bekannt.

45

4

Das Tridemorph der Formel III



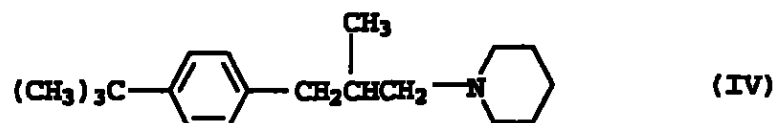
$n = 10 \quad 11 \quad 12 \quad (60 - 70 \%) \text{ oder } 13$

10

ist in der DE-A-1 164 125 beschrieben

Das Fenpropidin der Formel IV

15



20 ist aus der DE-A-2 752 096 bekannt

Die Verbindungen I bis VI sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff Chlorwasserstoff Bromwasserstoff und Jodwasserstoff Schwefelsäure Phosphorsäure und Salpetersäure

30

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure Trichloroessigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure Thiocyan-säure 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-Aminosali- zylsäure 2-Phenoxybenzoesäure 2-Acetoxybenzoesäure etc

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
5 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. Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazole mit Fenpropimorph

10

Weiterhin bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Tridemorph

Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Fenpropidin
15

Bevorzugt sind auch Dreiermischungen von Prothioconazol mit zwei der obengenannten Fungiziden

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

Die Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II, III und IV gleichzeitig gemeinsam oder
30 getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.
35

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

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden
45 pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula*

6

necator an Reben Puccinia-Arten an Getreide Rhizoctonia-Arten
 an Baumwolle Reis und Rasen Ustilago-Arten an Getreide und Zuk-
 kerrohr Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln Helminthospori-
 um-Arten an Getreide Septoria nodorum an Weizen Botrytis cinera
 5 (Grauschimmel) an Erdbeeren Gemüse Zierpflanzen und Reben
 Cercospora arachidicola an Erdnüssen Pseudocercospora
 herpotrichoides an Weizen und Gerste Pyricularia oryzae an Reis
 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten Plasmopara
 viticola an Reben Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken
 10 Alternaria-Arten an Gemüse und Obst Mycosphaerella-Arten in Ba-
 nanen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten

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

15

Die Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II III
 und IV können gleichzeitig und zwar gemeinsam oder getrennt
 oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei
 getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den

20 Bekämpfungserfolg hat

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichts-
 verhältnis von 20 1 bis 1 20 insbesondere 10 1 bis 1 10 vor-
 zugsweise 5 1 bis 1 5 angewendet

25

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem
 Gewichtsverhältnis von 20 1 bis 1 20 insbesondere 10 1 bis 1 10
 vorzugsweise 5 1 bis 1 5 angewendet

30 Die Verbindungen I und IV werden üblicherweise in einem Gewichts-
 verhältnis von 20 1 bis 1 20 insbesondere 10 1 bis 1 10 vor-
 zugsweise 5 1 bis 1 5 angewendet

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

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0 01
 40 bis 1 kg/ha vorzugsweise 0 05 bis 0 5 kg/ha insbesondere 0 05
 bis 0 3 kg/ha

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei
 0 01 bis 1 kg/ha vorzugsweise 0 02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere
 45 0 05 bis 0 3 kg/ha

16

7

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend bei 0 01 bis 1 kg/ha vorzugsweise 0 02 bis 0 5 kg/ha insbesondere 0 05 bis 0 3 kg/ha

- 5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen IV liegen entsprechend bei 0 01 bis 1 kg/ha vorzugsweise 0 02 bis 0 5 kg/ha insbesondere 0 05 bis 0 3 kg/ha

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

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I
15 und mindestens eine der Verbindungen II III und IV oder der Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II III oder IV durch Besprühen oder Bestäuben der Samen der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen

- 20 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II III und IV können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen
25 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
30 möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten

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

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali- Erdalkali-Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren z B Lignin-
40 Phenol- Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure sowie von Fettsäuren Alkyl- und Alkylarylsulfonaten Alkyl- Laurylether- und Fettalkoholsulfaten sowie Salze sulfatierter Hexa- Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-
45 aldehyd Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd Polyoxy-ethylenoctylphenolether ethoxyliertes Isooctyl- Octyl- oder

8

Nonylphenol Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether
Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol Fettalkohol-
ethylenoxid- Kondensate ethoxyliertes Rizinusöl Polyoxyethylen-
alkylether oder Polyoxypropylen Laurylalkoholpolyglycoletherace-
5 tat Sorbitester Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in
Betracht

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemein-
sames Vermahlen der Verbindung I und mindestens eine der Verbin-
10 dungen II III oder IV oder der Mischung aus der Verbindung I mit
mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV mit einem fe-
sten Trägerstoff hergestellt werden

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

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

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

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

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

45

Anwendungsbeispiel

17

9

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

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

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

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

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

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

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

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

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

Anwendungsbeispiel 1 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn *Blumeria*] *graminis* forma *specialis tritici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropf-nässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt

10

mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe [syn Blumeria] graminis forma specialis tritici*) bestäubt Die 5 Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt

10 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach 15 der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen

Tabelle 1

20

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
Kontrolle (unbehandelt)	(77 % Befall)	0
25 Verbindung I = Prothioconazol	1 0 25	0 0
30 Verbindung II = Fenpropimorph	2 5 0 6 0 15	74 0 0
Verbindung III = Tridemorph	2 5 0 6 0 15	48 0 0
35 Verbindung IV = Fenpropidin	0 6 0 15	61 0

40

45

8

Tabelle 2

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Fenpropimorph 0 25 + 2 5 ppm Mischung 1 10	87	74
10	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Fenpropimorph 1 + 2,5 ppm Mischung 1 2 5	87	74
15	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 0 25 + 0 6 ppm Mischung 1 2 5	35	0
15	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 1 + 0 6 ppm Mischung 1 1 6	74	0
20	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 0 25 + 0 15 ppm Mischung 1 1 6	48	0
25	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 2 5 ppm Mischung 1 10	61	48
25	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 2 5 ppm Mischung 1 2 5	99	48
30	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0,6 ppm Mischung 1 2 5	61	0
35	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 0,6 ppm Mischung 1 1 6	74	0
35	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0 15 ppm Mischung 1 1 6	87	0
40	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Fenpropidin 0 25 + 0 6 ppm Mischung 1 2 5	100	61

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 0 6 ppm Mischung 1 1 6	100	61
10	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0 15 ppm Mischung 1 1 6	81	0

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg
172 XLS)

Anwendungsbeispiel 2 Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropf-nässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

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 obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 3

5	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	Kontrolle (unbe- handelt)	(90 % Befall)	0
10	Verbindung I = Prothioconazol	1 0 25	78 22
	Verbindung II = Fenpropimorph	2 5 0 6 0 15	22 0 0
15	Verbindung III = Tridemorph	2 5 0 6 0 15	0 0 0
20	Verbindung IV = Fenpropidin	2 5 0 6 0 15	44 0 0

Tabelle 4

25	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Fenpropimorph 0 25 + 2 5 ppm Mischung 1 10	55	44
30	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Fenpropimorph 1 + 2 5 ppm Mischung 1 2 5	92	83
35	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 0 25 + 0 6 ppm Mischung 1 2 5	44	22
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 1 + 0 6 ppm Mischung 1 1 6	94	78
40	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung = Fenpropimorph 0 25 + 0 15 ppm Mischung 1 1 6	44	22
45	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 2 5 ppm Mischung 1 10	44	22

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 2 5 ppm Mischung 1 2 5	92	78
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0 6 ppm Mischung 1 2 5	44	22
10	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 0 6 ppm Mischung 1 1 6	89	78
15	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0,15 ppm Mischung 1 1 6	44	22
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Fenpropidin 0 25 + 2 5 ppm Mischung 1 10	78	57
20	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0 6 ppm Mischung 1 2 5	44	22
25	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 1 + 0 6 ppm Mischung 1 1 6	97	78
30	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Tridemorph 0 25 + 0 15 ppm Mischung 1 1 6	33	22

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor daß der beobach-
tete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als
nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg
172 XLS)

40

45

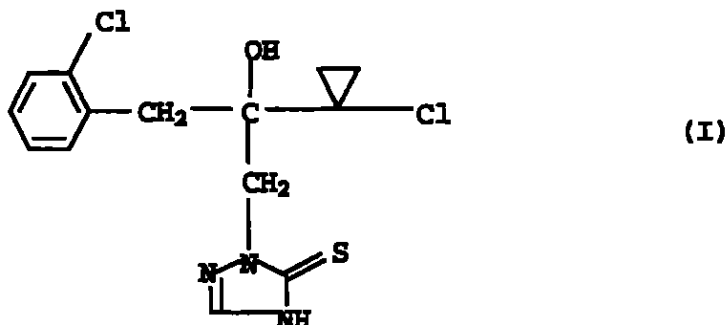
Patentansprüche

1 Fungizide Mischung enthaltend

5

- (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

10



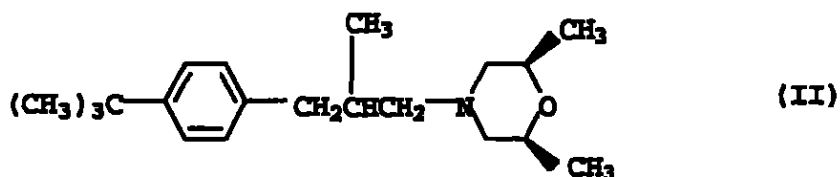
15

und mindestens ein weiteres Fungizid oder dessen Salze oder Addukte ausgewählt aus

20

- (2) Fenpropimorph der Formel II

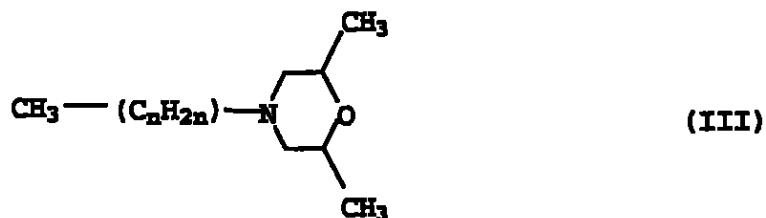
25



30 und

- (3) Tridemorph der Formel III

35



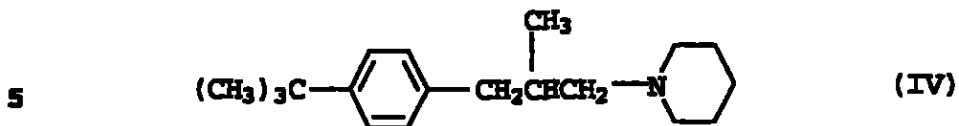
40 $n = 10 \quad 11 \quad 12 \quad (60 - 70 \%) \text{ oder } 13$

und

45

16

(4) Fenpropidin der Formel IV



in einer synergistisch wirksamen Menge

- 10 2 Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Fenpropimorph der Formel II
- 3 Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Tridemorph der Formel III
- 15 4 Fungizide Mischung nach Anspruch 1 enthaltend Prothioconazole der Formel I und Fenpropidin
- 5 5 Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet
20 dass das Gewichtsverhältnis von Prothioconazole der Formel I zu
- Fenpropimorph der Formel II
20 1 bis 1 20 beträgt
- 25
- Tridemorph der Formel III
20 1 bis 1 20 beträgt und zu
- Fenpropidin der Formel IV
30 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
- 35 Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt
- 7 Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II III oder IV gemäß Anspruch 1 gleichzeitig und zwar gemeinsam oder getrennt oder nacheinander ausbringt
- 40
- 8 Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II III oder IV
- 45

17

gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet

- 9 Fungizide Mittel enthaltend die fungizide Mischung gemäß An-
5 spruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01930

22

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/653 A01N43/84 A01N43/40 //(A01N43/653, A01N43/84, A01N43/40)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 425 857 A (BASF AG) 8 May 1991 (1991-05-08) page 1 page 2, line 50 -page 4, line 30 page 6, examples 1,2	1-9
Y	EP 0 683 980 A (CIBA GEIGY AG) 29 November 1995 (1995-11-29) page 1, line 1 - line 48 page 2, line 5 - line 55 page 5 -page 7	1-9
Y	EP 0 727 142 A (CIBA GEIGY AG, ROHM & HAAS (US)) 21 August 1996 (1996-08-21) page 2, line 1 -page 3, line 52 page 5 -page 6	1-9
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- & document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2003

Date of mailing of the international search report

23/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01930

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"FUNGIZIDE KOMBINATIONSPRPARATE" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no 307, 1 November 1989 (1989-11-01), page 781 XP000084558 ISSN 0374-4353 the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01930

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0425857	A	08-05-1991	DE 3935113 A1	25-04-1991
			AT 85499 T	15-02-1993
			AU 628675 B2	17-09-1992
			AU 6478590 A	26-04-1991
			CA 2028183 A1	22-04-1991
			DE 59000884 D1	25-03-1993
			DK 425857 T3	01-03-1993
			EP 0425857 A1	08-05-1991
			ES 2054192 T3	01-08-1994
			GR 3007034 T3	30-07-1993
			HU 55195 A2	28-05-1991
			IL 96016 A	24-01-1995
			JP 2858915 B2	17-02-1999
			JP 3135902 A	10-06-1991
			NZ 235761 A	28-04-1992
			US 5106848 A	21-04-1992
			US 5190943 A	02-03-1993
			US 5229397 A	20-07-1993
			ZA 9008381 A	24-06-1992
EP 0683980	A	29-11-1995	AT 134478 T	15-03-1996
			AT 177902 T	15-04-1999
			AU 652000 B2	11-08-1994
			AU 8696091 A	06-08-1992
			CA 2054614 A1	03-05-1992
			CS 9103292 A3	13-05-1992
			DE 59107460 D1	04-04-1996
			DE 59109117 D1	29-04-1999
			DK 484279 T3	18-03-1996
			EE 9400350 A	15-02-1996
			EG 19474 A	29-06-1995
			EP 0484279 A2	06-05-1992
			EP 0683980 A2	29-11-1995
			ES 2084140 T3	01-05-1996
			ES 2130479 T3	01-07-1999
			GR 3019150 T3	31-05-1996
			GR 3030226 T3	31-08-1999
			HU 59283 A2	28-05-1992
			IE 913842 A1	22-05-1992
			LT 1505 A ,B	26-06-1995
			LV 10745 A	20-08-1995
			LV 10745 B	20-04-1996
			MD 255 B1	31-08-1995
			MX 9101874 A1	08-07-1992
			NZ 240426 A	23-12-1993
			RU 2043717 C1	20-09-1995
			US 5407934 A	18-04-1995
			US 5521195 A	28-05-1996
			ZA 9108703 A	29-07-1992
EP 0727142	A	21-08-1996	CH 680895 A5	15-12-1992
			AT 145316 T	15-12-1996
			AT 183882 T	15-09-1999
			AU 644487 B2	09-12-1993
			AU 8696591 A	28-01-1993
			BG 51334 A3	15-04-1993
			BR 9104752 A	18-08-1992
			CA 2054666 A1	03-05-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01930

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0727142	A	CS 9103293 A3	13-05-1992
		DE 59108364 D1	02-01-1997
		DE 59109148 D1	07-10-1999
		DK 485330 T3	09-12-1996
		EE 9400353 A	15-02-1996
		EP 0485330 A2	13-05-1992
		EP 0727142 A2	21-08-1996
		ES 2097200 T3	01-04-1997
		FI 915118 A ,B,	03-05-1992
		GR 3021753 T3	28-02-1997
		HU 59284 A2	28-05-1992
		IE 913841 A1	22-05-1992
		IL 99911 A	08-12-1995
		JP 3168472 B2	21-05-2001
		JP 6145009 A	24-05-1994
		LT 1644 A ,B	25-07-1995
		LV 10830 A	20-10-1995
		LV 10830 B	20-04-1996
		MX 9101870 A1	08-07-1992
		NZ 240427 A	23-12-1993
		PL 292229 A1	11-01-1993
		PT 99395 A ,B	30-09-1992
		RU 2041627 C1	20-08-1995
		US 5424317 A	13-06-1995
		US 5330984 A	19-07-1994
		ZA 9108704 A	29-07-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/653 A01N43/84 A01N43/40 //(A01N43/653,A01N43 84, A01N43 40)		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Researchierter Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N		
Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGEZEICHNETE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Behr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 425 857 A (BASF AG) 8. Mai 1991 (1991-05-08) Seite 1 Seite 2, Zeile 50 -Seite 4, Zeile 30 Seite 6, Beispiele 1,2	1-9
Y	EP 0 683 980 A (CIBA GEIGY AG) 29. November 1995 (1995-11-29) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 48 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 55 Seite 5 -Seite 7	1-9
Y	EP 0 727 142 A (CIBA GEIGY AG, ROHM & HAAS (US)) 21. August 1996 (1996-08-21) Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 52 Seite 5 -Seite 6	1-9
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
I Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie etwa stiefgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die auch dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
15. Mai 2003		23/05/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5518 Patenten 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-6040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Romano-Götsch, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkommen
PCT/EP 03/01930

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr
Y	"FUNGIZIDE KOMBINATIONSPRAPARATE" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr 307, 1 November 1989 (1989-11-01), Seite 781 XP000084558 ISSN 0374-4353 das ganze Dokument _____	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Abkürzungen

PCT/EP 03/01930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0425857	A	08-05-1991	DE 3935113 A1	25-04-1991
			AT 85499 T	15-02-1993
			AU 628675 B2	17-09-1992
			AU 6478590 A	26-04-1991
			CA 2028183 A1	22-04-1991
			DE 59000884 D1	25-03-1993
			DK 425857 T3	01-03-1993
			EP 0425857 A1	08-05-1991
			ES 2054192 T3	01-08-1994
			GR 3007034 T3	30-07-1993
			HU 55195 A2	28-05-1991
			IL 96016 A	24-01-1995
			JP 2858915 B2	17-02-1999
			JP 3135902 A	10-06-1991
			NZ 235761 A	28-04-1992
			US 5106848 A	21-04-1992
			US 5190943 A	02-03-1993
			US 5229397 A	20-07-1993
			ZA 9008381 A	24-06-1992
EP 0683980	A	29-11-1995	AT 134478 T	15-03-1996
			AT 177902 T	15-04-1999
			AU 652000 B2	11-08-1994
			AU 8696091 A	06-08-1992
			CA 2054614 A1	03-05-1992
			CS 9103292 A3	13-05-1992
			DE 59107460 D1	04-04-1996
			DE 59109117 D1	29-04-1999
			DK 484279 T3	18-03-1996
			EE 9400350 A	15-02-1996
			EG 19474 A	29-06-1995
			EP 0484279 A2	06-05-1992
			EP 0683980 A2	29-11-1995
			ES 2084140 T3	01-05-1996
			ES 2130479 T3	01-07-1999
			GR 3019150 T3	31-05-1996
			GR 3030226 T3	31-08-1999
			HU 59283 A2	28-05-1992
			IE 913842 A1	22-05-1992
			LT 1505 A ,B	26-06-1995
			LV 10745 A	20-08-1995
			LV 10745 B	20-04-1996
			MD 255 B1	31-08-1995
			MX 9101874 A1	08-07-1992
			NZ 240426 A	23-12-1993
			RU 2043717 C1	20-09-1995
			US 5407934 A	18-04-1995
			US 5521195 A	28-05-1996
			ZA 9108703 A	29-07-1992
EP 0727142	A	21-08-1996	CH 680895 A5	15-12-1992
			AT 145316 T	15-12-1996
			AT 183882 T	15-09-1999
			AU 644487 B2	09-12-1993
			AU 8696591 A	28-01-1993
			BG 51334 A3	15-04-1993
			BR 9104752 A	18-08-1992
			CA 2054666 A1	03-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 03/01930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0727142 A		CS 9103293 A3	13-05-1992
		DE 59108364 D1	02-01-1997
		DE 59109148 D1	07-10-1999
		DK 485330 T3	09-12-1996
		EE 9400353 A	15-02-1996
		EP 0485330 A2	13-05-1992
		EP 0727142 A2	21-08-1996
		ES 2097200 T3	01-04-1997
		FI 915118 A ,B,	03-05-1992
		GR 3021753 T3	28-02-1997
		HU 59284 A2	28-05-1992
		IE 913841 A1	22-05-1992
		IL 99911 A	08-12-1995
		JP 3168472 B2	21-05-2001
		JP 6145009 A	24-05-1994
		LT 1644 A ,B	25-07-1995
		LV 10830 A	20-10-1995
		LV 10830 B	20-04-1996
		MX 9101870 A1	08-07-1992
		NZ 240427 A	23-12-1993
		PL 292229 A1	11-01-1993
		PT 99395 A ,B	30-09-1992
		RU 2041627 C1	20-08-1995
		US 5424317 A	13-06-1995
		US 5330984 A	19-07-1994
		ZA 9108704 A	29-07-1992

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

E 26

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053297	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/01930	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26 02 2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01 03.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A01N43/653		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
1 Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. 2 Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen Ansprüchen und/oder Zeichnungen die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70 16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT) Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter		
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten I ☒ Grundlage des Bescheids II ☐ Priorität III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfindersche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 68.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfindersche Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 02 09.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25 05.2004	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel +49 89 2399 0 Tx. 523656 epmu d Fax. +49 89 2399 4465	Bevollmächtigter Beauftragter Romano-Götsch R Tel +49 89 2399-8874 	

INTERNATIONALER VORLÄUFER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/01930

I Grundlage des Berichts

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

Beschreibung, Seiten

1-14 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr

1-9 in der ursprünglich eingereichten Fassung

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

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

- ☐ die Sprache der Übersetzung die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b))
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b))
 - ☐ die Sprache der Übersetzung die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3)
- 3 Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist
 - ☐ Die Erklärung daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen wurde vorgelegt.
- 4 Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen
- ☐ Beschreibung Seiten
 - ☐ Ansprüche Nr
 - ☐ Zeichnungen Blatt:
- 5 ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c))

(Auf Ersatzblätter die solche Änderungen enthalten ist unter Punkt 1 hinzuweisen sie sind diesem Bericht beizufügen)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 03/01930****6 Etwaige zusätzliche Bemerkungen****V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit, Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1 Feststellung Neuheit (N)	Ja	Ansprüche	1-9
	Nein	Ansprüche	
Erfindersche Tätigkeit (IS)	Ja	Ansprüche	1-9
	Nein	Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja	Ansprüche	1-9
	Nein	Ansprüche	

2 Unterlagen und Erklärungen**siehe Beiblatt**

Zu Punkt V

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

Es wird auf den folgenden im Internationalen Recherchenbericht erwähnten Dokumente verwiesen

D1 EP-A-0 683 980

D2 EP-A-0 425 857

D3 EP-A-0 727 142

D4 'FUNGIZIDE KOMBINATIONSPRÄPARATE' RESEARCH DISCLOSURE
KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE GB, Nr 307, 1 November 1989
(1989-11-01), Seite 781 XP000084558 ISSN 0374-4353

Die Dokumente D1-D4 offenbaren fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung, welche ein Conazol-Pestizid und mindestens ein Fungizid ausgewählt aus (b) Fenpropidin, Fenpropiomorph, und Tridemorph enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Mischungen

Kein der Dokumente D1-D4 offenbart Mischungen enthaltend Prothioconazol als Conazol-Pestizid

- D1 offenbart fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung enthaltend (a) Cyproconazol und (b) Fenpropidin
- D2 offenbart fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung enthaltend (a) Epiconazol und (b) Fenpropidin Fenpropiomorph oder Tridemorph
- D3 offenbart fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung enthaltend (a) Febuconazol und (b) Fenpropidin
- D4 offenbart fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung enthaltend (a) Bromuconazol, Imibeconazol Tetraconazol und (b) Fenpropidin und/oder Fenpropiomorph

Daher scheint der Gegenstand der Ansprüche 1-9 neu gegenüber D1-D4 zu sein (Art 33(2) PCT)

D1 ist als nächstliegender Stand der Technik zu erachten, da das Cyproconazol das strukturell nächstliegenden Fungizid zur Prothioconazol ist

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist dann zu sehen alternative Mischungen gegenüber D1 bereitzustellen

Die in der Anmeldung vorgeschlagene Lösung besteht aus fungiziden Mischungen enthaltend Prothioconazol und mindestens einen anderen Fungizid ausgewählt aus Fenpropidin, Fenpropiomorph, und Tridemorph

Es ist aus D1-D4 die Lehre zu entnehmen, daß gemischt mit Fenpropidin und / oder Fenpropimorph und / oder Tridemorph eine synergistische fungizide Wirkung aufweisen

Die Anmelderin hat Vergleichsversuche zur Unterstützung der erfinderischen Tätigkeit vorgelegt. Verglichen wurden die Mischungen gemäß Anmeldung mit Mischungen des nächstliegenden Standes der Technik D1, die das strukturell nächstliegende Conazol-Pestizid zu Prothioconazol, das Cyproconazol enthalten.

Die Vergleichsversuche zeigen, daß die Mischungen Cyproconazol mit Fenpropimorph oder mit Tridemorph keine Synergie aufweisen, wogegen die Mischungen mit Prothioconazol eindeutig synergistisch sind.

Mischungen Prothioconazol mit Fenpropidin zeigen einen überraschenden besseren Synergismus als die Mischungen Cyproconazol mit Fenpropidin. Außerdem zeigt die Mischung Cyproconazol mit Fenpropidin im Mischungsverhältnis 1:1 keinen Synergismus.

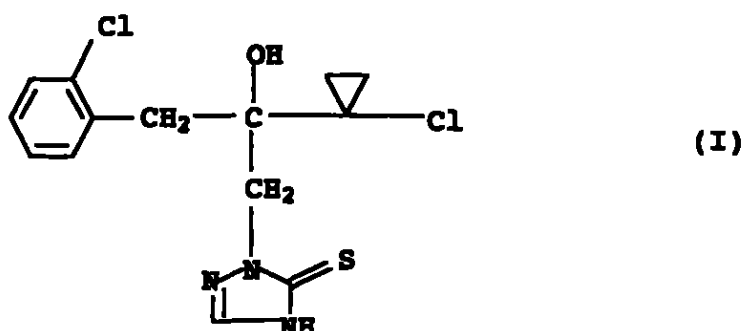
Mit Hinblick auf die eingereichten Vergleichsversuche wird die erfindende Tätigkeit der Ansprüche 1-9 anerkannt (Art. 33(3) PCT).

Um die Erfordernisse der Regel 5.1(a) PCT zu erfüllen, sollte die Anmelderin die Dokumente D1-D4 in der Beschreibung nennen und deren Gegenstand kurz umreißen.

Fungicidal mixtures based on prothioconazole

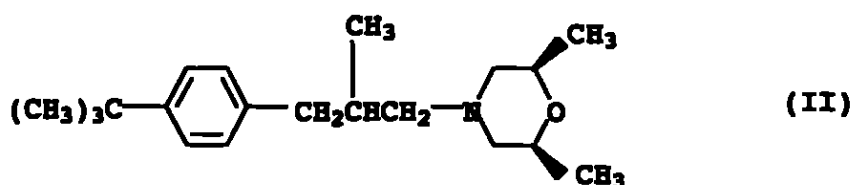
The present invention relates to fungicidal mixtures, comprising

- (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione (prothioconazole) of the formula I or a salt or adduct thereof



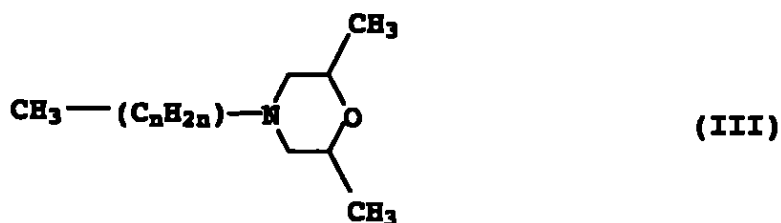
and at least one further fungicide or a salt or adduct thereof selected from the group consisting of

- (2) fenpropimorph of the formula II



and

- (3) tridemorph of the formula III

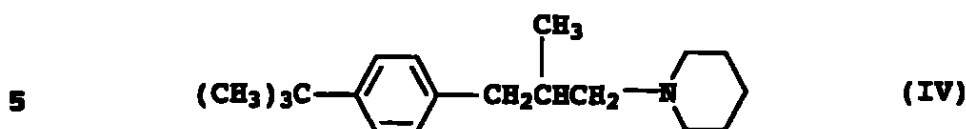


$n = 10, 11, 12$ (60-70%) or 13

and

2

(4) fenpropidin of the formula IV



in a synergistically effective amount

10 Moreover, the invention relates to a method for controlling harmful fungi using mixtures of the compound I with at least one of the compounds II, III or IV and to the use of the compounds I, II, III and IV for preparing such mixtures, and also to compositions comprising these mixtures

15

The compound of the formula I, 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione (prothioconazole) is already known from WO 96/16048

20

WO 98/47367 discloses a number of active compound combinations of prothioconazole with a large number of other fungicidal compounds

25 Fenpropimorph of the formula II and its use as crop protection agent are described in DE-A-2 752 135

Tridemorph of the formula III is likewise known and is described in DE-A-1 164 152

30

Finally, fenpropidin of the formula IV, too, is known, and it is described in DE-A-2 752 096

It is an object of the present invention to provide mixtures
35 which have an 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, III and IV

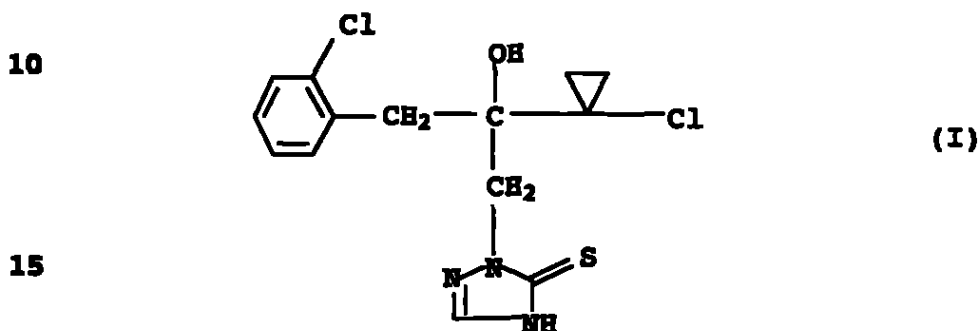
40

We have found that this object is achieved by the mixture, defined at the outset, of prothioconazole with at least one further fungicide. Moreover, we have found that applying the compound I and at least one further compound II, III or IV
45 simultaneously, i.e. together or separately, or applying the compound I and at least one of the compounds II, III or IV in

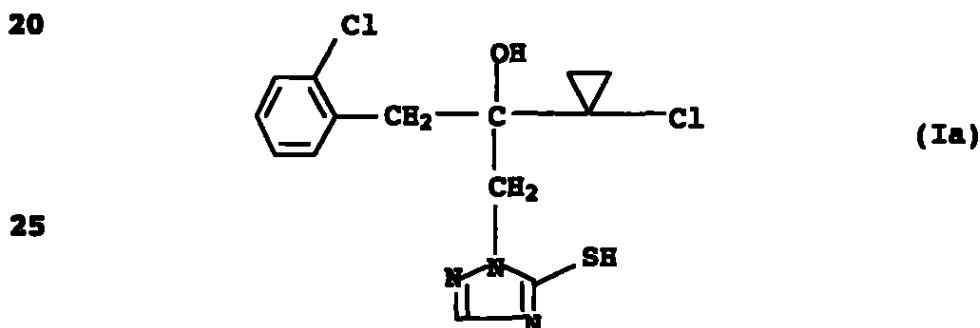
3

succession provides better control of harmful fungi than is possible with the individual compounds alone

2-[2-(1-Chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-
5 2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione of the formula I is known from WO 96-16 048 The compound can be present in the "thiono" form of the formula

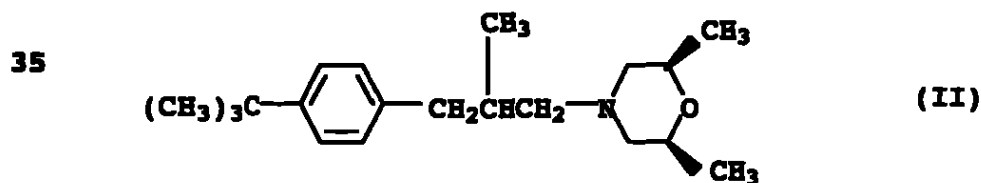


or in the tautomeric "mercapto" form of the formula



For the sake of simplicity, only the "thiono" form is shown in
30 each case

Fenpropimorph of the formula II



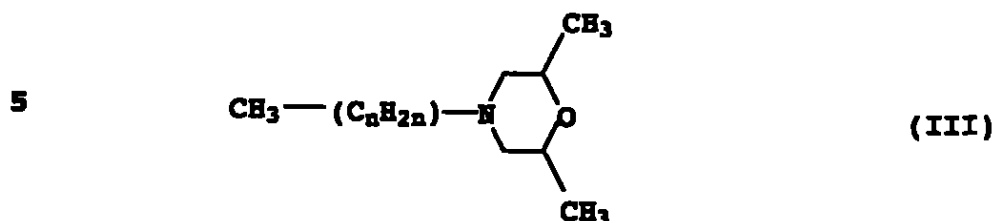
is known from DE-A-2 752 135

45

34

4

Tridemorph of the formula III



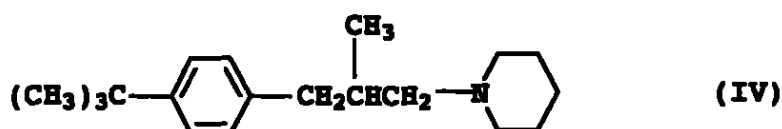
n = 10, 11, 12 (60-70%) or 13

10

is described in DE-A-1 164 125

Fenpropidin of the formula IV

15



20 is known from DE-A-2 752 096

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

25

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

30

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 straight-chain or branched alkyl radicals of 1 to 20 carbon atoms), arylsulfonic acids or -disulfonic acids (aromatic radicals, such as phenyl and naphthyl, which carry one or two sulfonic acid groups), alkylphosphonic acids (phosphonic acids having straight-chain or branched alkyl radicals of 1 to 20 carbon atoms), arylphosphonic acids or -diphosphonic acids (aromatic radicals, such as phenyl and naphthyl, which carry one or two phosphonic acid radicals), where the alkyl and/or aryl radicals may carry further substituents, for example

45 p-toluenesulfonic acid, salicylic acid, p-aminosalicylic acid, 2-phenoxybenzoic acid, 2-acetoxybenzoic acid, etc

35

5

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 lead, and of the first to eighth transition group, in particular 5 chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc and others. Particular preference is given to the metal ions of the elements of the transition groups of the fourth period. The metals can be present in the various valencies which they can assume.

10

Preference is given to mixtures of prothioconazole with fenpropimorph.

Furthermore, preference is also given to mixtures of 15 prothioconazole with tridemorph.

Preference is also given to mixtures of prothioconazole with fenpropidin.

20 Preference is also given to ternary mixtures of prothioconazole with two of the abovementioned fungicides.

When preparing the mixtures, it is preferred to employ the pure active compounds I, II, III and IV, to which can be added further 25 active compounds against harmful fungi or against other pests, such as insects, arachnids or nematodes, or else herbicidal or growth-regulating active compounds or fertilizers.

The mixtures of the compound I with at least one of the 30 compounds II, III or IV, or the compound I and at least one of the compounds II, III and IV used simultaneously, jointly or separately, exhibit outstanding activity against a wide range of phytopathogenic fungi, in particular from the classes of the Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes and Deuteromycetes. 35 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 40 species (e.g. cucumbers, beans, tomatoes, potatoes and cucurbits), barley, grass, oats, bananas, coffee, corn, fruit species, rice, rye, soya, grapevine, wheat, ornamentals, sugar cane, and a variety of seeds.

45 They are particularly suitable for controlling the following phytopathogenic fungi: *Blumeria 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* 5 species in cereals, *Septoria nodorum* in wheat, *Botrytis cinerea* (gray mold) in strawberries, vegetables, ornamentals and grapevines, *Cercospora arachidicola* in groundnuts, *Pseudocercospora herpotrichoides* in wheat and barley, *Pyricularia oryzae* in rice, *Phytophthora infestans* in potatoes and tomatoes, *Plasmopara* 10 *viticola* in grapevines, *Pseudoperonospora* species in hops and cucumbers, *Alternaria* species in vegetables and fruit, *Mycosphaerella* species in bananas and *Fusarium* and *Verticillium* species

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

The compound I and at least one of the compounds II, III and IV 20 can be applied simultaneously, that is either together or separately, or successively, the sequence, in the case of separate application, generally not having any effect on the result of the control measures

25 The compounds I and II are usually applied in a weight ratio of from 20:1 to 1:20, in particular from 10:1 to 1:10, preferably from 5:1 to 1:5

The compounds I and III are usually applied in a weight ratio of 30 from 20:1 to 1:20, in particular from 10:1 to 1:10, preferably from 5:1 to 1:5

The compounds I and IV are usually applied in a weight ratio of 35 from 20:1 to 1:20, in particular from 10:1 to 1:10, preferably from 5:1 to 1:5

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 from 40 0.1 to 5 kg/ha, in particular from 0.1 to 3.0 kg/ha

The application rates of the compounds I are from 0.01 to 1 kg/ha, preferably from 0.05 to 0.5 kg/ha, in particular from 0.05 to 0.3 kg/ha

7

Correspondingly, the application rates for the compounds II are from 0.01 to 1 kg/ha, preferably from 0.02 to 0.5 kg/ha, in particular from 0.05 to 0.3 kg/ha

5 Correspondingly, the application rates for the compounds III are from 0.01 to 1 kg/ha, preferably from 0.02 to 0.5 kg/ha, in particular from 0.05 to 0.3 kg/ha

Correspondingly, the application rates for the compounds IV are
10 from 0.01 to 1 kg/ha, preferably from 0.02 to 0.5 kg/ha, in particular from 0.05 to 0.3 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
15 100 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 compound I and at least one of the compounds II, III and IV or of the mixtures of the
20 compound I and at least one of the compounds II, III and IV 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

25 The fungicidal synergistic mixtures according to the invention or the compound I and at least one of the compounds II, III and IV 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,
30 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
35 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

40

Suitable surfactants are the alkali metal salts, alkaline earth metal salts and ammonium salts of aromatic sulfonic acids, e.g. ligno-, phenol-, naphthalene- and dibutylnaphthalenesulfonic acid, and of fatty acids, alkyl- and alkylarylsulfonates, alkyl,
45 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

8

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, 5 alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers or polyoxypropylene, lauryl alcohol polyglycol ether acetate, sorbitol esters, lignosulfite waste liquors or methylcellulose

10

Powders, materials for broadcasting and dusts can be prepared by mixing or jointly grinding the compound I and at least one of the compounds II, III and IV or the mixture of the compound I and at least one of the compounds II, III and IV with a solid carrier

15

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

20 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, 25 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, 30 preferably 0.5 to 90% by weight, of compound I and at least one of the compounds II, III and IV or of the mixture of compound I and at least one of the compounds II, III and IV. The active compounds are employed in a purity of from 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to NMR spectrum or HPLC)

35

The compounds I, II, III and IV of 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 40 effective amount of the mixture, or of the compound I and at least one of the compounds II, III and IV in the case of separate application

Application can be effected before or after infection by the 45 harmful fungi

Use example

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

5

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

10

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

15

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

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

20

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

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

30

$$\text{Colby's formula } E = x + y - \frac{xy}{100}$$

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

35

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

40

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

Use example 1 Activity against mildew of wheat caused by *Erysiphe* [syn *Blumeria*] *graminis* forma *specialis* *tritici*

45 Leaves of wheat seedlings of the cultivar "Kanzler", which had been grown in pots, were sprayed to runoff point with an aqueous suspension having the concentration of active compound stated

10

below The suspension or emulsion was prepared from a stock solution with 10% of active compound in a mixture comprising 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier 24 hours after the spraycoating had dried on, the plants were 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

10

The visually determined values for the percentage of diseased leaf areas were converted into efficacies in % of the untreated control An efficacy of 0 means the same disease level as in the untreated control, an efficacy of 100 means 0% disease The expected efficacies for combinations of active compounds were determined using the abovementioned Colby formula and compared with the observed efficacies

15

Table 1

20

	Active compound	Concentration of active compound in the spray liquor in ppm	Efficacy in % of the untreated control
25	Control (untreated)	(77 % infestation)	0
	Compound I = prothioconazole	1 0 25	0 0
30	Compound II = fenpropimorph	2 5 0 6 0 15	74 0 0
	Compound III = tridemorph	2 5 0 6 0 15	48 0 0
35	Compound IV = fenpropidin	0 6 0 15	61 0

40

45

24/

Table 2

	Combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5	Compound I = prothioconazole + compound II = fenpropimorph 0 25 + 2 5 ppm mixture 1 10	87	74
10	Compound I = prothioconazole + compound II = fenpropimorph 1 + 2 5 ppm mixture 1 2 5	87	74
	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	35	0
15	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 1 + 0 6 ppm mixture 1 1 6	74	0
20	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 0 25 + 0 15 ppm mixture 1 1 6	48	0
	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 2 5 ppm mixture 1 10	61	48
25	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 2 5 ppm mixture 1 2 5	99	48
30	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	61	0
	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 0 6 ppm mixture 1 1 6	74	0
35	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 15 ppm mixture 1 1 6	87	0
40	Compound I = prothioconazole + compound IV = fenpropidin 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	100	61

Combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5 Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 0.6 ppm mixture 1 1.6	100	61
Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0.25 + 0.15 ppm mixture 1 1.6	81	0

10 *) Efficacy calculated using Colby's formula

The test results show that in all mixing ratios the observed efficacy is higher than the efficacy calculated beforehand using Colby's formula (from Synerg 172 XLS)

15 Use example 2 Curative activity against brown rust of wheat caused by *Puccinia recondita*

20 Leaves of wheat seedlings of the cultivar "Kanzler", which had been grown in pots, were dusted with spores of brown rust (*Puccinia recondita*). The pots were then placed in a chamber with high atmospheric humidity (90-95%), at 20-22°C. During this time, the spores germinated and the germinal tubes penetrated into the leaf tissue. The next day, the infected plants were sprayed to
 25 runoff point with an aqueous suspension having the concentration of active compound stated below. The suspension or emulsion was prepared from a stock solution with 10% of active compound in a mixture comprising 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier. After the spray coating had dried on, the test plants were
 30 cultivated in a greenhouse at 20-22°C in 65-70% relative atmospheric humidity for 7 days. The extent of the rust fungus development on the leaves was then determined.

35 The visually determined values for the percentage of diseased leaf areas were converted into efficacies in % of the untreated control. An efficacy of 0 means the same disease level as in the untreated control, an efficacy of 100 means 0% disease. The expected efficacies for active compound combinations were determined using the abovementioned Colby formula and compared
 40 with the observed efficacies.

Table 3

5	Active compound	Concentration of active compound in the spray liquor in ppm	Efficacy in % of the untreated control
	Control (untreated)	(90 % infestation)	0
10	Compound I = prothioconazole	1 0 25	78 22
	Compound II = fenpropimorph	2 5 0 6 0 15	22 0 0
15	Compound III = tridemorph	2 5 0 6 0 15	0 0 0
20	Compound IV = fenpropidin	2 5 0 6 0 15	44 0 0

Table 4

25	Combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
	Compound I = prothioconazole + compound II = fenpropimorph 0 25 + 2 5 ppm mixture 1 10	55	44
30	Compound I = prothioconazole + compound II = fenpropimorph 1 + 2 5 ppm mixture 1 2 5	92	83
35	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	44	22
	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 1 + 0 6 ppm mixture 1 1 6	94	78
40	Compound I = prothioconazole + compound = fenpropimorph 0 25 + 0 15 ppm mixture 1 1 6	44	22
45	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 2 5 ppm mixture 1 10	44	22

	Combinations according to the invention	Observed efficacy	Calculated efficacy*)
5	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 2 5 ppm mixture 1 2 5	92	78
	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	44	22
10	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 0 6 ppm mixture 1 1 6	89	78
15	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 15 ppm mixture 1 1 6	44	22
	Compound I = prothioconazole + compound IV = fenpropidin 0 25 + 2 5 ppm mixture 1 10	78	57
20	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 6 ppm mixture 1 2 5	44	22
25	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 1 + 0 6 ppm mixture 1 1 6	97	78
	Compound I = prothioconazole + compound III = tridemorph 0 25 + 0 15 ppm mixture 1 1 6	33	22
30	*) Efficacy calculated using Colby s formula		

The test results show that in all mixing ratios the observed efficacy is higher than the efficacy calculated beforehand using Colby s formula (from Synerg 172 XLS)

35

40

45

X/

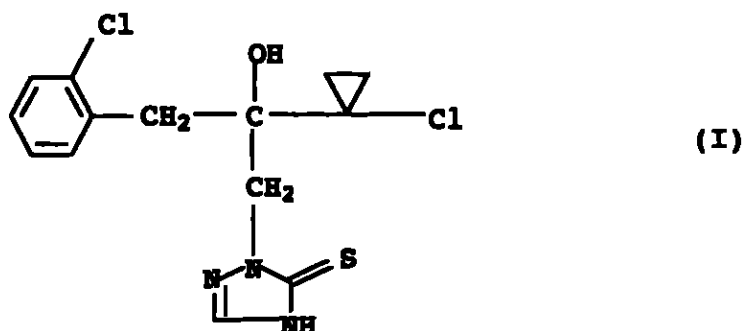
We claim

1 A fungicidal mixture, comprising

5

(1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione (prothioconazole) of the formula I or a salt or adduct thereof

10

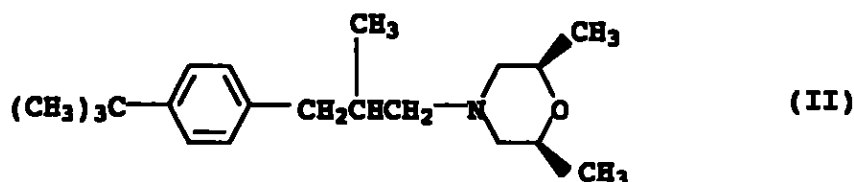


15

20 and at least one further fungicide or a salt or adduct thereof selected from the group consisting of

(2) fenpropimorph of the formula II

25

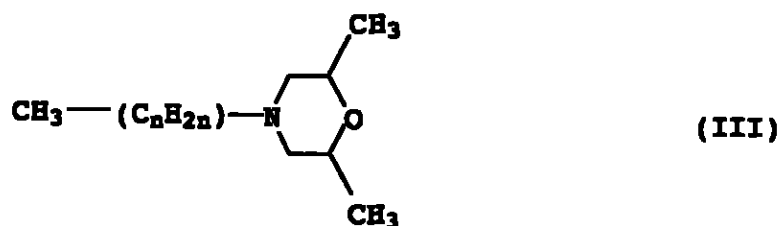


30

and

(3) tridemorph of the formula III

35

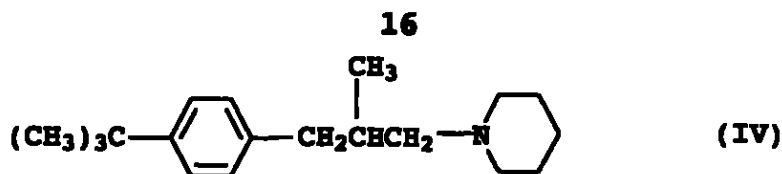


40

n = 10, 11, 12 (60-70%) or 13

and

45 (4) fenpropidin of the formula IV



- 5 in a synergistically effective amount
- 2 A fungicidal mixture as claimed in claim 1, comprising
10 prothioconazole of the formula I and fenpropimorph of the
formula II
- 3 A fungicidal mixture as claimed in claim 1, comprising
15 prothioconazole of the formula I and tridemorph of the
formula III
- 4 A fungicidal mixture as claimed in claim 1, comprising
prothioconazole of the formula I and fenpropidin of the
formula IV
- 20 5 A fungicidal mixture as claimed in claim 1, wherein the
weight ratio of prothioconazole of the formula I to
 - fenpropimorph of the formula II
is from 20 1 to 1 20,
 - 25 - tridemorph of the formula III
is from 20 1 to 1 20, and to
 - fenpropidin of the formula IV
30 is from 20 1 to 1 20
- 6 A method for controlling harmful fungi, which comprises
35 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 compound of the
formula I as set forth in claim 1 and at least one compound
40 of the formula II, III or IV as set forth in claim 1 are
applied simultaneously, that is either together or
separately, or successively
- 8 A method as claimed in claim 6 or 7, wherein the fungicidal
45 mixture or the compound of the formula I with at least one
compound of the formula II, III or IV as claimed in claim 1
is/are applied in an amount of from 0.01 to 8 kg/ha

17

- 9 A fungicidal composition, comprising the fungicidal mixture as claimed in claim 1 and a solid or liquid carrier

5

10

15

20

25

30

35

40

45

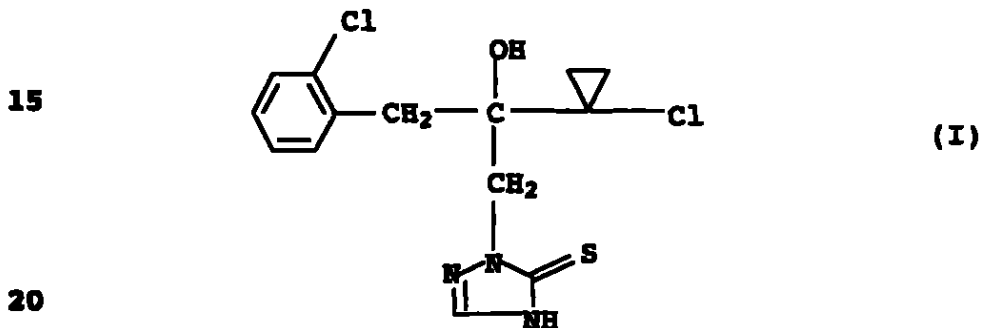
Fungicidal mixtures based on prothioconazole

Abstract

5

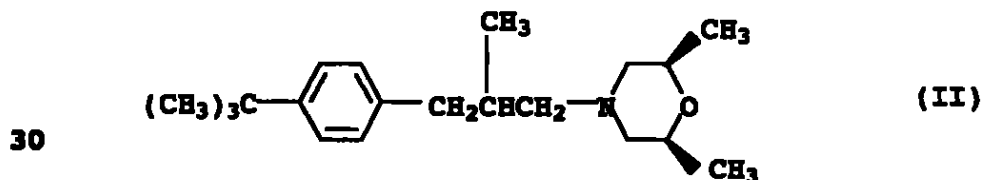
A fungicidal mixture comprising

- (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thione
 10 (prothioconazole) of the formula I or a salt or adduct thereof



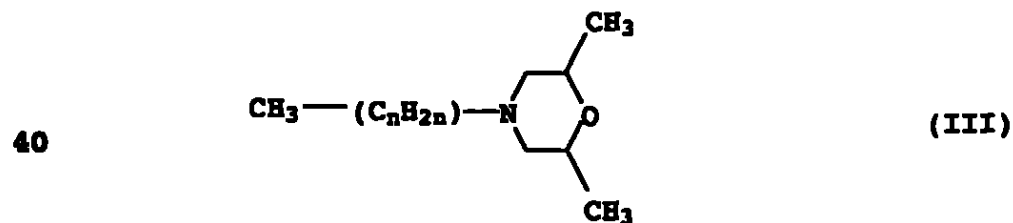
and at least one further fungicide or a salt or adduct thereof selected from the group consisting of

- 25 (2) fenpropimorph of the formula II



and

- 35 (3) tridemorph of the formula III

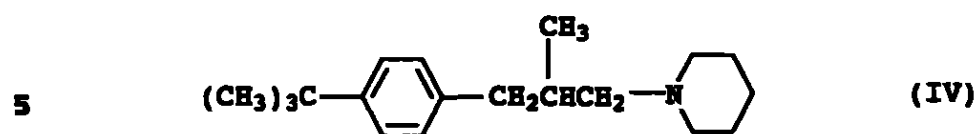


n = 10, 11, 12 (60-70%) or 13

45 and

19

(4) fenpropidin of the formula IV



in a synergistically effective amount

10 is described

15

20

25

30

35

40

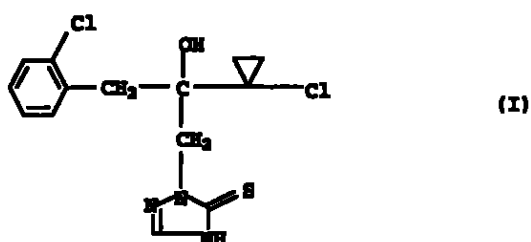
45

MEZCLAS FUNGICIDAS A BASE DE PROTIOCONAZOL

Descripción

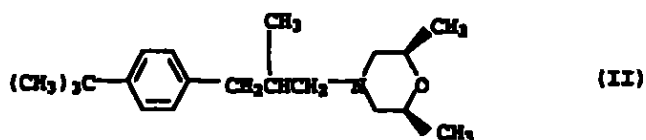
5 La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen

- (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-iona (protoconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos



10 y al menos otro fungicida o sus sales o aductos seleccionados de

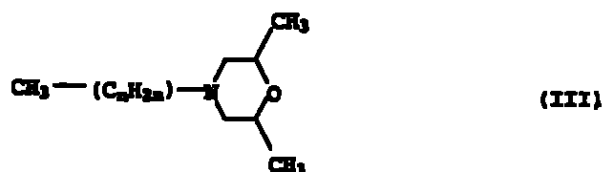
- (2) fenpropiomorfo de la fórmula II



y

- (3) tridemorfo de la fórmula III

15

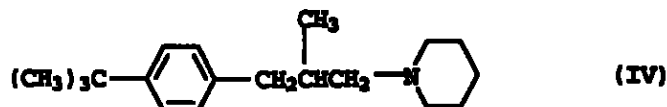


$n = 10 \text{ } 11 \text{ } 12 \text{ (60 - 70 \%)} \text{ ó } 13$

PF 53297

y

(4) fenpropidina de la fórmula IV



5 en una cantidad de acción sinérgica

Además la invención se refiere a un procedimiento para combatir hongos dañinos con mezclas del compuesto de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II III o IV y el uso de los compuestos de la fórmula I II III y IV para preparar tales mezclas así como agentes que contienen estas mezclas

10 El compuesto de la fórmula I la 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxpropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-iona (protoconazol) ya se conoce de la WO 96/16048

De la WO 98/47367 se conoce una serie de combinaciones de ingredientes activos de protoconazol con una cantidad de otros compuestos fungicidas

15 El fenpropimorfo de la fórmula II y su uso como agente fitosanitario está descrito en la DE-A-2 752 135

También el tridemorfo de la fórmula III ya es conocido y se describe en la DE-A-1 164 152

Finalmente también se conoce la fenpropidina de la fórmula IV y se describe en la DE-A-2 752 096

20

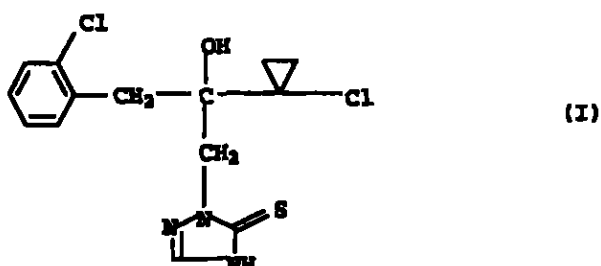
En cuanto a una disminución de las cantidades de aplicación y una mejora del espectro de acción de los compuestos conocidos de las fórmulas I II III y IV la presente invención tenía por objeto mezclas que presentan una acción mejorada

PF 53297

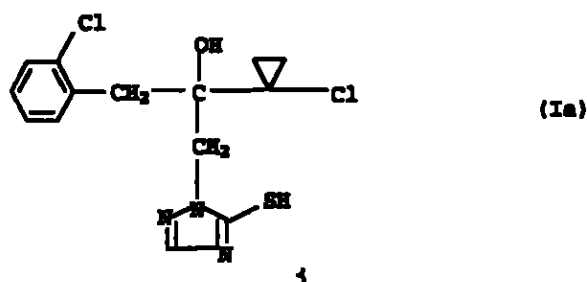
contra hongos dañinos (mezclas sinérgicas) con una cantidad total reducida de ingredientes activos aplicados

Conforme a ello se halló la mezcla de protioconazol definida al comienzo con al menos otro fungicida. También se halló que con una aplicación simultánea para ser precisos en forma conjunta o por separado del compuesto de la fórmula I con al menos otro compuesto de las fórmulas II, III o IV o con una aplicación del compuesto de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III o IV en forma sucesiva se combate mejor a los hongos dañinos que con los compuestos individuales solos.

La 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxi-propil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-ona de la fórmula I se conoce de la WO 96-16 048. El compuesto puede existir en la forma "tono" de la fórmula



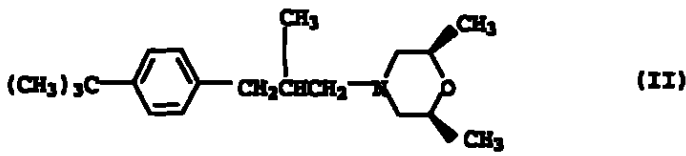
o en la forma "mercapto" tautomérica de la fórmula



PF 53297

Por motivos de simplicidad sólo está representada la forma "tuno

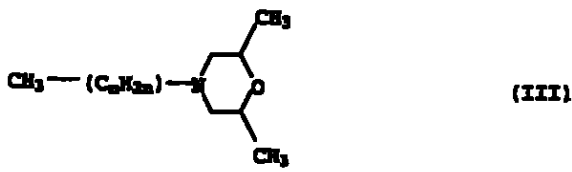
El fenpropiomorfo de la fórmula II



5

se conoce de la DE-A-2 752 135

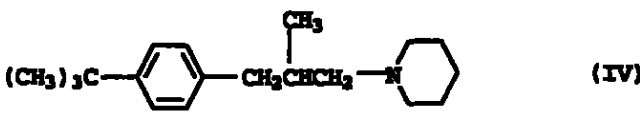
El indemorfo de la fórmula III



10 n = 10 11 12 (60 – 70 %) ó 13

está descrito en la DE-A-1 164 125

La fenpropidina de la fórmula IV



15 se conoce de la DE-A-2 752 096

Los compuestos de las fórmulas I a VI están en condiciones por el carácter básico de los átomos de nitrógeno contenidos en ellos de formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones metálicos

Los ejemplos de ácidos inorgánicos son ácidos halohídricos como ácido

fluorhídrico ácido clorhídrico ácido bromhídrico y ácido yodhídrico ácido sulfúrico
ácido fosfónico y ácido nítrico

Como ácidos orgánicos se tienen en cuenta por ejemplo ácido fórmico ácido
carbónico y ácidos alcohólicos como ácido acético ácido trifluoroacético ácido
5 tricloroacético y ácido propiónico así como ácido glicólico ácido tiocianico ácido
láctico ácido succínico ácido cítrico ácido benzoico ácido cinámico ácido oxálico
ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con radicales alquilo lineales o ramificados
con 1 a 20 átomos de carbono) ácidos arilsulfónicos o -disulfónicos (radicales
aromáticos como fenilo y naftilo que llevan uno o dos grupos de ácido sulfónico)
10 ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos con radicales alquilo lineales o ramificados
con 1 a 20 átomos de carbono) ácidos arilfosfónicos o -difosfónicos (radicales
aromáticos como fenilo y naftilo que llevan uno o dos radicales de ácido fosfónico)
donde los radicales alquilo o arilo pueden llevar otros sustituyentes por ejemplo ácido
p-toluensulfónico ácido salicílico ácido p-aminosalicílico ácido p-fenoxibenzoico
15 ácido 2-acetoxibenzoico etc.

Como iones metálicos se tienen en cuenta sobre todo los iones de los
elementos del segundo grupo principal sobre todo calcio y magnesio del tercer y
cuarto grupo principal sobre todo aluminio estaño y plomo así como del primer al
octavo grupo secundario sobre todo cromo manganeso hierro cobalto níquel cobre
20 zinc y otros Se prefieren en especial los iones metálicos de los elementos de los
grupos secundarios del cuarto período Los metales pueden existir en las diversas
valencias que les corresponden Se prefieren las mezclas de protoconazol con
fenpropimorfo

También se prefieren las mezclas de protoconazol con tridemorfo

25 También se prefieren las mezclas de protoconazol con fenpropidina

También se prefieren las mezclas triples de protoconazol con dos de los fungicidas antes mencionados

Se prefiere aplicar en la preparación de las mezclas los ingredientes activos puros de las fórmulas I II III y IV a los cuales se pueden agregar otros ingredientes
5 activos contra hongos dañinos o contra otros parásitos como insectos arácnidos o nematodos o también ingredientes activos herbicidas o reguladores del crecimiento o fertilizantes

Las mezclas del compuesto de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II III o IV o el compuesto de la fórmula I y al menos uno
10 de los compuestos de las fórmulas II III y IV en forma simultánea en forma conjunta o separada se caracterizan por una excelente acción contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos sobre todo sobre todo de la clase de los ascomicetes basidiomicetes ficomicetes y deuteromicetes Son en parte sistémicamente activos y por ello también pueden aplicarse como fungicidas de hojas y suelos

15 Tienen gran interés para el combate de un sinnúmero de hongos en distintos cultivos como algodón hortalizas (por ejemplo pepinos chauchas tomates papas y calabaza) cebada pasto avena bananas café maíz frutales arroz, centeno soja vino trigo plantas de adorno caña de azúcar y un sinnúmero de semillas

Para el combate de los siguientes hongos fitopatógenos son apropiados
20 Blumeria graminis en los cereales Erysiphe cichoracearum y Sphaerotheca fuliginea en calabazas Podosphaera leucotricha en manzanas Uncinula necator en vides variedades de Puccinia en cereales variedades de Rhizoctonia en el algodón el arroz y el césped variedades de Ustilago en cereales y caña de azúcar Venturia inaequalis en manzanas variedades de Helminthosporium en cereales Septoria nodorum en el
25 trigo Botrytis cinerea en frutillas verduras plantas de adorno y vides Cercospora

arachidicola en maníes Pseudocercospora herpotrichoides en el trigo y la cebada
 Pyricularia oryzae en el arroz, Phytophthora infestans en papas y tomates Plasmopara
 viticola en vides variedades de Pseudocercospora en lúpulo y pepinos variedades
 de Alternaria en verduras y frutas variedades de Mycosphaerella en bananas y
 5 variedades de Fusarium y Verticillium

Además se pueden utilizar como protección de materiales (por ejemplo
 protección de la madera) por ejemplo contra Paecilomyces varioti

Los compuestos de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las
 fórmulas II III y IV pueden aplicarse en forma simultánea ya sea juntos o separados o
 10 en forma consecutiva donde generalmente el orden en el caso de la aplicación por
 separado no repercute sobre el éxito del combate

Los compuestos de las fórmulas I y II se aplican usualmente en una relación de
 peso de 20 1 a 1 20 en particular de 10 1 a 1 10 preferentemente de 5 1 a 1 5

Los compuestos de las fórmulas I y III se aplican usualmente en una relación
 15 de peso de 20 1 a 1 20 sobre todo 10 1 a 1 10 de preferencia 5 1 a 1 5

Los compuestos de las fórmulas I y IV se aplican usualmente en una relación
 de peso de 20 1 a 1 20 sobre todo 10 1 a 1 10 de preferencia 5 1 a 1 5

Las cantidades de aplicación de las mezclas conformes a la invención oscilan
 sobre todo en el caso de las superficies cultivables según el tipo de efecto deseado
 20 entre 0 01 y 8 kg/ha preferentemente 0 1 y 5 kg/ha en particular 0 1 y 3 0 kg/ha

Las cantidades de aplicación son para el compuesto de la fórmula I de 0 01 a 1
 kg/ha de preferencia 0 05 a 0 5 kg/ha sobre todo 0 05 a 0 3 kg/ha

Las cantidades de aplicación para el compuesto de la fórmula II son
 correspondientemente de 0 01 a 1 kg/ha de preferencia 0 02 a 0 5 kg/ha sobre todo
 25 0 05 a 0 3 kg/ha

Las cantidades de aplicación para el compuesto de la fórmula III son correspondientemente de 0.01 a 1 kg/ha de preferencia 0.02 a 0.5 kg/ha sobre todo 0.05 a 0.3 kg/ha

Las cantidades de aplicación para el compuesto de la fórmula IV son correspondientemente de 0.01 a 1 kg/ha de preferencia 0.02 a 0.5 kg/ha sobre todo 0.05 a 0.3 kg/ha

En el tratamiento de las semillas se utilizan en general cantidades de aplicación de mezcla de 0.001 a 250 g/kg de semilla preferentemente de 0.01 a 100 g/kg en particular de 0.01 a 50 g/kg

Siempre que haya que combatir los hongos fitopatógenos la aplicación separada o conjunta del compuesto de la fórmula I y al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III y IV o las mezclas del compuesto de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III o IV se realiza rociando o fecundando las semillas, las plantas, los suelos antes o después de sembrar las plantas o antes o después del crecimiento de las mismas

Las mezclas sinérgicas fungicidas de la invención o el compuesto de la fórmula I y al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III y IV pueden utilizarse a manera de ejemplo en forma de soluciones, polvos y suspensiones directamente pulverizables o en forma de suspensiones de alto contenido acuoso, oleoso u otros dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, despolvantes, abrasivos o granulados por espolvoreo, atomización, pulverización, disgregación o vertido. La forma de utilización depende de la finalidad de aplicación; en cada caso deberá garantizarse lo más posible la distribución más precisa y homogénea de la mezcla de la invención.

Las formulaciones se preparan en una manera conocida en sí, por ejemplo por

adición de solventes y/o vehículos. A las formulaciones se agregan usualmente aditivos inertes como emulsionantes o dispersantes.

Como sustancias tensioactivas se tienen en cuenta las sales alcalinas, las sales alcalinotérreas, las sales de amonio de los ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo los ácidos sulfónicos de lignina, de fenol, de naftalina y de dibutinaftalina, así como los ácidos grasos, los alquilsulfonatos y los alquilanisulfonatos, los alquilsulfatos, los sulfatos de éter láurico y de alcoholes grasos, así como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados o glicoléteres del alcohol graso, 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, polioxetilenooctilfenoléter, isooctilfenol, octilfenol o nonilfenol, etoxilados, alquifenolpoliglicoléter, tributifenilpoliglicoléter, alquilanipoliéter-alcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de óxido etilénico de alcoholes grasos, aceite de ricino etoxilado, polioxetilenalquiléter o polioxpropileno, acetato del éter poliglicólico del alcohol láurico, éster de sorbita, lejías residuales de lignín-sulfito o metilcelulosa.

Los polvos, los abrasivos y los despolvantes pueden fabricarse mezclando o moliendo el compuesto de la fórmula I y al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III o IV o la mezcla del compuesto de la fórmula I con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II, III o IV con un vehículo sólido.

Los granulados (por ejemplo los granulados para recubrimiento e impregnación u homogéneos) pueden prepararse por unión del principio activo o de los principios activos a un vehículo sólido.

Como pigmentos de carga o vehículos sólidos sirven, por ejemplo, las tierras minerales como silicagel, ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín.

carbonato de calcio cal creta bolus loess arcilla dolomita tierra de diatomeas
 sulfato de calcio y sulfato de magnesio óxido de magnesio plásticos triturados así
 como fertilizantes como sulfato de amonio fosfato de amonio nitrato de amonio ureas
 y productos vegetales como hanna de cereales hanna de la corteza de los árboles de
 5 la madera y de las cáscaras de las nueces polvo de celulosa u otros vehículos
 sólidos

Las formulaciones contienen en general del 0.1 al 95 % en peso
 preferentemente del 0.5 al 90 % en peso del compuesto de la fórmula I y al menos uno
 de los compuestos de las fórmulas II III o IV o la mezcla del compuesto de la fórmula I
 10 con al menos uno de los compuestos de las fórmulas II III o IV Los principios activos
 se aplican en este caso con una pureza del 90 % al 100 % preferentemente del 95 %
 al 100 % (según el espectro NMR o HPLC)

La aplicación de los compuestos de las fórmulas I II III y IV de las mezclas o
 las correspondientes formulaciones se realiza de manera tal que se trata a los hongos
 15 dañinos su hábitat o las plantas semillas suelos superficies materiales o espacios
 que deben ser liberados de ellos con una cantidad de la mezcla de acción fungicida o
 del compuesto de la fórmula I y al menos uno de los compuestos de las fórmulas II III
 o IV aplicándolos por separado

La aplicación puede efectuarse antes o luego de la infección de los hongos
 20 dañinos

Ejemplo de aplicación

El efecto sinérgico de las mezclas de la invención se pudo demostrar a través
 de los siguientes ensayos

Los principios activos se prepararon juntos o separados como emulsión al 10 %
 25 en una mezcla del 63 % en peso de ciclohexanona y el 27 % en peso de emulsionante

PF 53297

y se diluyeron con agua según la concentración deseada

La evaluación se realizó comprobando las superficies de las hojas infectadas en porcentaje. Estos valores en % se convirtieron en grados de acción. El grado de acción (W) se determinó según la fórmula de Abbot tal como sigue

5

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) 100$$

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

β equivale a la infección de los hongos de las plantas no tratadas (de control) en

10 %

Con un grado de acción de 0 la infección de las plantas tratadas equivale a la de las plantas de control no tratadas. Con un grado de acción de 100 las plantas tratadas no presentaron ninguna infección.

Los grados de acción esperables de las mezclas de principios activos fueron calculadas según la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15: 20-22 (1967)] y comparados con los grados de acción observados.

15

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

20 E grado de acción esperable expresado en % del control no tratado al aplicar la mezcla de los principios activos A y B en las concentraciones a y b

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

y grado de acción expresado en % del control no tratado al aplicar el principio

25 activo B en la concentración b

PF 53297

Ejemplo de aplicación 1 Eficacia contra el mildú del trigo ocasionado por *Erysiphe* [syn *Blumena*] *graminis* forma *specialis tritici*

Se rociaron hojas de brotes de trigo germinados en macetas de la clase Kanzler® hasta mojarlas con una suspensión acuosa en la concentración de
 5 ingrediente activo indicada más abajo. La suspensión o emulsión se preparó a partir una solución madre con el 10 % de principio activo en una mezcla compuesta por el 85 % de ciclohexanona y el 5 % de emulsionante. 24 horas después de secar la capa rociada, las plantas se espolvorearon con esporas del mildú del trigo (*Erysiphe* [syn *Blumena*] *graminis* forma *specialis tritici*). A continuación se cultivaron las plantas en
 10 invernadero a temperaturas de entre 20 y 24° C y a 60 – 90 % de humedad relativa ambiente. Luego de 7 días se calculó la dimensión del desarrollo del mildú en forma visual en % de infección de la superficie de las hojas.

Los valores determinados visualmente para el porcentaje del área de las superficies de la hoja infectadas se convirtieron en grados de acción expresados en %
 15 del control no tratado. Un grado de eficacia 0 es el mismo nivel de infección que en el control no tratado. un grado de acción 100 es un nivel de infección del 0 %. Los grados de acción esperables para las combinaciones de principios activos se determinaron usando la fórmula de Colby antes mencionada y se compararon con los grados de eficacia observados.

20

PF 53297

Tabla 1

Ingrediente activo	Concentración de ingrediente activo en el caldo de pulverización en ppm	Grado de acción en % del control no tratado
Control (no tratado)	(77 % de infección)	0
Compuesto de la fórmula I = protoconazol	1 0 25	0 0
Compuesto de la fórmula II = fenpropimorfo	2 5 0 6 0 15	74 0 0
Compuesto de la fórmula III = tridemorfo	2 5 0 6 0 15	48 0 0
Compuesto de la fórmula IV = fenpropidina	0 6 0 15	61 0

Tabla 2

Combinaciones de acuerdo con la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula II = fenpropimorfo 0 25 + 2 5 ppm mezcla 1 10	87	74
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto II = fenpropimorfo 1 + 2 5 ppm mezcla 1 2 5	87	74
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	35	0
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	74	0
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	48	0

PF 53297

Combinaciones de acuerdo con la Invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto de la fórmula I = protioconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 2 5 ppm mezcla 1 10	61	48
Compuesto de la fórmula I = protioconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 1 + 2 5 ppm mezcla 1 2 5	99	48
Compuesto de la fórmula I = protioconazol + Compuesto III = tridemorfo 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	61	0
Compuesto de la fórmula I = protioconazol + Compuesto III = tridemorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	74	0
Compuesto de la fórmula I = protioconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	87	0
Compuesto I = protioconazol + Compuesto de la fórmula IV = fenpropidina 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	100	61
Compuesto I = protioconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	100	61
Compuesto I = protioconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	81	0

*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby

De los resultados del ensayo se desprende que el grado de acción observado
5 en todas las relaciones de mezcla es mayor al grado de acción calculado previamente
según la fórmula de Colby (de Synerg 172 XLS)

Ejemplo de aplicación 2 Eficacia curativa contra *Puccinia recondita* del trigo

ocasionada por *Puccinia recondita*

Se espolvorearon hojas de brotes de trigo germinados en macetas de la clase Kanzler[®] con esporas de *Puccinia recondita*. Luego se colocaron las macetas durante 24 horas en una cámara con una elevada humedad ambiente (90 a 95 %) y a 20 – 22°

- 5 C Durante este tiempo las esporas germinaron y las cadenas de gérmenes penetraron en el tejido de las hojas. Las plantas infectadas se rociaron hasta empaparlas al día siguiente con una suspensión acuosa de ingrediente activo indicada más abajo. La suspensión o emulsión se preparó a partir una solución madre con el 10 % de principio activo en una mezcla compuesta por el 85 % de ciclohexanona y el 5 %
- 10 de emulsionante. Después de secar la capa rociada, las plantas de ensayo se cultivaron en invernadero a temperaturas de entre 20 y 22° C y a 65 – 70 % de humedad relativa ambiente durante 7 días. Posteriormente se calculó la dimensión del desarrollo del hongo en las hojas.

- Los valores determinados visualmente para el porcentaje del área de las
- 15 superficies de la hoja infectadas se convirtieron en grados de acción expresados en % del control no tratado. Un grado de eficacia 0 es el mismo nivel de infección que en el control no tratado. Un grado de acción 100 es un nivel de infección del 0 %. Los grados de acción esperables para las combinaciones de principios activos se determinaron usando la fórmula de Colby antes mencionada y se compararon con los grados de
- 20 eficacia observados.

Tabla 3

Ingrediente activo	Concentración de Ingrediente activo en el caldo de pulverización en ppm	Grado de acción en % del control no tratado
control (no tratado)	(90 % de infección)	0

Ingrediente activo	Concentración de Ingrediente activo en el caldo de pulverización en ppm	Grado de acción en % del control no tratado
Compuesto de la fórmula I = protoconazol	1	78
	0 25	22
Compuesto II = fenpropimorfo	2 5	22
	0 6	0
	0 15	0
Compuesto III = tridemorfo	2 5	0
	0 6	0
	0 15	0
Compuesto IV = fenpropidina	2 5	44
	0 6	0
	0 15	0

Tabla 4

Combinaciones de acuerdo con la invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula II = fenpropimorfo 0 25 + 2 5 ppm mezcla 1 10	55	44
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto II = fenpropimorfo 1 + 2 5 ppm mezcla 1 2 5	92	83
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	44	22
Compuesto I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	94	78

PF 53297

Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto = fenpropimorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	44	22
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 2 5 ppm mezcla 1 10	44	22
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 1 + 2 5 ppm mezcla 1 2 5	92	78

Combinaciones de acuerdo con la Invención	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	44	22
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	89	78
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	44	22
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula IV = fenpropidina 0 25 + 2 5 ppm mezcla 1 10	78	57
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 6 ppm mezcla 1 2 5	44	22
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 1 + 0 6 ppm mezcla 1 1 6	97	78
Compuesto de la fórmula I = protoconazol + Compuesto de la fórmula III = tridemorfo 0 25 + 0 15 ppm mezcla 1 1 6	33	22

*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby

PF 53297

De los resultados del ensayo se desprende que el grado de acción observado en todas las relaciones de mezcla es mayor al grado de acción calculado previamente según la fórmula de Colby (de Synerg 172 XLS)

5

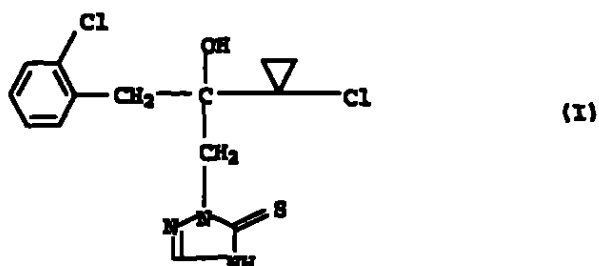
PF 53297

REIVINDICACIONES

1 Mezcla fungicida caracterizada porque contiene

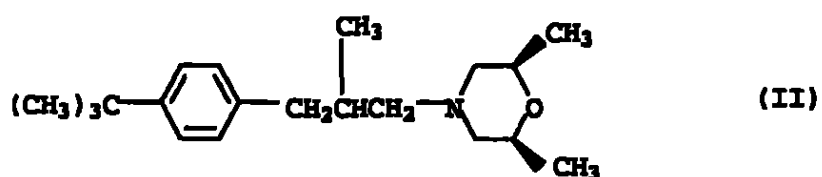
- (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-
 tnazol-3-tiona (protrioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos

5



y al menos otro fungicida o sus sales o aductos seleccionados de

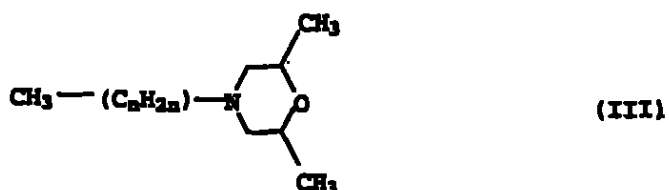
- (2) fenpropimorfo de la fórmula II



10

y

- (3) indemorfo de la fórmula III



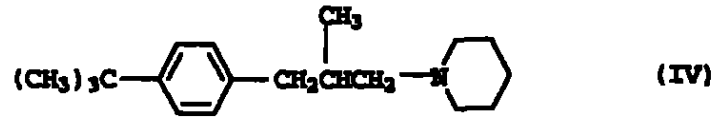
15

$n = 10 \text{ } 11 \text{ } 12 \text{ (} 60 - 70 \% \text{) } \text{ó } 13$

PF 53297

y

(4) fenpropidina de la fórmula IV



5 en una cantidad de acción sinérgica

2 Mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque contiene protoconazol de la fórmula I y fenpropimorfo de la fórmula II

3 Mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque contiene protoconazol de la fórmula I y tridemorfo de la fórmula III

10 4 Mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque contiene protoconazol de la fórmula I y fenpropidina

5 Mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque la relación de peso de protoconazol de la fórmula I respecto de

– fenpropimorfo de la fórmula II

15 es de 20 1 a 1 20

– tridemorfo de la fórmula III

es de 20 1 a 1 20 y

– fenpropidina de la fórmula IV

es de 20 1 a 1 20

20 6 Procedimiento para combatir hongos dañinos caracterizado porque se trata a los hongos dañinos su hábitat o a las plantas semillas suelos superficies materiales o espacios a liberar de ellos con la mezcla fungicida de acuerdo con la reivindicación

1

PF 53297

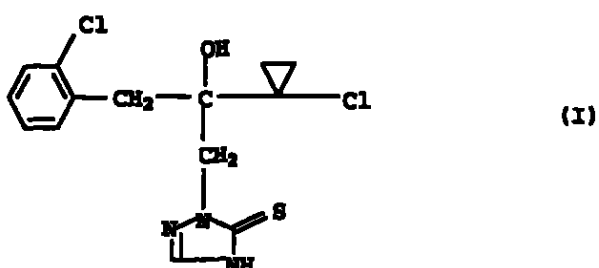
- 7 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 caracterizada porque se aplica el compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un compuesto de las fórmulas II III o IV de acuerdo con la reivindicación 1 en forma simultánea para ser precisos en conjunto o por separado o en forma sucesiva
- 5 8 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7 caracterizada porque se aplica la mezcla fungicida o el compuesto de la fórmula I con al menos un compuesto de las fórmulas II III o IV de acuerdo con la reivindicación 1 en una cantidad de 0.01 a 8 kg/ha
- 9 Agente fungicida caracterizado porque contiene la mezcla fungicida de
- 10 acuerdo con la reivindicación 1 así como un vehículo sólido o líquido

MEZCLAS FUNGICIDAS A BASE DE PROTIOCONAZOL

RESUMEN

Mezcla fungicida que contiene

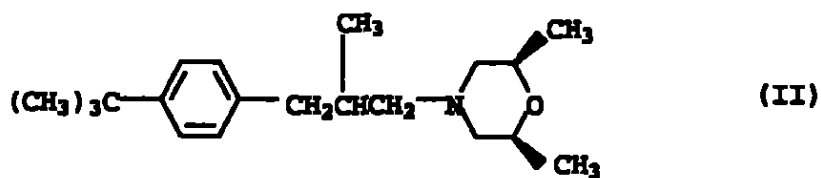
- 5 (1) 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxipropil]-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-tiona (protioconazol) de la fórmula I o sus sales o aductos



y al menos otro fungicida o sus sales o aductos seleccionados de

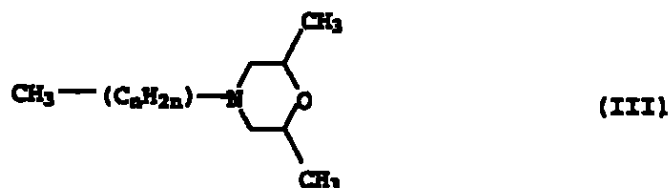
- (2) fenpropiomorfo de la fórmula II

10



y

- (3) indemorfo de la fórmula III

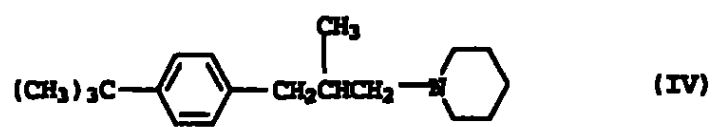


15

$n = 10, 11, 12 (60 - 70 \%) \text{ ó } 13$

y

(4) fenpropidina de la fórmula IV



5 en una cantidad de acción sinérgica



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Reynal
Facilidades S.A.
Santiago, Chile

73

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

74

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion 04094997 00000000 Folios 74

Fecha (AMB): 2004-09-23 17:24 12

Tramite 011 PCI-PATENT 329 FASE INCI 411 PRESENTA

Dependencia 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 74,333

FECHA : SEPTIEMBRE 20 DE 2004

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	32738683	20/09/2004	22,553,000 00

CONCEPTO

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	422 000 00
		TOTAL :	422,000 00

SOM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

06 00361-891-029-8

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	JESUARIC	RADICADOR
PATENTE DE INVENCIÓN	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención.	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL	()	()
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO	()	()
Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable

Fecha



2020
Bogotá D C

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Oficio N° 5585

ASUNTO	Radicación N°	04-94997
	Solicitud internacional	PCT/EP2003/01930
	Fecha inicio fase nacional	01/10/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT) regla 51 bis del Reglamento y Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio se le comunica que

□ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486)

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486 se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2 literal e) del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica N° 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 OCT 2004

202057