



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 798**

51 Int. Cl.:
A01N 43/32 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03762545 .6**
86 Fecha de presentación : **30.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1521526**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Mezclas fungicidas a base de ditianona.**

30 Prioridad: **08.07.2002 DE 102 30 802**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Ammermann, Eberhard;
Stierl, Reinhard;
Schöfl, Ulrich;
Schelberger, Klaus;
Scherer, Maria;
Henningesen, Michael y
Gold, Randall, Even**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 280 798 T3

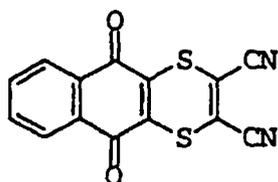
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 a base de ditianona.

La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen

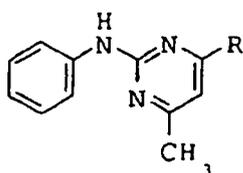
A) el compuesto de la fórmula I



I

y

B) un derivado de pirimidina de la fórmula II,



II

en la que R representa metilo, ciclopropilo o 1-propinilo, en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

La invención se refiere además a procedimientos para el combate de hongos nocivos con mezclas de compuestos I y II, y al empleo de compuestos I y II para la obtención de tales mezclas.

El compuesto de la fórmula I (nombre común: ditianona), así como procedimientos para su obtención, se describen en la GB-A 857 383.

Los compuestos de la fórmula II, su obtención y la acción contra hongos nocivos, son igualmente conocidos por la literatura:

Compuesto nº	R	Nombre común	Bibliografía
II-1	metilo	pirimetanilo	DD-A 151 404
II-2	ciclopropilo	ciprodinilo	EP-A 310 550
II-3	1-propinilo	mepanipyrim	EP-A 224 339

Con respecto a una reducción de las cantidades de aplicación y a una mejora del espectro de acción de los compuestos conocidos, la presente invención tomaba como base mezclas que presentan una acción mejorada contra hongos nocivos con cantidad total reducida en productos activos dispersados (mezclas sinérgicas).

Correspondientemente se encontraron las mezclas definidas al inicio. Además se descubrió que, con aplicación simultánea común o separada de los compuestos I y II, o con aplicación de los compuestos I y II sucesivamente, se puede combatir los hongos nocivos mejor que con los compuestos aislados.

Habitualmente se aplican mezclas del compuesto I con un derivado de pirimidina. No obstante, bajo ciertas circunstancias pueden ser ventajosas mezclas de compuesto I con dos o más derivados de pirimidina II.

Son especialmente preferentes los compuestos II-1 y II-2.

ES 2 280 798 T3

Los compuestos II-1 a II-3, debido a su carácter básico, son aptos para formar sales o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos, o con iones metálicos.

5 Son ejemplos de ácidos inorgánicos hidrácidos halogenados, como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno, ácido carbónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

10 Entran en consideración como ácidos orgánicos, a modo de ejemplo, ácido fórmico y ácidos alcanóicos, como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido 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 restos alquilo de cadena lineal y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o arildisulfónicos (restos aromáticos como fenilo y naftilo que portan uno o dos grupos ácido sulfónico), ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con restos alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (restos aromáticos como fenilo y naftilo que portan uno o dos grupos ácido fosfórico), pudiendo portar los restos alquilo, o bien arilo, otros substituyentes, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, 15 ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

20 Entran en consideración como iones metálicos en especial los iones de los elementos del segundo grupo principal, en especial calcio y magnesio, del tercero y cuarto grupo principal, en especial aluminio, estaño y plomo, así como del primer al octavo grupo secundario, en especial cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, y otros. Son especialmente preferentes los iones metálicos de los elementos de los grupos secundarios del cuarto periodo. En este caso, los metales se pueden presentar en las diversas valencias que les corresponden.

25 En la preparación de las mezclas se emplea preferentemente los productos activos puros I y II, a los que se puede añadir, en caso necesario, otros productos activos contra hongos nocivos u otros parásitos, como insectos, arácnidos o nemátodos, o también productos activos herbicidas o reguladores del crecimiento, o fertilizantes.

30 Las mezclas de compuestos I y II, o bien el empleo simultáneo conjunto o separado de compuestos I y II, se distinguen por una extraordinaria acción contra un ancho espectro de hongos fitopatógenos, en especial de la clase de ascomicetes, deuteromicetes, oomicetes y basidiomicetes. En parte presentan eficacia sistémica, y se pueden emplear, por lo tanto, también como insecticidas para las hojas y el suelo.

35 Tienen un especial significado para el combate de una pluralidad de hongos de diversas plantas de cultivo, como algodón, hortalizas (por ejemplo pepinos, habas y cucurbitáceas), cebada, hierba, avena, café, maíz, plantas frutales, arroz, centeno, soja, vid, trigo, plantas ornamentales, caña de azúcar, y una pluralidad de semillas.

40 En especial son apropiados para el combate de los siguientes hongos fitopatógenos: *Erysiphe cichoracearum* y *Spaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podospaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en vid, tipos de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped, tipos de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, *Venturia inaequalis* (roña) en manzanas, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinerea* (moho gris) en fresas, verduras, plantas ornamentales y vid, *Cercospora arachidicola* en cacahuetes, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Phytophthora infestans* en patatas y tomates, tipos de *Pseudoperonospora* en cucurbitáceas y lúpulo, *Plasmopara viticola* en vid, tipos de *Alternaria* en verduras y frutas, así como tipos de *Fusarium* y *Verticillium*.

45 Los compuestos I y II se pueden aplicar de manera simultánea, y precisamente de manera conjunta o por separado, o sucesivamente, no teniendo generalmente repercusión sobre el éxito del tratamiento el orden en el caso de aplicación separada.

50 Los compuestos I y II se aplican habitualmente en una proporción ponderal de 100 : 1 a 1 : 100, preferentemente 1 : 1 a 1 : 10, en especial 1 : 1 a 1 : 5.

Las cantidades de aplicación para el compuesto I se sitúan correspondientemente, por regla general, en 5 a 2000 g/ha, preferentemente 10 a 1000 g/ha, en especial 50 a 750 g/ha.

55 Las cantidades de aplicación de las mezclas según la invención se sitúan, según tipo de efecto deseado para los compuestos II, en 5 g/ha a 500 g/ha, preferentemente 50 a 500 g/ha, en especial 50 a 200 g/ha, para los compuestos II.

En el caso de tratamiento de semillas se emplean en general cantidades de aplicación de mezcla de 0,001 a 1 g/kg de semillas, preferentemente 0,01 a 0,5 g/kg, en especial 0,01 a 0,1 g/kg.

60 En tanto se deba combatir hongos nocivos patógenos para plantas, la aplicación separada o conjunta de los compuestos I y II, o de mezclas de compuestos I y II, se efectúa mediante pulverizado o espolvoreo de las semillas, de las plantas o de los suelos, antes o después de la siembra de las plantas, o antes o después del crecimiento de las plantas.

65 Las mezclas fungicidas sinérgicas según la invención, o bien los compuestos I y II, se pueden preparar, a modo de ejemplo, en forma de disoluciones pulverizables directamente, polvos y suspensiones, o en forma de suspensiones, dispersiones, emulsiones de alto porcentaje, acuosas, oleaginosas u otras, dispersiones oleaginosas, pastas, agentes de espolvoreo, agentes de dispersión o granulados, y aplicar mediante pulverizado, nebulizado, espolvoreo, dispersión o

ES 2 280 798 T3

riego. La forma de aplicación es dependiente del fin de empleo; en cualquier caso, debe garantizar una distribución lo más fina y uniforme posible de la mezcla según la invención.

5 Las formulaciones se obtienen de modo conocido en sí, por ejemplo mediante adición de disolventes y/o sustancias soporte. Habitualmente se añaden a las formulaciones aditivos inertes, como agentes emulsionantes o dispersantes.

10 Entran en consideración como sustancias tensioactivas las sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas, de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignin-, fenol-, naftalin- y dibutilnaftalinsulfónico, así como de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo y alquilarilo, sulfatos de éteres de alquilo, laurilo y alcoholes grasos, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados, o éteres glicólicos de alcoholes grasos, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftalina, o bien de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isoocetil-, octil- o nonilfenol etoxilado, éter poliglicólico de alquilfenol o tributilfenilo, alquilarilpolieteralcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol-graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenalquiléter o polioxipropileno, poliglicoleteracetato de alcohol láurico, 15 ésteres de sorbita, lixiviaciones sulfúricas de lignina o metilcelulosa.

Se pueden obtener polvos, agentes de dispersión o espolvoreo, mediante mezclado o molturado común de compuestos I y II, o de la mezcla de compuestos I y II, con una sustancia soporte sólida.

20 Habitualmente se obtienen los granulados (por ejemplo granulados de revestimiento, impregnado u homogéneos) mediante unión del producto activo o de los productos activos a una sustancia soporte sólida.

25 Como cargas, o bien sustancias soporte sólidas, sirven, a modo de ejemplo, tierras minerales, como gel de sílice, ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, creta, bol, loess, arcilla, dolomita, tierras de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molturados, así como agentes fertilizantes, como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas, y productos vegetales, como harina de cereales, harina de cortezas de árbol, madera y cáscaras de nuez, polvo de celulosa, u otras sustancias soporte sólidas.

30 Las formulaciones contienen en general un 0,1 a un 95% en peso, preferentemente un 0,5 a un 90% en peso de uno de los compuestos I y II, o bien de la mezcla de los compuestos I y II. En este caso se emplean los productos activos en una pureza de un 90% a un 100%, preferentemente un 95% a un 100% (según espectro de NMR o HPLC).

35 Los compuestos I y II, o bien las mezclas o las correspondientes formulaciones, se aplican tratándose los hongos nocivos, las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos, con una cantidad eficaz como fungicida de mezcla, o bien de compuestos I y II, en el caso de distribución separada. La aplicación se puede llevar a cabo antes o después del ataque debido a los hongos nocivos.

Son ejemplos de tales preparados, que contienen los productos activos:

- 40 I. una disolución constituida por 90 partes en peso de productos activos y 10 partes en peso de N-metilpirrolidona, que es apropiada para la aplicación en forma de gotas ultrafinas;
- 45 II. una mezcla constituida por 20 partes en peso de productos activos, 80 partes en peso de xileno, 10 partes en peso de producto de adición de 8 a 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de N-monoetanolamida de ácido oleico, 5 partes en peso de sal de calcio de ácido dodecibencenosulfónico, 5 partes en peso de producto de adición de 40 moles de óxido de etileno en 1 mol de aceite de ricino; mediante distribución fina de la disolución en agua se obtiene una dispersión;
- 50 III. una dispersión acuosa constituida por 20 partes en peso de productos activos, 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso de producto de adición de 40 moles de óxido de etileno en 1 mol de aceite de ricino;
- 55 IV. una dispersión acuosa constituida por 20 partes en peso de productos activos, 25 partes en peso de ciclohexanol, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral de punto de ebullición 210 a 280°C, y 10 partes en peso de producto de adición de 40 moles de óxido de etileno en 1 mol de aceite de ricino;
- 60 V. una mezcla molturada en un molino de martillos, constituida por 80 partes en peso de productos activos, 3 partes en peso de sal sódica de ácido diisobutilnaftalin-1-sulfónico, 10 partes en peso de sal sódica de un ácido ligninsulfónico a partir de una lixiviación sulfúrica y 7 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento; mediante distribución fina de la mezcla en agua se obtiene un caldo de pulverizado;
- 65 VI. una mezcla íntima constituida por 3 partes en peso de productos activos y 97 partes en peso de caolín finamente dividido; este agente de espolvoreo contiene un 3% en peso de producto activo;
- VII. una mezcla íntima constituida por 30 partes en peso de productos activos, 92 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento, y 8 partes en peso de aceite de parafina, que se pulverizó sobre la superficie de este gel de ácido silícico; este preparado proporciona una buena adherencia al producto activo;

ES 2 280 798 T3

VIII. una dispersión acuosa estable constituida por 40 partes en peso de productos activos, 10 partes en peso de sal sódica de un condensado de ácido fenolsulfónico-urea-formaldehído, 2 partes en peso de gel de sílice y 48 partes en peso de agua, que se puede diluir adicionalmente;

5 IX. una dispersión oleaginosa estable constituida por 20 partes en peso de productos activos, 2 partes en peso de sal de calcio de ácido dodecibencenosulfónico, 8 partes en peso de éter poliglicólico de alcohol graso, 20 partes en peso de sal sódica de un condensado de ácido fenolsulfónico-urea-formaldehído, y 88 partes en peso de un aceite mineral parafínico.

10 Se puede mostrar la acción sinérgica del compuesto y de las mezclas mediante los siguientes ensayos:

se elaboraron los productos activos por separado o conjuntamente como una disolución madre con un 0,25% en peso de producto activo en acetona o DMSO. A esta disolución se añadió un 1% en peso de emulsionante Uniperol® EL (agente humectante con acción emulsionante y dispersante a base de alquifenoles etoxilados), y se diluyeron con 15 agua correspondientemente a la concentración deseada.

Ejemplo de aplicación

Eficacia contra la alternariosis de tomate ocasionada por Alternaria solani

20 Se pulverizaron hasta goteo hojas de plantas cultivadas en maceta de la especie “GroBe Fleischtomate St. Pierre” con una suspensión acuosa, en la concentración de producto activo indicada a continuación. Al día siguiente se infectaron las hojas con una suspensión acuosa fría de esporas de *Alternaria solani* en 2% de disolución de biomalta con una densidad de $0,17 \times 10^6$ esporas/ml. A continuación se colocaron las plantas en una cámara saturada de vapor de 25 agua a temperaturas entre 20 y 22°C. Después de 5 días se había desarrollado el mildú del tomate en las plantas de control no tratadas, pero infectadas, en tal medida que se pudo determinar el ataque visualmente en %.

La valoración se efectúa mediante determinación de las superficies de hojas atacadas en porcentaje. Estos valores porcentuales se convierten en grados de acción.

30 El grado de acción (W) se determina según la fórmula de Abbot como sigue:

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

35 α corresponde al ataque fúngico de las plantas tratadas en %, y

β corresponde al ataque fúngico de las plantas (de control) no tratadas en %.

40 En el caso de un grado de acción de 0, el ataque de las plantas tratadas corresponde al de las plantas de control no tratadas; en el caso de un grado de acción de 100, las plantas tratadas no presentan ataque.

Los grados de acción a esperar de las mezclas de productos activos se determinan según la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)], y se compararon con los grados de acción observados.

45

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

E grado de acción a esperar, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo de la mezcla de productos 50 activos A y B en las concentraciones a y b,

x el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo del producto activo A en la 55 concentración a,

y el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo del producto activo B en la 60 concentración b.

60

65

ES 2 280 798 T3

TABLA A

Productos activos aislados

Ej.	producto activo	concentración de producto activo en el caldo de pulverizado [ppm]	grado de acción en % de control no tratado
1	control (no tratado)	(72 % de ataque)	0
2	I (ditianona)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44
3	II-1 (pirimetanilo)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (ciprodinilo)	63	86
		16	72
		8	44

ES 2 280 798 T3

TABLA B

Combinaciones según la invención

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Ej.	mezcla de productos activos concentración proporción de mezcla	grado de acción observado	grado de acción calculado *)
5	I + II-1 63 + 8 ppm 8 : 1	100	86
6	I + II-1 31 + 31 ppm 1 : 1	99	79
7	I + II-1 16 + 16 ppm 1 : 1	93	65
8	I + II-1 8 + 63 ppm 1 : 8	100	44
9	I + II-2 63 + 8 ppm 8 : 1	100	92
10	I + II-2 16 + 16 ppm 1 : 1	100	90
11	I + II-2 8 + 8 ppm 1 : 1	100	69
12	I + II-2 8 + 63 1 : 8	100	92

*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby

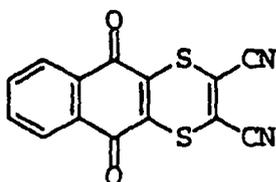
65

De los resultados del ensayo se desprende que el grado de acción observado en todas las proporciones de mezcla es más elevado que el grado de acción calculado previamente según la fórmula de Colby.

REIVINDICACIONES

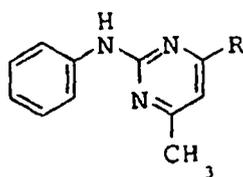
1. Mezcla fungicida que contiene

A) el compuesto de la fórmula I



I

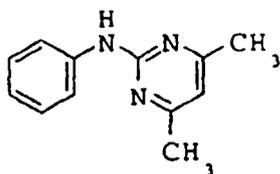
B) un derivado de pirimidina de la fórmula II,



II

en la que R representa metilo, ciclopropilo o 1-propinilo, en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

2. Mezclas fungicidas según la reivindicación 1, que contienen como derivado de pirimidina II el compuesto II-1



II-1

3. Mezclas fungicidas según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas** porque la proporción ponderal de compuesto I respecto al compuesto II es 10 : 1 a 1 : 100.

4. Agente fungicida que contiene una sustancia soporte sólida o líquida y una mezcla según la reivindicación 1.

5. Procedimiento no terapéutico para el combate de hongos nocivos, **caracterizado** porque se trata los hongos nocivos, su espacio vital o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con el compuesto de la fórmula I y un compuesto de la fórmula II según la reivindicación 1.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se trata los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con 5 a 2000 g/ha de compuesto I según la reivindicación 1.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se trata los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con 5 a 500 g/ha de al menos un compuesto II según la reivindicación 1.

8. Empleo de compuestos de las fórmulas I y II según la reivindicación 1 para la obtención de una mezcla según la reivindicación 1.