

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 492**

51 Int. Cl.:

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 3/00 (2006.01)

A01N 47/38 (2006.01)

A01N 37/38 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

A01N 37/34 (2006.01)

A01N 47/14 (2006.01)

A01N 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2006 E 06778106 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 1912503**

54 Título: **Mezclas fungicidas que contienen anilidas de ácido 1-metil-pirazol-4-ilcarboxílico sustituidas**

30 Prioridad:

05.08.2005 DE 102005037677

02.02.2006 EP 06101198

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.10.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DIETZ, JOCHEN;
GEWEHR, MARKUS;
STRATHMANN, SIEGFRIED;
STIERL, REINHARD;
WERNER, FRANK y
SCHERER, MARIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 510 492 T3

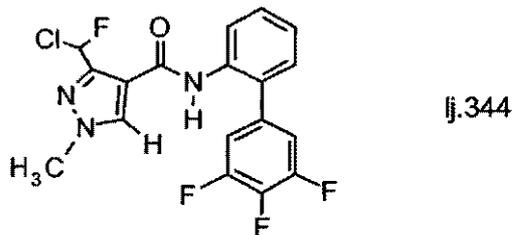
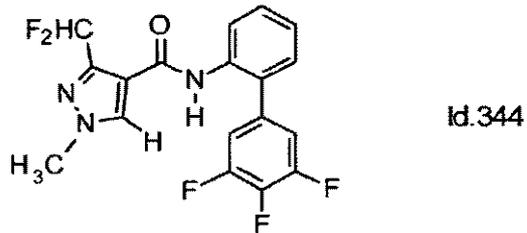
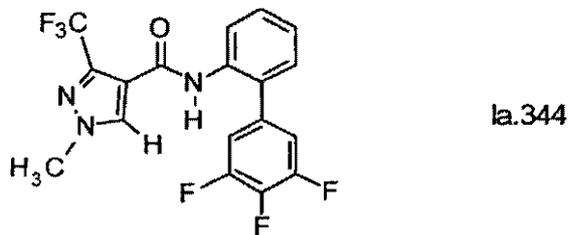
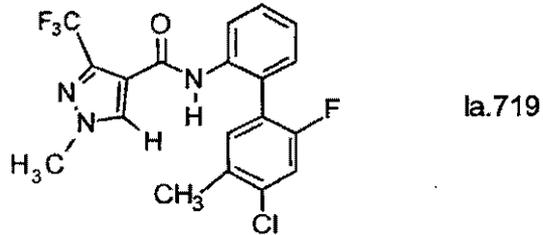
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas fungicidas que contienen anilidas de ácido 1-metilpirazol-4-ilcarboxílico sustituidas

La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen como componentes activos

1) una anilida de ácido 1-metilpirazol-4-ilcarboxílico de fórmula la.719, la.344, Id.344 o lj.344



5

y

2) un principio activo II seleccionado de A) a F):

A) azoles, seleccionados de epoxiconazol, triticonazol y pro-cloraz;

B) la estrobilurina piraclostrobina;

10 C) la amida de ácido carboxílico dimetomorf;

D) el compuesto heterocíclico 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina;

E) el carbamato metiram;

F) otros fungicidas seleccionados de clortalonilo y metrafenon;

15 en una cantidad sinérgicamente eficaz.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para combatir hongos dañinos con una mezcla de componente 1) y al menos uno de los principios activos II, al uso del componente 1) con el principio o los principios activos II para la preparación de tales mezclas así como a agentes y semilla que contienen estas mezclas.

5 Las anilidas de ácido 1-metilpirazol-4-ilcarboxílico denominadas anteriormente componente 1), su preparación y su efecto contra hongos dañinos son conocidos por la bibliografía (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 545 099, EP-A 589 301 y WO 99/09013) o se pueden preparar de la forma que se describe allí.

Sin embargo, las anilidas de ácido 1-metil-pirazol-4-ilcarboxílico conocidas, en particular en caso de dosis de aplicación reducidas, solo son moderadamente satisfactorias.

10 Los principios activos II que se han mencionado anteriormente como componente 2), su preparación y su efecto contra hongos perjudiciales en general son conocidos (véanse, por ejemplo, <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); están disponibles en el mercado.

Epoxiconazol, (2*RS*,3*SR*)-1-[3-(2-clorofenil)-2,3-epoxi-2-(4-fluorofenil)propil]-1*H*-1,2,4-triazol (documento EP-A 196 038);

15 procloraz, propil-[2-(2,4,6-triclorofenoxi)-etil]-amida de ácido imidazol-1-carboxílico (documento US 3.991.071); triticonazol, (5*E*)-5-[(4-clorofenil)metilen]-2,2-dimetil-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol (documento FR 26 41 277);

metiram, etilenbis(ditiocarbamato) de amoniato de cinc (documento US 3.248.400);

5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidina (documento WO 98/46607);

10 clorotalonilo, 2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo (documento US 3.290.353);

metrafenon, 3'-bromo-2,3,4,6'-tetrametoxi-2',6-dimetilbenzofenona (documento US 5.945.567);

20 dimetomorf, 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-1-morfolin-4-il-propenona (documento EP-A 120 321);

piraclostrobina, éster de metilo de ácido *N*-{2-[1-(4-clorofenil)-1*H*-pirazol-3-iloximetil]fenil}(*N*-metoxi)carbamínico (documento WO 96/01256).

El documento WO 2005/034628 describe mezclas sinérgicas de fungicidas con anilidas de ácido pirazolcarboxílico.

25 El documento WO 2006/087343 describe anilidas de ácido pirazolcarboxílico fungicidas y propone mezclas con otras sustancias activas.

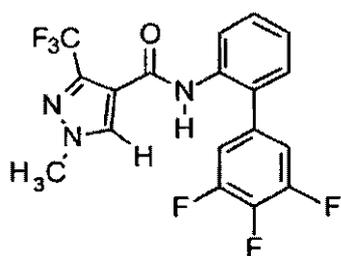
Con vistas a una reducción de las dosis de aplicación y una ampliación del espectro de acción de los principios activos I y II, la presente invención tenía como objetivo mezclas que mostrasen, con una cantidad total reducida de principios activos distribuidos, un efecto mejorado contra hongos perjudiciales, en particular para determinadas indicaciones.

30 Por consiguiente, se hallaron las mezclas definidas al principio de los principios activos I y II. Además se halló que con aplicación simultánea, concretamente, conjunta o por separado, de al menos un compuesto I y de al menos uno de los principios activos II o del compuesto o los compuestos I y al menos uno de los principios activos II uno tras otro se pueden combatir mejor los hongos perjudiciales que con los compuestos individuales en solitario (mezclas sinérgicas).

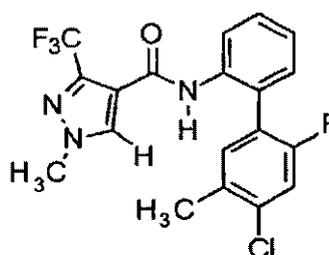
Mediante la aplicación simultánea conjunta o por separado del componente 1) con al menos un principio activo II se aumenta la eficacia fungicida en un grado superaditivo.

Los compuestos la.719, la.344, Id.344 e Ij.344 pueden estar presentes en distintas modificaciones cristalinas que se pueden diferenciar en la eficacia biológica.

40 Las anilidas de ácido 1-metil-pirazol-4-ilcarboxílico son la.344 y la.719,



la.344



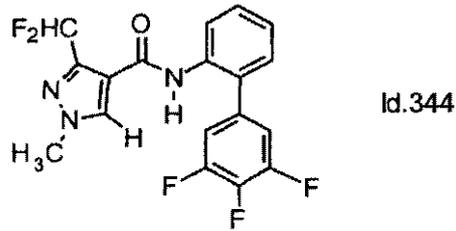
la.719

enumeradas en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2:

| Compuesto N° | P.f. [°C] |
|--------------|-----------|
| la.344 | 120-124 |
| la.719 | 106-108 |

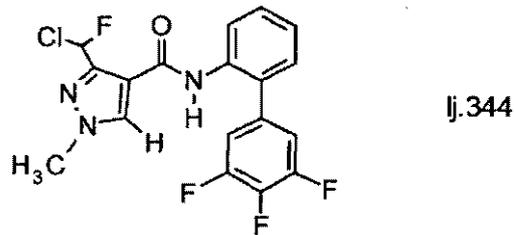
y el compuesto Id.344:



| Compuesto N° | P.f. [°C] |
|--------------|-----------|
| N° Id.344 | 156-158 |

5

así como el compuesto lj.344:



| Compuesto N° | P.f. [°C] |
|--------------|-------------------|
| N° lj.344 | 154-157, es decir |

- 10 *N*-(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metil-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-trifluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-trifluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico.

- 15 Las mezclas contienen el componente 1) con un principio activo seleccionado del grupo de los A) azoles, seleccionados de epoxiconazol, triticonazol y procloraz, del grupo B) piraclostrobina, del grupo C) dimetomorf, del grupo D) 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, del grupo E) metiram y del grupo F) otros fungicidas seleccionados de clorotalonilo y metrafenon.

Están indicadas combinaciones preferentes de principios activos en las siguientes Tablas 3 a 9:

Tabla 3

| Combinaciones de principios activos con principios activos II del grupo A): | |
|---|---------------------|
| Componente 1) | Principio activo II |
| Ij.344 | epoxiconazol |
| Id.344 | epoxiconazol |
| Ia.344 | epoxiconazol |
| Ij.344 | triticonazol |
| Id.344 | triticonazol |
| Ia.344 | triticonazol |
| Ij.344 | procloraz |
| Id.344 | procloraz |
| Ia.344 | procloraz |

Tabla 4

| Combinaciones de principios activos con principio activo II del grupo B): | |
|---|---------------------|
| Componente 1) | Principio activo II |
| Ij.344 | piraclostrobina |
| Id.344 | piraclostrobina |
| Ia.344 | piraclostrobina |

5

Tabla 5

| Combinaciones de principios activos con principio activo II del grupo C): | |
|---|---------------------|
| Componente 1) | Principio activo II |
| Ij.344 | dimetomorf |
| Id.344 | dimetomorf |
| Ia.344 | dimetomorf |

Tabla 6

| Combinaciones de principios activos con principio activo II del grupo D): | |
|---|---|
| Componente 1) | Principio activo II |
| Ij.344 | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| Id.344 | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| Ia.344 | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |

Tabla 7

| Combinaciones de principios activos con principio activo II del grupo E): | |
|---|---------------------|
| Componente 1) | Principio activo II |
| lj.344 | metiram |
| ld.344 | metiram |
| la.344 | metiram |

Tabla 8

| Combinaciones de principios activos con principios activos II del grupo F): | | |
|---|---------------|---------------------|
| Mezcla | Componente 1) | Principio activo II |
| Nº F.5 | lj.344 | clorotalonilo |
| Nº F.6 | ld.344 | clorotalonilo |
| Nº F.10 | la.344 | clorotalonilo |
| Nº F.29 | lj.344 | metrafenon |
| Nº F.30 | ld.344 | metrafenon |
| Nº F.34 | la.344 | metrafenon |

5

Tabla 9

| Combinaciones de principios activos con dos principios activos II: | | |
|---|---------------------|---------------------|
| Componente 1) | Principio activo II | Principio activo II |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | epoxiconazol |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | epoxiconazol |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | epoxiconazol |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | epoxiconazol |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | triticonazol |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | triticonazol |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | triticonazol |

(continuación)

| Combinaciones de principios activos con dos principios activos II: | | |
|---|---------------------|--|
| Componente 1) | Principio activo II | Principio activo II |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | triticonazol |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | piraclostrobina | metrafenon |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | epoxiconazol | metrafenon |

ES 2 510 492 T3

(continuación)

| Combinaciones de principios activos con dos principios activos II: | | |
|---|---|--|
| Componente 1) | Principio activo II | Principio activo II |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | triconazol | metrafenon |
| <i>N</i> -(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-tri-fluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina | metrafenon |
| <i>N</i> -(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-carboxílico | 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina | metrafenon |

Las mezclas de componente 1) y al menos uno de los principios activos II o el uso simultáneo conjunto o por separado de al menos un componente 1) con al menos uno de los principios activos II se caracterizan por una eficacia excelente frente a un amplio espectro de hongos fitopatógenos, en particular de la clase de los *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes* y *Peronosporomycetes* (sin. *Oomycetes*). En parte tienen eficacia sistémica y se pueden emplear en la protección de plantas como fungicidas de hoja, de desinfección y de suelo. Se pueden usar también para el tratamiento de la semilla.

Tienen una importancia particular para combatir múltiples hongos en distintas plantas de cultivo tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, plátanos, algodón, soja, café, caña de azúcar, uvas, plantas frutales y decorativas y plantas horticolas, tales como pepinillos, judías, tomates, patatas y calabazas así como en las semillas de estas plantas.

En especial son adecuadas para combatir las siguientes enfermedades vegetales:

- especies de *Alternaria* en hortalizas, colza, remolachas azucareras y fruta y arroz, por ejemplo, *A. solani* o *A. alternata* en patatas y tomates,
- especies de *Aphanomyces* en remolachas azucareras y hortalizas,
- especies de *Ascochyta* en cereales y hortalizas,
- especies de *Bipolaris* y *Drechslera* en maíz, cereales, arroz y césped, por ejemplo *D. maydis* en maíz,
- *Blumeria graminis* (oidio) en cereales,
- *Botrytis cinerea* (moho gris) en fresas, hortalizas, flores y vides,
- *Bremia lactucae* en lechuga,
- especies de *Cercospora* en maíz, semillas de soja, arroz y remolachas azucareras,
- especies de *Cochliobolus* en maíz, cereales, arroz, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* en cereales, *Cochliobolus miyabeanus* en arroz,
- especies de *Colletotricum* en semilla de soja y algodón,
- especies de *Drechslera*, especies de *Pyrenophora* en maíz, cereales, arroz y césped, por ejemplo, *D. teres* en cebada o *D. tritici-repentis* en trigo,
- enfermedad de la madera en vid, causada por *Phaeoacremonium chlamydosporium*, *Ph. Aleophilum* y *Formitipora punctata* (sin. *Phellinus punctatus*),
- especies de *Exserohilum* en maíz,
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en plantas de pepinos,
- especies de *Fusarium* y *Verticillium* en distintas plantas, por ejemplo, *F. graminearum* o *F. culmorum* en cereales o *F. oxysporum* en múltiples plantas, por ejemplo, tomates,
- *Gaeumanomyces graminis* en cereales,
- especies de *Gibberella* en cereales y arroz (por ejemplo, *Gibberella fujikuroi* en arroz),
- complejo de manchas en granos en arroz,
- especies de *Helminthosporium* en maíz y arroz,
- *Microdochium nivale* en cereales,
- especies de *Mycosphaerella* en cereales, plátanos y cacahuetes, por ejemplo, *M. graminicola* en trigo o *M. fijiesis* en plátanos,
- especies de *Peronospora* en col y planyas de cebolla, por ejemplo, *P. brassicae* en col o *P. destructor* en cebolla,
- *Phakopsara pachyrhizi* y *Phakopsara meibomiaae* en semillas de soja,
- especies de *Phomopsis* en semillas de soja y girasoles,
- *Phytophthora infestans* en patatas y tomates,
- especies de *Phytophthora* en distintas plantas, por ejemplo, *P. capsici* en pimiento,
- *Plasmopara viticola* en vides,
- *Podosphaera leucotricha* en manzana,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* en cereales,
- *Pseudoperonospora* en distintas plantas, por ejemplo, *P. cubensis* en pepino o *P. humili* en lúpulo,
- especies de *Puccinia* en distintas plantas, por ejemplo, *P. triticina*, *P. striiformis*, *P. hordei* o *P. graminis* en cereales o *P. asparagi* en espárrago,
- *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae* en arroz,
- *Pyricularia grisea* en césped y cereales,
- *Pythium spp.* en césped, arroz, maíz, algodón, colza, girasoles, remolachas azucareras, hortalizas y otras plantas, por ejemplo, *P. ultimum* en distintas plantas, *P. aphanidermatum* en césped,
- especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz, patatas, césped, maíz, colza, remolachas azucareras, hortalizas y en distintas plantas, por ejemplo, *R. solani* en remolachas y distintas plantas,
- *Rhynchosporium secalis* en cebada, centeno y triticale,
- especies de *Sclerotinia* en colza y girasoles,
- *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo,
- *Erysiphe* (sin. *Uncinula*) *necator* en vid,
- especies de *Setosphaeria* en maíz y césped,
- *Sphaelotheca reiliania* en maíz,
- especies de *Thielaviopsis* en semillas de soja y algodón,
- especies de *Tilletia* en cereales,

- especies de *Ustilago* en cereales, maíz y caña de azúcar, por ejemplo, *U. maydis* en maíz,
- especies de *Venturia* (moteado) en manzanas y peras, por ejemplo, *V. inaequalis* en manzana.

Además, las mezclas de acuerdo con la invención son adecuadas para combatir hongos perjudiciales en la protección de materiales (por ejemplo, madera, papel, dispersiones para la pintura, fibras o tejidos) y en la protección de reservas. En la protección de madera se consideran, en particular, los siguientes hongos perjudiciales: ascomicetos tales como *Ophiostoma* spp., *Ceratocystis* spp., *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* spp., *Chaetomium* spp., *Humicola* spp., *Petriella* spp., *Trichurus* spp.; basidiomicetos tales como *Coniophora* spp., *Coriolus* spp., *Gloeophyllum* spp., *Lentinus* spp., *Pleurotus* spp., *Poria* spp., *Serpula* spp. y *Tyromyces* spp.; deuteromicetos tales como *Aspergillus* spp., *Cladosporium* spp., *Penicillium* spp., *Trichoderma* spp., *Alternaria* spp., *Paecilomyces* spp. y cigomicetos tales como *Mucor* spp., además en la protección de materiales las siguientes levaduras: *Candida* spp. y *Saccharomyces cerevisiae*.

El componente 1) con al menos uno de los principios activos II se pueden distribuir de forma simultánea, concretamente, de forma conjunta o por separado o uno tras otro, no teniendo el orden con una aplicación por separado generalmente ningún efecto sobre el éxito al combatir.

Preferentemente, en la preparación de las mezclas se emplean los principios activos puros, a los que se pueden añadir mediante mezcla otros principios activos contra hongos perjudiciales o contra otros parásitos tales como insectos, arácnidos o nematodos, o incluso principios activos herbicidas o reguladores del crecimiento o fertilizantes.

Tales mezclas de tres principios activos están compuestas, por ejemplo, por un compuesto de fórmula I, en particular *N*-(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-trifluoro-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 1-metil-3-difluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico o *N*-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-amida de ácido 3-clorofluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, un azol del grupo A) epoxiconazol o triticonazol y un insecticida, considerándose en particular fipronilo y neonicotinoides tales como acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam.

Habitualmente se aplican mezclas de al menos un componente 1) y al menos un principio activo II. Sin embargo, también mezclas de al menos un componente 1) con dos o, en caso deseado, varios componentes activos pueden ofrecer ventajas particulares.

Como otros componentes activos en el sentido anterior se consideran en particular los principios activos II que se han mencionado anteriormente y, en particular, los principios activos II preferentes que se han mencionado anteriormente.

El componente 1) y el principio o los principios activos II se aplican habitualmente en una relación en peso de 100:1 a 1:100, preferentemente de 20:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:10.

Los otros componentes activos se mezclan, en caso deseado, en proporción de 20:1 a 1:20 con el componente 1).

Las cantidades de aplicación de las mezclas de acuerdo con la invención, sobre todo en superficies de cultivo agrícolas, dependiendo del tipo de los componentes 1) y 2) así como del efecto deseado, se encuentran en de 5 g/ha a 2000 g/ha, preferentemente de 20 a 1500 g/ha, en particular de 50 a 1000 g/ha.

Las cantidades de aplicación para el componente 1) I se encuentran, correspondientemente, por norma general en de 1 a 1000 g/ha, preferentemente de 10 a 900 g/ha, en particular de 20 a 750 g/ha.

Las cantidades de aplicación para el principio activo II se encuentran, correspondientemente, por norma general en de 1 a 2000 g/ha, preferentemente del 10 a 1500 g/ha, en particular de 40 a 1000 g/ha.

En el tratamiento de semilla se usan en general cantidades de aplicación de mezcla de 1 a 1000 g por 100 kg de semilla, preferentemente de 1 a 750 g por 100 kg, en particular de 5 a 500 g por 100 kg de semilla.

El procedimiento para combatir hongos perjudiciales se realiza mediante la aplicación por separado o conjunta del componente 1) y al menos uno de los principios activos II o una mezcla de componente 1) y al menos uno de los principios activos II, mediante pulverización o espolvoreo de las semillas, de las plantas o de los suelos antes o después de sembrar las plantas o antes o después de emerger las plantas.

Las mezclas fungicidas de acuerdo con la invención o el componente 1) y al menos uno de los principios activos II se pueden traspasar a las formulaciones habituales, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas y granulados. La forma de aplicación se rige según el respectivo fin de uso; en cualquier caso debe garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible de la mezcla de acuerdo con la invención.

Las formulaciones se preparan de forma en sí conocida, por ejemplo, mediante dilución de los principios activos con disolventes y/o vehículos, en caso deseado con uso de emulsionantes y dispersantes. Para esto se consideran como disolventes/coadyuvantes en esencia:

- agua, disolventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso[®], xileno), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes, (por ejemplo, metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo, ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas, (*N*-metilpirrolidona, *N*-octilpirrolidona), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, amidas de ácidos grasos de dimetilo, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Básicamente se pueden usar también mezclas de disolventes.
- vehículos tales como polvos de minerales naturales (por ejemplo, caolines, tierras arcillosas, talco, creta) y polvos de minerales sintéticos (por ejemplo, dióxido de silicio de alta dispersión, silicatos); emulsionantes tales como emulsionantes no ionógenos y aniónicos (por ejemplo, éter de alcohol graso de polioxietileno, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y dispersantes tales como licores residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.

Como sustancias con actividad superficial se consideran sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio de ácido ligninosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalensulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y éteres de glicol de alcoholes grasos sulfatados, además productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, productos de condensación del naftaleno o del ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléteres, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenolpoliglicoléteres, tributilfenilpoliglicoléteres, tristerilfenilpoliglicoléteres, alquil-arilpolieteralcoholes, condensados de alcohol y de alcohol graso y óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaalquiléteres, polioxipropileno etoxilado, poliglicoleteracetales de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, lejías sulfúricas residuales de lignina y metilcelulosa.

Para la preparación de soluciones directamente pulverizables, emulsiones, pastas o dispersiones en aceite se consideran fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tales como queroseno o gasóleo, además aceites de alquitrán de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes muy polares, por ejemplo, dimetilsulfóxido, *N*-metilpirrolidona o agua.

Los agentes en polvo, de distribución o de espolvoreo se pueden preparar mediante mezcla o molienda conjunta de las sustancias eficaces con al menos un vehículo sólido.

Se pueden preparar granulados, por ejemplo, granulados de envoltura, impregnación y homogéneos, mediante unión de los principios activos a al menos un vehículo sólido. Los vehículos sólidos son, por ejemplo, tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, attaclay, piedra caliza, cal, creta, arcilla ferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, madera y cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros vehículos sólidos.

Las formulaciones contienen en general del 0,01 al 95 % en peso, preferentemente del 0,1 al 90 % en peso del componente 1) y al menos uno de los principios activos II o de la mezcla de componente 1) con al menos uno de los principios activos II. A este respecto se emplean los principios activos en una pureza del 90 % al 100 %, preferentemente del 95 % al 100 % (según espectro de RMN o HPLC).

Son ejemplos de formulaciones: 1. Productos para la dilución en agua

A) Concentrados solubles en agua (SL)

10 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se disuelven con 90 partes en peso de agua o un disolvente soluble en agua. Como alternativa se añaden humectantes u otros coadyuvantes. Con la dilución en agua se disuelven los principios activos. De este modo se obtiene una formulación con un contenido de principio activo de, en total, el 10 % en peso.

B) Concentrados dispersables (DC)

20 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se disuelven en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un agente dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. Con dilución en agua se obtiene una dispersión. El contenido de principio activo asciende al 20 % en peso.

C) Concentrados emulsionables (EC)

15 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se disuelven en 75 partes en peso de xileno con adición de sulfonato de dodecibenceno de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). Con la dilución en agua resulta una emulsión. La formulación tiene un contenido de principio activo del 15 % en peso.

D) Emulsiones (EW, EO)

25 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se disuelven en 35 partes en peso de xileno con adición de sulfonato de dodecilbenceno de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 partes en peso). Esta mezcla se pone mediante una máquina emulsionadora (por ejemplo, Ultraturax) en 30 partes en peso de agua y se trata hasta dar una emulsión homogénea. Con la dilución en agua resulta una emulsión. La formulación tiene un contenido de principio activo del 25 % en peso.

E) Suspensiones (SC, OD)

20 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se trituran con adición de 10 partes en peso de dispersantes y humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico en un molino de bolas con mecanismo de agitación hasta dar una suspensión de principio activo fina. Con la dilución en agua resulta una suspensión estable de los principios activos. El contenido de principios activos de la formulación asciende al 20 % en peso.

F) Granulados dispersables en agua y solubles en agua (WG, SG)

50 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se muelen de forma fina con adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes y se preparan mediante aparatos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado) como granulados dispersables en agua o solubles en agua. Con la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable de los principios activos. La formulación tiene un contenido de principios activos del 50 % en peso.

G) Polvos dispersables en agua y solubles en agua (WP, SP)

75 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se muelen con adición de 25 partes en peso de dispersantes y humectantes así como gel de ácido silícico en un molino de rotor-estator. Con la dilución en agua resulta una dispersión o solución estable de los principios activos. El contenido de principios activos de la formulación asciende al 75 % en peso.

2. Productos para la aplicación directa

H) Polvos (DP)

5 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se muelen de forma fina y se mezclan de forma íntima con 95 partes en peso de caolín de partícula fina. Por ello se obtiene un agente de espolvoreo con un contenido de principio activo del 5 % en peso.

J) Granulados (GR, FG, GG, MG)

0,5 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se muelen de forma fina y se combinan con 99,5 partes en peso de vehículo. A este respecto son procedimientos habituales la extrusión, el secado por pulverización o el lecho fluidizado. Por ello se obtiene un granulado para la aplicación directa con un contenido de principios activos del 0,5 %.

K) Soluciones de ULV (UL)

10 partes en peso de una mezcla de acuerdo con la invención se disuelven en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. Por ello se obtiene un producto para la aplicación directa con un contenido de principios activos del 10 % en peso.

Los principios activos se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de esto, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones directamente pulverizables, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, agentes de espolvoreo, agentes de distribución, granulados por pulverización, nebulización, espolvoreo, distribución o vertido. Las formas de aplicación se rigen por completo según los fines de uso; en cualquier caso deben garantizar en la medida de lo posible la distribución más fina de los principios activos.

Se pueden preparar formas de aplicación acuosas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos de inyección, dispersiones en aceite) mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias se pueden homogeneizar como tales o disueltas en un aceite o disolvente, mediante humectantes, agentes adherentes, dispersantes o emulsionantes en agua. Pero se pueden preparar también concentrados compuestos de humectantes, agentes adherentes, dispersantes o emulsionantes y eventualmente disolventes o aceite de sustancia activa que son adecuados para la dilución con agua.

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para la aplicación se pueden variar en mayores intervalos. En general se encuentran entre el 0,001 y el 10 %, preferentemente entre el 0,01 y el 1 %.

Los principios activos se pueden usar también con un buen éxito en el procedimiento de volumen ultra bajo (ULV), siendo posible preparar formulaciones con más del 95 % en peso de principio activo o incluso el principio activo sin aditivos.

5 A los principios activos se pueden añadir aceites de distinto tipo, humectantes, adyuvantes, herbicidas, otros agentes para combatir parásitos, bactericidas, en caso deseado también solo inmediatamente antes de la aplicación (mezcla en tanque). Estos agentes se mezclan habitualmente con las mezclas de acuerdo con la invención en una relación en peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1.

10 Como adyuvantes a este respecto se consideran en particular: polisiloxanos modificados orgánicamente, por ejemplo, Break Thru S 240[®]; alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, Atplus 245[®], Atplus MBA 1303[®], Plurafac LF 300[®] y Lutensol ON 30[®]; polímeros de bloques de OE-OP, por ejemplo, Pluronic RPE 2035[®] y Genapol B[®]; etoxilatos de alcohol, por ejemplo, Lutensol XP 80[®]; y sulfosuccinato de dioctilo de sodio, por ejemplo, Leophen RA[®].

15 Los componentes 1) y 2) o las mezclas o las correspondientes formulaciones se aplican al tratar los hongos patógenos, su hábitat o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o habitaciones a mantener libres de los mismos con una cantidad con actividad fungicida de la mezcla o de los componentes 1) y 2) con distribución por separado. La aplicación se puede realizar antes o después de la infestación por los hongos patógenos.

Ejemplos de aplicación

El efecto fungicida de los compuestos individuales y de las mezclas de acuerdo con la invención se ha podido demostrar mediante los siguientes ensayos.

20 Los principios activos se prepararon por separado o de forma conjunta como una solución madre con 25 mg de principio activo que se completó con una mezcla de acetona y/o dimetilsulfóxido y el emulsionante Uniperol[®] EL (humectante con efecto emulsionante y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) en una proporción de volumen de disolvente-emulsionante de 99 a 1 hasta 10 ml. A continuación se completó con agua hasta 100 ml. Esta solución madre se diluyó con la mezcla descrita de disolvente-emulsionante-agua hasta la concentración de principio activo indicada más adelante.

25 Como alternativa a esto se usaron los principios activos epoxiconazol, triticonazol y piraclostrobina como formulación terminada disponible en el mercado y se diluyeron con agua hasta las concentraciones de principio activo indicadas.

Los valores determinados visualmente para la parte porcentual de superficies foliares afectadas se transformaron mediante cálculo en grados de eficacia como % del control no tratado.

El grado de eficacia (W) se calcula según la fórmula de Abbot del siguiente modo:

$$30 \quad W = (1 - \alpha / \beta) \cdot 100$$

α se corresponde con la infestación por hongos de las plantas tratadas en % y

β se corresponde con la infestación por hongos de las plantas (de control) no tratadas en %.

Con un grado de eficacia de 0, la infestación de las plantas tratadas se corresponde con aquella de las plantas de control no tratadas; con un grado de eficacia de 100, las plantas tratadas no presentan ninguna infestación.

35 Los grados de eficacia a esperar de las combinaciones de principios activos se determinaron según la fórmula de Colby (Colby, S. R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds 15, pág. 20 - 22, 1967) y se compararon con los grados de eficacia observados.

Fórmula de Colby:

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

40 E, el grado de eficacia a esperar, expresado en % del control no tratado, con empleo de la mezcla de los principios activos A y B en las concentraciones a y b;

x, el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado, con empleo del principio activo A en la concentración a;

45 y, el grado de eficacia, expresado en % del control no tratado, con empleo del principio activo B en la concentración b.

Ejemplo de aplicación 1- Eficacia contra la alternariosis del tomate causado por *Alternaria solani*

ES 2 510 492 T3

- 5 Se pulverizaron hojas de plantas de tomate en maceta con una suspensión acuosa con la concentración indicada más adelante de principio activo hasta la humedad de goteo. Al día siguiente se infectaron las hojas con una suspensión acuosa de esporas de *Alternaria solani* en 2 % de solución de biomalta con una densidad de $0,17 \times 10^6$ esporas/ml. A continuación se colocaron las plantas en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas entre 20 y 22 °C. Después de 5 días se había desarrollado la enfermedad en las plantas del control no tratadas, sin embargo, infectadas, tan intensamente que se pudo determinar la infestación visualmente en %.

| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| (Control) | --- | --- | 0 (90 %de infestación) | --- |
| Nº la.719 | 4 | --- | 0 | --- |
| procloraz | 16 | --- | 30 | --- |
| piraclostrobina | 4 | --- | 50 | --- |
| metiram | 63 | --- | 0 | --- |
| clorotalonilo | 63 | --- | 0 | --- |
| Nº la.719 + procloraz | 4+16 | 1 : 4 | 60 | 30 |
| Nº la.719 + piraclostrobina | 4+4 | 1 : 1 | 93 | 50 |
| Nº la.719 + metiram | 4+63 | 1 : 4 | 70 | 0 |
| Nº la.179 + clorotalonilo | 4+63 | 1 : 4 | 70 | 0 |

Ejemplo de aplicación 2- Eficacia contra el moho gris en hojas de pimiento causado por *Botrytis cinerea* con 1 día de aplicación protectora

- 10 Se pulverizaron pimientos de semillero de la variedad "Neusiedler Ideal Elite", después de que se hubieran desarrollado bien 2 - 3 hojas, con una suspensión acuosa en la concentración de principio activo que se indica más adelante hasta la humedad de goteo. Al día siguiente se inoculó a las plantas tratadas una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* que contenía $1,7 \times 10^6$ esporas/ml en una solución acuosa al 2 % de biomalta. A continuación se pusieron las plantas de ensayo en una cámara climática con 22 a 24 °C, oscuridad y gran humedad del aire.
- 15 Después de 5 días se pudo establecer el grado de la infestación fúngica en las hojas visualmente en %.

| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| (Control) | --- | --- | 0 (100 % de infestación) | --- |
| Nº Id.344 | 1 | --- | 40 | --- |
| Nº la.344 | 16 | --- | 60 | --- |
| Nº lj.344 | 4 | --- | 22 | --- |
| | 1 | --- | 0 | --- |
| triticonazol | 4 | --- | 0 | --- |
| procloraz | 4 | --- | 11 | --- |
| dimetomorf | 63 | --- | 0 | --- |
| | 16 | --- | 0 | --- |
| | 4 | --- | 0 | --- |

(continuación)

| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| metiram | 16 | --- | 0 | --- |
| metrafenon | 63 | --- | 0 | --- |
| | 16 | --- | 0 | --- |
| | 4 | --- | 0 | --- |
| Nº Id.344 + dimetomorf | 1+4 | 1 : 4 | 80 | 40 |
| Nº Id.344 + metiram | 1+16 | 1 : 16 | 70 | 40 |
| Nº Id.344 + metrafenon | 1+4 | 1 : 4 | 60 | 40 |
| Nº Ia.344 + dimetomorf | 16+63 | 1 : 4 | 85 | 60 |
| Nº Ia.344 + metrafenon | 16+63 | 1 : 4 | 90 | 60 |
| Nº Ij.344 + triticonazol | 4+4 | 1 : 1 | 78 | 22 |
| Nº Ij.344 + procloraz | 1+4 | 1 : 4 | 92 | 11 |
| Nº Ij.344 + dimetomorf | 4+16 | 1 : 4 | 78 | 22 |
| Nº Ij.344 + metrafenon | 4+16 | 1 : 4 | 100 | 22 |

Ejemplo de aplicación 3- Eficacia curativa contra roya parda del trigo causada por *Puccinia recondita*

- 5 Se inoculó a hojas de trigo de semillero que había crecido en macetas de la variedad "Kanzler" una suspensión de esporas de la roya parda (*Puccinia recondita*). Después se pusieron las macetas durante 24 horas en un cámara con una elevada humedad del aire (del 90 al 95 %) y de 20 a 22 °C. Durante este tiempo germinaron las esporas y los tubos germinales penetraron en el tejido foliar. Al día siguiente se pulverizaron las plantas infectadas con la solución de principio activo que se ha descrito anteriormente a la concentración de principio activo indicada más adelante hasta la humedad de goteo. Después del secado inicial de la capa pulverizada se cultivaron las plantas de ensayo en el invernadero a temperaturas entre 20 y 22 °C y del 65 a 70 % de humedad relativa del aire durante 7 días. 10 Entonces se estableció el grado de la formación del hongo de la roya sobre las hojas.

| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| (Control) | --- | --- | 0 (90 % de infestación) | --- |
| Nº Id.344 | 1 | --- | 0 | --- |
| Nº Ij.344 | 1 | --- | 0 | --- |
| Nº Ia.719 | 0,25 | --- | 0 | --- |
| epoxiconazol | 0,063 | --- | 0 | --- |
| triticonazol | 1 | --- | 0 | --- |
| piraclostrobina | 1 | --- | 0 | --- |
| clorotalonilo | 16 | --- | 0 | --- |
| 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina | 4 | --- | 40 | - |
| Nº Id.344 + triticonazol | 1 + 1 | 1 : 1 | 56 | 0 |

(continuación)

| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Nº Id.344 + piraclostrobina | 1 + 1 | 1 : 1 | 83 | 0 |
| Nº Id.344 + clorotalonilo | 1+16 | 1 : 16 | 78 | 0 |
| Nº Ij,344 + 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina | 1+4 | 1 : 4 | 100 | 40 |
| Nº Ia.719 + epoxiconazol | 0,25 + 0,063 | 4 : 1 | 30 | 0 |

Ejemplo de aplicación 4- Eficacia contra la mancha en red o helmintosporiosis foliar de la cebada causada por *Pyrenophora teres* con 1 día de aplicación protectora

- 5 Se pulverizaron hojas de plántulas de cebada que habían crecido en macetas con una suspensión acuosa en la concentración de principio activo indicada más adelante hasta la humedad de goteo. 24 horas después del secado inicial de la capa pulverizada se inoculó a las plantas de ensayo una suspensión acuosa de esporas de *Pyrenophora [sin. Drechslera] teres*, el patógeno de la helmintosporiosis. A continuación se colocaron las plantas de ensayo en el invernadero a temperaturas entre 20 y 24 °C y del 95 al 100 % de humedad relativa del aire. Después de 6 días se estableció el grado del desarrollo de enfermedad visualmente en % de infestación de toda la superficie de la hoja.

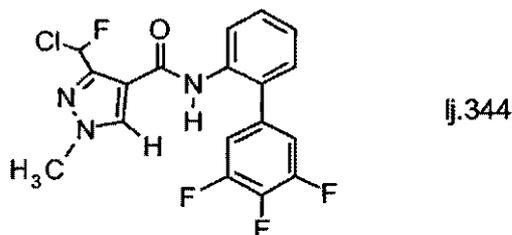
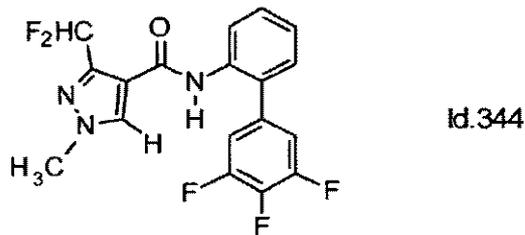
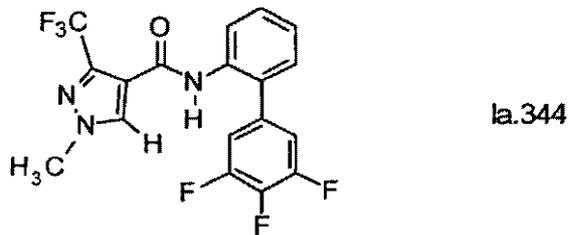
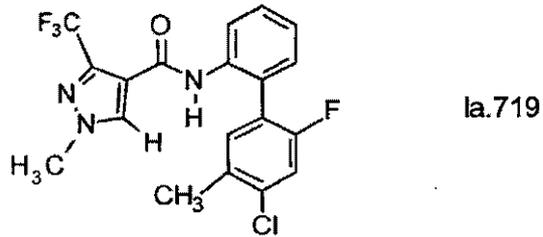
| Principio activo/mezcla de principios activos | Concentración [mg/l] | Proporción | Efecto observado (% de infestación) | Efecto calculado según Colby (%) |
|---|----------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| (Control) | --- | --- | 0 (90 % de infestación) | --- |
| Nº Id.344 | 0,25 | --- | 67 | --- |
| epoxiconazol | 0,063 | --- | 0 | --- |
| Nº Id.344 + epoxiconazol | 0,25 + 0,063 | 4 : 1 | 83 | 67 |

A partir de los resultados de los ensayos se obtiene que las mezclas de acuerdo con la invención a causa de la sinergia tienen una eficacia considerablemente mejor de lo calculado previamente según la fórmula de Colby.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas fungicidas para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos que contienen

1) una anilida de ácido 1-metilpirazol-4-ilcarboxílico de fórmula Ia.719, Ia.344, Id.344 o Ij.344



5 y

2) un principio activo II seleccionado de los grupos A) a F):

- A) azoles, seleccionados de epoxiconazol, triticonazol y procloraz;
- B) piraclostrobina;
- C) dimetomorf;
- 10 D) 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina;
- E) metiram;
- F) otros fungicidas seleccionados de clortalonilo y metrafenon;

en una cantidad sinérgicamente eficaz.

15 2. Mezclas fungicidas de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen los componentes 1) y 2) en una relación en peso de 100:1 a 1:100.

3. Agentes que contienen al menos un vehículo líquido o sólido y una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1.

4. Procedimiento para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos, **caracterizado porque** se tratan los hongos, su hábitat o las plantas, el suelo, semillas, superficies, materiales o espacios a proteger frente a la infestación por

hongos con una cantidad eficaz de al menos un compuesto I y al menos un compuesto II de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los componentes 1) y 2) de acuerdo con la reivindicación 1 se distribuyen de forma simultánea, concretamente, de forma conjunta o por separado, o uno tras otro.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizado porque** los componentes 1) y 2) de acuerdo con la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 5 g/ha a 2000 g/ha.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizado por que** los componentes 1) y 2) de acuerdo con la reivindicación 1 se aplican en una cantidad de 1 g a 1000 g por 100 kg de semilla.
- 10 8. Semilla que contiene la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 en una cantidad de 1 g a 1000 g por 100 kg de semilla.
9. Uso de los compuestos I y II de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un agente adecuado para combatir hongos perjudiciales.