(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 361 656**

(51) Int. Cl.:
A01N 43/56 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **10157580 .1**
(96) Fecha de presentación : **23.04.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2196089**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

(54) Título: **Composiciones fungicidas.**

(30) Prioridad: **25.04.2007 EP 07008370**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2011

(73) Titular/es: **Sygenta Participations AG.**
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

(72) Inventor/es: **Tobler, Hans;**
Walter, Harald y
Haas, Ulrich Johannes

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 656 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).

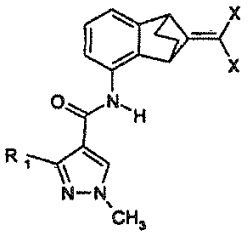
DESCRIPCIÓN

Composiciones fungicidas.

La presente invención se refiere a nuevas composiciones fungicidas adecuadas para controlar las enfermedades provocadas por fitopatógenos, especialmente hongos fitopatógenos y a un método para controlar enfermedades en plantas útiles, especialmente enfermedades de tipo roya en plantas de soja.

En los documentos WO 04/35589 y WO 06/37632 existe constancia de que ciertas aminas tricíclicas y mezclas que comprenden dichas aminas presentan actividad biológica contra hongos fitopatógenos. Por otra parte, se emplean varios compuestos fungicidas de clases químicas diferentes como fungicidas vegetales de aplicación en varios tipos de cultivo de plantas cultivadas. Sin embargo, la tolerancia y la actividad contra hongos fitopatógenos vegetales no siempre satisfacen las necesidades de la práctica agrícola en muchos casos y aspectos. Por ejemplo, anteriormente no había constancia de fitopatógenos que supusieran un impacto económico significativo en la mayoría de las regiones importantes para los cultivos de la soja. Sin embargo, recientemente se ha detectado un aumento de infecciones graves de tipo roya de cultivos de soja en Sudamérica provocadas por el hongo dañino *Phakopsora pachyrhizi,* lo cual produce pérdidas de producción considerables. La mayoría de los fungicidas habituales no son adecuados para controlar la roya en la soja o su acción contra *Phakopsora pachyrhizi* no es satisfactoria.

Debido a las necesidades de la práctica agrícola mencionadas anteriormente referentes a una mayor tolerancia y/o una mayor actividad de los cultivos contra hongos fitopatógenos, tales como *Phakopsora pachyrhizi*, se propone, por lo tanto, de acuerdo con la siguiente invención una nueva composición adecuada para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos que comprende una composición adecuada para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos que comprende (A) un compuesto de fórmula I



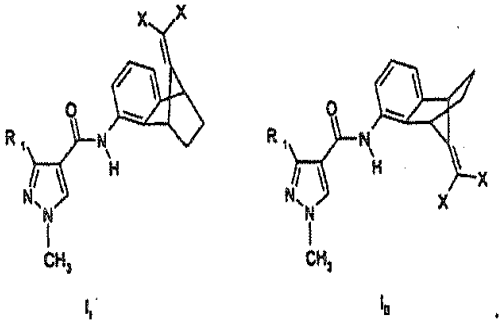
(I),

donde R_1 es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo; y (B) clorotalonilo.

Se ha detectado que el uso del componente (B) combinado con el componente (A) aumenta la eficacia de este último contra hongos de forma sorprendente y sustancial, y viceversa. Además, el método de la invención es eficaz contra un espectro más amplio de dichos hongos que se pueden combatir con los principios activos de este método cuando se emplean solos.

Otro aspecto de la presente invención es un método para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos en plantas útiles o en el material de propagación de estas que comprende aplicar una composición de acuerdo con la invención a las plantas útiles, a su emplazamiento o su material de propagación. Se prefiere un método que comprende aplicar una composición de acuerdo con la invención a las plantas útiles o sus emplazamientos, más preferentemente a las plantas útiles. Se prefiere aun más un método que comprende aplicar una composición de acuerdo con la invención al material de propagación de las plantas útiles.

Los compuestos de fórmula I se presentan como dos estereoisómeros diferentes, que se describen como los enantiómeros individuales de las formulas Ii y Iii:



La invención contempla todos estos estereoisómeros y sus mezclas en cualquier proporción. De acuerdo con la invención “compuesto racémico de fórmula (I)” se refiere a una mezcla racémica de compuestos de fórmula Ii y Iii.

Una realización preferida de la invención está representada por aquellas composiciones que comprenden como componente (A) un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es difluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

(9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1); (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2); y (9-dibromometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.3).

La designación de X como cloro, fluoro o bromo quiere decir que ambos sustituyentes X tienen el mismo significado.

Una realización preferida de la invención está representada por aquellas composiciones que comprenden como componente (A) un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es trifluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

(9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4); (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.5); y (9-dibromometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.6).

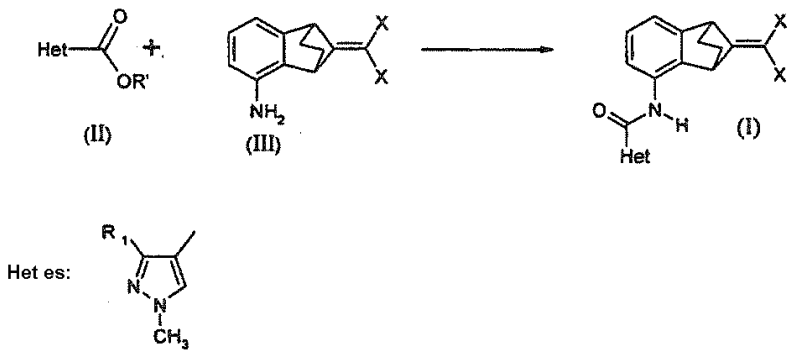
Se prefieren especialmente las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden como componente (A) un compuesto seleccionado entre 9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1) y (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2), y como componente (B) clorotalonilo.

Otras composiciones especialmente preferidas de acuerdo con la invención comprende como componente (A) el compuesto 9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1) y como componente (B) clorotalonilo.

Otras composiciones especialmente preferidas de acuerdo con la invención comprende como componente (A) el compuesto 9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2) y como componente (B) clorotalonilo.

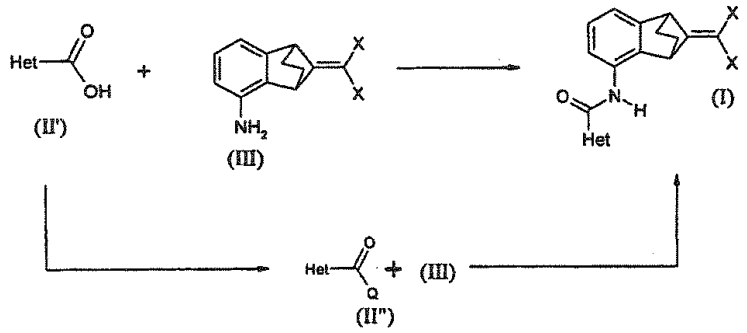
Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar como se describe a continuación con referencia a los Esquemas de reacción 1 a 3.

Esquema 1



Como se muestra en el Esquema 1, un compuesto de fórmula (I), donde R_1 y X son como se definieron anteriormente, se puede sintetizar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II), R_1 es como se definió anteriormente y R' es alquilo C_{1-5}, con una anilina de fórmula (III), donde X es como se definió anteriormente, en presencia de $NaN(TMS)_2$ a -10 ^oC hasta temperatura ambiente, preferentemente en THF seco, como describe *J. Wang et al.*, *Synlett*, **2001**, 1485.

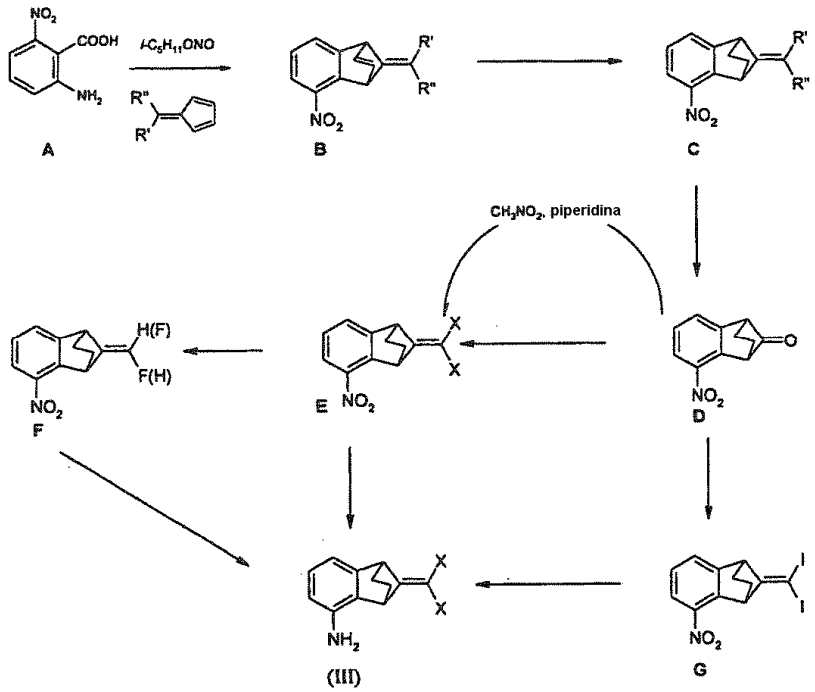
Esquema 2



Como alternativa, como se muestra en el Esquema 2, un compuesto de fórmula (I), donde Het es como se definió en el Esquema 1, R_1 y X son como se definieron anteriormente, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II'), donde Het es como se definió anteriormente con una anilina de fórmula (III), donde X es como se definió anteriormente, en presencia de un agente activante, tal como BOP-Cl (ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico), y dos equivalentes de una base, tal como trietilamina, en un solvente, tal como diclorometano (como describe, por ejemplo, J. Cabré *et al*., Synthesis **1984**, 413) o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II"), donde Het es como se definió anteriormente y Q es cloro, fluoro o bromo, con una anilina de fórmula (III), donde X es como se definió anteriormente, en presencia de un equivalente de una base, tal como trietilamina, o carbonato o bicarbonato de potasio o sodio, en un solvente, tal como diclorometano, acetato de etilo o *N,N*-dimetilformamida, preferentemente a una temperatura de -10 a 30 ^{o}C. El compuesto de fórmula (II") se obtiene a partir de un compuesto de fórmula (II') por tratamiento con un agente halogenante tal como cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, SF4/HF, DAST (trifluoruro de (dietilamino)azufre), o Deoxo-Fluor® (trifluoruro de [bis(2-metoxietil)amino]azufre) en un solvente tal como tolueno, diclorometano o acetonitrilo.

Los compuestos (II) y (II') son compuestos de uso común que se pueden preparar como se describe en la bibliografía química o se pueden adquirir de proveedores comerciales. El compuesto (III) es un compuesto nuevo y se puede preparar como se describe en el Esquema 3.

Esquema 3



Como se muestra en el Esquema 3, el compuesto de fórmula (III) se puede preparar mediante una reducción de *Bechamp* o mediante otros métodos establecidos, por ejemplo, mediante hidrogenación catalítica selectiva, de los compuestos que contienen un grupo nitro (E), (F) y (G).

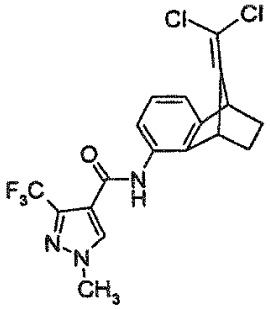
Los 9-dihalometilideno-5-nitro-benzonorbornenos (E), donde X es cloro, bromo o fluoro, se puede obtener mediante la olefinación de *Wittig* de las cetonas (D) con dihalometilidenofosforanos generados *in situ* $R'''_3P=C(R^4)R^5$,

donde R''' es trifenilo, tri(alquilo C_{1-4}) o tridimetilamina y X es halo, de acuerdo con o por analogía con los procedimientos descritos por H-D. Martin *et al*., *Chem. Ber*. 118, 2514 (**1985**), S.Hayashi *et al*., *Chem. Lett*. **1979**, 983 o M. Suda, *Tetrahedron Letters*, 22, 1421 (**1981**).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener como se describe en los ejemplos H1 a H7.

EJEMPLO 1

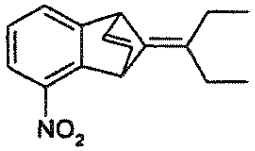
Este ejemplo ilustra la preparación de (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4):



Se hizo reaccionar 9-diclorometileno-5-amino-benzonorborneno (175 mg, 0.729 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 6) en diclorometano (10 ml) con ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazolcarboxílico (170 mg, 0.874 mmol, 1.2 eq.) en presencia de cloruro del ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico (278 mg, 1.09 mmol, 1.5 eq.) y trietilamina (184 mg, 1.821 mmol, 2.5 eq.) a temperatura ambiente con agitación durante 23 horas. La mezcla de reacción se extrajo con solución saturada de bicarbonato de sodio y solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó con Na_2SO_4 y se purificó sobre gel de sílice en acetato de etilo-hexano (1:1). Se obtuvieron 210 mg (el 69% del producto teórico) de (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4, p.f. 179-181 ^{o}C).

EJEMPLO 2

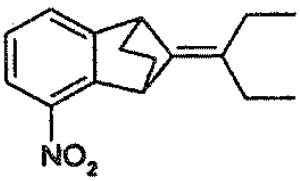
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentilideno)-5-nitrobenzonorbornadieno:



A una solución debidamente agitada de nitrito de isopentilo (2.31 ml, 1.3 eq.) en dimetoxietano (50 ml) a 58 ^{o}C se agregó una mezcla de ácido 6-nitroantranílico (2.76 g, 1 eq.) y 6,6-dietilfulveno (6.45 g con una pureza del 79%, 2.5 eq.) disuelta en 25 ml de dimetoxietano gota a gota en 8 minutos y la temperatura aumentó hasta 67 ºC. Después de 30 minutos, la mezcla de reacción oscura se evaporó y se purificó sobre gel de sílice en hexano-acetato de etilo-(20:1) para obtener 3.02 g (78%) del producto deseado como un aceite que solidificó a temperatura ambiente (p.f. 60-61 ºC).

EJEMPLO 3

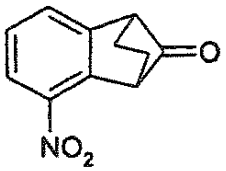
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentilideno)-5-nitrobenzonorborneno:



Se hidrogenizó 9-(3-pentilideno)-5-nitrobenzonorbornadieno (7.97 g preparado como se describe en el Ejemplo 2) en THF (70 ml) a 20 ºC en presencia de $Rh(PPh_3)_3Cl$ (catalizador de Wilkinson; 0.8 g). La reacción cesó tras captar un equivalente de hidrógeno. Tras evaporar y filtrar el crudo a través de gel de sílice en acetato de etilo-hexano-(100:2) se obtuvo el producto deseado como un aceite (7.90 g) que solidificó en reposo a temperatura ambiente (p.f. 69-56º C).

EJEMPLO 4

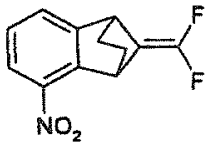
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno:



El 9-(3-pentilideno)-5-nitrobenzonorborneno (7.0 g, 27.2 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 3) disuelto en diclorometano (300 ml) y metanol (5 ml) se sometió a ozonólisis (2.8 l de O_2/min, 100 vatios, que se corresponden con 9.7 g de O_3/h) a -70 ºC hasta observar un color azul persistente (después de aproximadamente 15 minutos). La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno gaseoso. Se agregó trifenilfosfina (8.4 g, 32.03 mmol, 1.18 eq.) y se dejó que la temperatura aumentara hasta 20-25 ºC. Tras evaporar el solvente, el residuo se purificó sobre gel de sílice en hexano-EtOAc-3:1 para obtener 5.2 g del Compuesto 36.01 (p.f. 112-114 ºC).

EJEMPLO 5

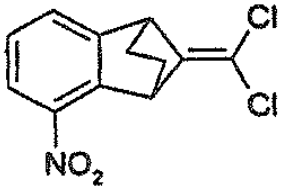
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-difluorometilideno-5-nitro-benzonorborneno:



A una solución de dibromodifluorometano (6.30 g, 30 mmol) a 0 ^{o}C en THF (50 ml) se agregó tris(dimetilamino)fosfano (10.1 g al 97%, equivalentes a 11.2 ml, 60 mmol) en THF (30 ml) en 20 minutos. A la suspensión resultante, tras agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se agregó una solución de 9-oxo-5-nitro-benzonorborneno (6.10 g, 30 mmol; preparada como se describe en el Ejemplo 4) en THF (20ml) gota a gota en 25 minutos y luego se agitó durante 21 horas. La suspensión de vertió sobre agua helada y se extrajo con acetato de etilo. Tras purificar sobre gel de sílice en acetato de etilo-hexano-(1:4) se obtuvieron 4.675 g de 9-difluorometilideno-5-nitrobenzonorborneno (p.f. 99-101 ºC).

EJEMPLO 6

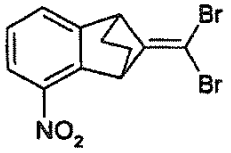
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-diclorometilideno-5-nitrobenzonorborneno:



Se hizo reaccionar tetracloruro de carbono seco(5.9 g, 33 mmol) con trifenilfosfina (14.46 g, 55.1 mmol) en diclorometano (30 ml) a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (5.60g, 27.56 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en diclorometano (10 ml) gota a gota y se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Tras un tratamiento acuoso (agua helada) y extraer con diclorometano, el producto crudo se purificó sobre gel de sílice en acetato de etilo-hexano-(1:4) para obtener el 9-diclorometilideno-5-nitrobenzonorborneno deseado (1.83 g; p.f. 136-137 ºC). Se recuperó parte del material de partida (4.06 g).

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la preparación de 9-dibromometilideno-5-nitrobenzonorborneno:



Se hizo reaccionar tetrabromuro de carbono (4.66 g al 98%, 13.8 mmol) con trifenilfosfina (7.23 g, 27.6 mmol) en diclorometano (50 ml) agitando durante 50 minutos a temperatura ambiente. Se agregó 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (2.8 g, 13.8 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en diclorometano (10 ml) gota a gota y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Tras un tratamiento acuoso (agua helada), extraer con diclorometano y purificar el producto crudo mediante cromatografía en columna (acetato de etilo-hexano-(1:9)) se obtuvo el producto deseado 9-dibromometilideno-5-nitrobenzonorborneno (2.1 g; p.f. 153-155 ºC).

Tabla 1

La Tabla 1 muestra los puntos de fusión y los datos de RMN, todos con $CDCl_3$ como solvente, a menos que se indique lo contrario, para los compuestos de fórmula (I). En la tabla, las temperaturas se indican en grados Celsius, "RMN" se refiere al espectro de resonancia magnética nuclear y se emplean las siguientes abreviaturas:

p.f. = punto de fusión p.eb. = punto de ebullición

s = singlete a = ancho

d = doblete dd = doble doblete

t = triplete c = cuartete

m = multiplete ppm = partes por millón

THF = tetrahidrofurano

Compuesto	c.f. (°C)	Desplazamientos de protones ^{1}H-RMN ($CDCl_3$)
A-1.1	179-181	8.06 (s,1H), 7.69 (d solapado con una señal ancha, intercambiable con D_2O, 2H), 7.18 (t,1H), 7.06 (d,1H), 4.00 (s,3H), 3.96 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 1.51 (m,1H), 1.39 (m,1H).
A-1.2	137-143	8.06 (s,1H), 7.68 (a, intercambiable con D_2O,1H), 7.67 (d,1H), 7.14 (d,1H), 4.00 (s,3H), 3.94 (m,2H), 2.06 (m,2H), 1.48 (m,1H), 1.36 (m.1H).
A-1.3	198-200	8.06 (s,1H), 7.71 (d,1H), 7.68 (a, intercambiable con D_2O,1H), 7.18 (t,1H), 7.05 (d,1H), 4.00 (s,3H), 3.95 (m,1H), 3.93 (m,1H), 2.12 (m,2H), 1.50 (m,1H), 1.38 (m,1H).
A-1.4	183-188	7.78 (d,1H), 7.70 (a, intercambiable con D_2O,1H), 7.39 (s a, 1H), 7.16 (t,1H), 7.01 (d solapado con s a, 2H), 4.00 (m,1H), 3.94 (m,1H), 3.72 (s,3H), 2.10 (m, 2H), 1.51 (m,1H), 1.38 (m,1H).
A-1.5	133-135	7.76 (d,1H), 7.70 (a, intercambiable con D_2O,1H), 7.39 (s a, 1H), 7.13 (t,1H), 7.01 (s a, 1H), 7.00 (d,1H), 3.98 (m, 1H), 3.93 (m,1H), 3.72 (s,3H), 2.04 (m,2H), 1.49 (m,1H), 1.36 (m,1H).
A-1.6	155-158	7.79 (d,1H), 7.70 (a, intercambiable con D_2O,1H), 7.39 (s a, 1H), 7.17 (t,1H), 7.02 (d,1H), 7.01 (s a, 1H), 3.98 (m,1H), 3.91 (m,1H), 3.72 (s,3H), 2.11 (m,2H), 1.50 (m,1H), 1.39 (m,1H).

El componente (B) es conocido y se describe en “The Pesticide Manual” (The Pesticide Manual – A World Compendium; decimotercera edición; editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council), se describe en dicho documento con el numero de entrada (142).

En todo este documento la expresión “composición” se refiere a las diferentes mezclas o combinaciones de los componentes (A) y (B), por ejemplo, en una única forma “premezclada”, en una mezcla pulverizada compuesta por formulaciones separadas de los componentes independientes que actúan como principios activos, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de forma

secuencial, es decir, uno después de otro en un periodo razonablemente corto, tal como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los componentes (A) y (B) no es esencial para el funcionamiento de la invención.

Las composiciones de acuerdo con la invención son eficaces especialmente contra hongos fitopatógenos que pertenecen a las siguientes clases: los Ascomicetos (p. ej., *Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Mycosphaerella, Uncinula*); Basidiomicetos (p.ej., el género *Hemileia, Rhizoctonia, Phakopsora, Puccinia, Ustilago, Tilletia*); los Hongos imperfectos (también conocidos como los Deuteromicetos; p.ej., *Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia* y *Pseudocercosporella*); los Oomicetos (p. ej., *Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Albugo, Bremia, Pythium, Pseudosclerospora, Plasmopara*).

De acuerdo con la invención “plantas útiles” comprenden normalmente las siguientes especies de plantas: vides; cereales, tales como el trigo, la cebada, el centeno o la avena; remolacha, tal como la remolacha azucarera o remolacha forrajera; frutas, tales como pomos, frutas con hueso o bayas, por ejemplo, manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras; plantas leguminosas, tales como alubias, lentejas, guisantes o soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapola, olivas, girasoles, coco, ricino, granos de cacao o cacahuetes; cucurbitáceas, tales como calabazas, pepinos o melones; plantas fibrosas, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras, tales como espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, cucurbitáceas o pimentón; lauráceas, tales como aguacates, canela o alcanfor; maíz; tabaco; nueces; café; caña de azúcar; té; vides; lúpulo; durián; plátanos; árboles del caucho naturales; césped o plantas ornamentales, tales como flores, arbustos, arboles latifoliados o de hoja perenne, por ejemplo, las coníferas. Esta lista no representa limitación alguna.

Se sobreentenderá que la expresión “plantas útiles” incluye también las plantas útiles que se han transformado en tolerantes a herbicidas como bromoxinilo o tipos de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa) o inhibidores de PPO (protoporphirinogen-oxidasa)) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha transformado en tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (Cánola). Los ejemplos de cultivos que se han transformado en tolerantes a herbicidas o tipos de herbicidas mediante ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistentes a glifosatos y glufosinatos comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

Se sobreentenderá que el término "plantas útiles" incluye también las plantas útiles que se han transformado en tales mediante el empleo de técnicas de ADN recombinante, que son capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, como las conocidas, por ejemplo, a partir de bacterias que producen toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

Se sobreentenderá que el término "plantas útiles" incluye también las plantas útiles que se han transformado en tales mediante el empleo de técnicas de ADN recombinantes que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas de acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, remítase a, p. ej., EP-A-0 392 225). Los ejemplos de sustancias antipatógenas y plantas transgénicas de este tipo capaces de sintetizar dichas sustancias antipatógenas se presentan, por ejemplo, en EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Por lo general, un experto en la materia estará familiarizado con los métodos para producir tales plantas transgénicas y estos se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

Se pretende que el término "emplazamiento" de una planta útil, como se emplea en la presente, abarque el lugar en el que crecen las plantas útiles, en el que se siembran los materiales de propagación de las plantas o en el que se plantarán los materiales de propagación de las plantas útiles. Un ejemplo de este tipo de emplazamiento es un campo, en el que crecen plantas de cultivo.

Se sobreentenderá que la expresión "material de propagación de una planta" denota partes reproductoras de la planta, tales como las semillas, que se pueden emplear para la multiplicación de esta, y material vegetal, tal como esquejes y tubérculos, por ejemplo, patatas. Se pueden mencionar, por ejemplo, las semillas (en el sentido estricto), raíces, frutas, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de las plantas. También se pueden mencionar las plantas germinadas y plantas jóvenes que se trasplantarán una vez germinen o emerjan del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento de inmersión total o parcial. Preferentemente, se sobreentenderá que "el material de propagación de una planta" denota las semillas.

Las composiciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de mercancías almacenadas contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, se sobreentenderá que la expresión "mercancías almacenadas" denota sustancias naturales de origen animal y/o vegetal, y sus formas procesadas, que han sido extraídas de su ciclo de vida natural y para las cuales es conveniente disponer de protección a largo plazo. Las mercancías almacenadas de origen vegetal, tales como plantas o partes de estas, por ejemplo, tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutas o granos, se pueden proteger cuando están recién cosechadas o en forma procesada, tal como deshidratada, humedecida, triturada, molida, prensada o tostada. La madera también queda contemplada por la definición de mercancías almacenadas, ya sea en forma de madera sin tratar, tal como la madera de construcción, postes y barreras del tendido eléctrico, o en forma de artículos acabados, tales como muebles u objetos

hechos de madera. Las mercancías almacenadas de origen animal son cueros, pellejos, pieles, cabellos y análogos. Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos desfavorables como el deterioro, la pérdida de color o el moho. Preferentemente, se sobreentenderá que "mercancías almacenadas" denota sustancias naturales de origen vegetal y/o sus formas procesadas, más preferentemente, frutas y sus formas procesadas, tales como pomos, frutas con hueso, bayas y cítricos y sus formas procesadas. En otra realización preferida de la invención, se sobreentenderá que "mercancías almacenadas" denota madera.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención es un método para proteger mercancías almacenadas, que comprende aplicar a las mercancías almacenadas una composición de acuerdo con la invención.

Las composiciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de material técnico contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, la expresión "material técnico" incluye papel; revestimientos finales de carreteras; estructuras; sistemas de calefacción y refrigeración; paneles de fibra prensada; sistemas de ventilación y de aire acondicionado y análogos; preferentemente, se sobreentenderá que "material técnico" denota paneles de fibra prensada. Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos desfavorables tales como el deterioro, la decoloración o el moho.

Las composiciones de la presente invención son particularmente eficaces contra los oídios; royas; especies que producen manchas en las hojas; tizones y mohos tempranos; especialmente contra *Septoria, Puccinia, Erysiphe, Pyrenophora* y *Tapesia* en cereales; *Phakopsora* en la soja; *Hemileia* en el café; *Phragmidium* en rosas; *Alternaria* en patatas, tomates y cucurbitáceas; *Sclerotinia* en el césped, verduras, el girasol y la colza; pudrición negra, *Solenopsis invicta*, oídio, moho gris y eutipiosis en la vid; *Botrytis cinerea* en frutas; *Monilinia spp*. en frutas y *Penicillium spp.* en frutas.

Además, las composiciones de la presente invención son particularmente eficaces contra enfermedades transmitidas por las semillas o el suelo, tales como *Alternaria spp*., *Ascochyta spp., Botrytis cinerea, Cercospora spp., Claviceps purpurea, Cochliobolus sativus, Colletotrichum spp., Epicoccum spp., Fusarium graminearum, Fusarium moniliforme, Fusarium oxysporum, Fusarium proliferatum, Fusarium solani, Fusarium subglutinans, Gäumannomyces graminis, Helminthosporium spp., Microdochium nivale, Phoma spp., Pyrenophora graminea, Pyricularia oryzae, Rhizoctonia solani, Rhizoctonia cerealis, Sclerotinia spp., Septoria spp., Sphacelotheca reilliana, Tilletia spp., Typhula incarnata, Urocystis occulta, Ustilago spp.* o *Verticillium spp.*; en particular contra patógenos de los cereales, tales como trigo, cebada, centeno o avena; maíz; arroz; algodón; soja; césped; remolacha azucarera; colza; patatas; cultivos de legumbres, como guisantes, lentejas o garbanzos; y el girasol.

Además, las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente eficaces contra enfermedades poscosecha tales como *Botrytis cinerea, Colletotrichum musae, Curvularia lunata, Fusarium semitecum, Geotrichum candidum, Monilinia fructicola, Monilinia fructigena, Monilinia laxa, Mucor piriformis, Penicilium italicum, Penicilium solitum, Penicillium digitatum* o *Penicillium expansum* en particular contra patógenos de frutas, tales como pomos, por ejemplo, manzanas y peras, frutas con hueso, por ejemplo, melocotones y ciruelas, cítricos, melones, papaya, kiwi, mango, bayas, por ejemplo, fresas, aguacates, granadas y plátanos, y nueces.

Las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente útiles para controlar las siguientes enfermedades en los siguientes cultivos:especie *Alternaria* en frutas y verduras; especie *Ascochyta* en cultivos de legumbres; *Botrytis cinerea* en fresas, tomates, girasol, cultivos de legumbres, verdura y uvas, tal como *Botrytis cinerea* en la uva; *Cercospora arachidicola* en cacahuetes; *Cochliobolus sativus* en cereales; especie *Colletotrichum* en cultivos de legumbres; especie *Erysiphe* en cereales, tal como *Erysiphe graminis* en el trigo y *Erysiphe graminis* en la cebada; *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas; especie *Fusarium* en cereales y maíz; *Gäumannomyces graminis* en cereales y pastos; especie *Helminthosporium* en el maíz, arroz y patatas; *Hemileia vastatrix* en el café; especie *Microdochium* en el trigo y el centeno; *Mycosphaerella fijiensis* en el plátano; especie *Phakopsora* en la soja, tal como *Phakopsora pachyrizi* en la soja; especie *Puccinia* en cereales, cultivos de plantas latifolias y de hoja perenne, tal como *Puccinia recondita* en el trigo, *Puccinia striiformis* en el trigo y *Puccinia recondita* en la cebada; especie *Pseudocercosporella* en cereales, tal como *Pseudocercosporella herpotrichoides* en el trigo; *Phragmidium mucronatum* en rosas; especie *Podosphaera e*n frutas; especie *Pyrenophora e*n la cebada, tal como *Pyrenophora teres* en la cebada; *Pyricularia oryzae* en el arroz; *Ramularia collo-cygni* en la cebada; especie *Rhizoctonia e*n el algodón, la soja, cereales, el maíz, patatas, el arroz y pastos, tal como *Rhizoctonia solani* en la patata, el arroz, el césped y el algodón; *Rhynchosporium secalis* en la cebada, *Rhynchosporium secalis* en el centeno; especie *Sclerotinia* en pastos, lechugas, verduras y la colza, tal como *Sclerotinia sclerotiorum* en la colza y *Sclerotinia homeocarpa* en el césped; especie *Septoria* en cereales, la soja y verduras, tal como *Septoria tritici* en el trigo, *Septoria nodorum* en el trigo y *Septoria glycines* en la soja; *Sphacelotheca reilliana* en el maíz; especie *Tilletia* en cereales; *Uncinula necator*, *Guignardia bidwellii* y *Phomopsis viticola* en vides; *Urocystis occulta* en el centeno; especie *Uromyces en alubias*; especie *Ustilago e*n cereales y el maíz; especie *Venturia en frutas*, tal como *Venturia inequalis* en la manzana; especie *Monilinia* en frutas; especie *Penicillium* en cítricos y manzanas.

En general, la relación ponderal entre el componente (A) y el componente (B) es de 2000:1 a 1:1000. Un ejemplo no limitante de tales relaciones ponderales es una relación compuesto de fórmula I:compuesto de fórmula B-2 de 10:1. La relación ponderal entre el componente (A) y el componente (B) es preferentemente de 100:1 a 1:100; más preferentemente de 20:1 a 1:50.

Se ha descubierto que, sorprendentemente, ciertas relaciones ponderales entre el componente (A) y el componente (B) son capaces de producir actividad sinérgica. Por lo tanto, otro aspecto de la invención son composiciones, en las que el componente (A) y el componente (B) están presentes en la composición en cantidades que producen un efecto sinérgico. Esta actividad sinérgica se refleja en el hecho de que la actividad fungicida de la composición que comprende el componente (A) y el componente (B) es superior que la suma de las actividades fungicidas del componente (A) y el componente (B). Esta actividad sinérgica amplia el rango de acción del componente (A) y el componente (B) de dos formas. En primer lugar, las velocidades de aplicación del componente (A) y el componente (B) se reducen sin que ello perturbe su acción, esto quiere decir que la mezcla de principios activos sigue consiguiendo un nivel elevado de control fitopatógeno incluso cuando los dos componentes individuales se han vuelto totalmente ineficaces en un rango de velocidades de aplicación tan bajo. En segundo lugar, se amplía sustancialmente el espectro de fitopatógenos que se pueden controlar.

Existe un efecto sinérgico cuando la acción de una combinación de principios activos es superior que la suma de las acciones de los componentes individuales. La acción que cabe esperar E para una combinación de principios activos dada cumple la denominada fórmula de COLBY y se puede calcular como se indica a continuación (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, Vol. 15, págs. 20-22; 1967):

ppm = miligramos de principio activo (= p.a.) por litro de mezcla pulverizada

X = % de acción del principio activo A) empleando p ppm de principio activo

Y = % de acción del principio activo B) empleando q ppm de principio activo.

De acuerdo con COLBY, la acción (aditiva) esperada para los principios activos A)+B) empleando p+q ppm de principio activo es $E= X + Y – X.Y/100$

Si la acción realmente observada (O) es superior a la acción esperada (E), entonces la acción de la combinación es superaditiva, es decir, existe un efecto sinérgico. En términos matemáticos, la sinergia se corresponde con un valor positivo para la diferencia de (O-E). En el caso de la adición puramente complementaria de actividades (actividad esperada), dicha diferencia (O-E) es cero. Un valor negativo de dicha diferencia (O-E) indica una pérdida de actividad en comparación con la actividad esperada.

Sin embargo, además de la acción sinérgica real con respecto a la actividad fungicida, las composiciones de acuerdo con la invención también pueden presentar otras propiedades ventajosas sorprendentes. Los ejemplos de tales propiedades ventajosas que se pueden mencionar son: una degradabilidad más conveniente; un mejor comportamiento toxicológico y/o ecotoxicológico; o unas mejores características de las plantas útiles, entre ellas: emergencia, rendimientos de los cultivos, sistemas radiculares más desarrollados, aumento del macollaje, aumento de la altura de la planta, mayor limbo, menos hojas basales muertas, vástagos más fuertes, hojas de color más verde, una menor necesidad de fertilizantes y semillas, vástagos más productivos, floración temprana, maduración temprana de los granos, menor abatimiento de las plantas (encamado), un mayor crecimiento de los vástagos, un mejor vigor de las plantas y una germinación temprana.

Algunas composiciones de acuerdo con la invención presentan una acción sistémica y se pueden emplear como fungicidas para el tratamiento de las hojas, el suelo y las semillas.

Con las composiciones de acuerdo con la invención es posible inhibir o destruir los microorganismos fitopatógenos que atacan a plantas o partes de plantas (frutas, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) en plantas útiles diferentes, mientras que al mismo tiempo también se protegen las partes de las plantas que crecen más tarde contra el ataque de microorganismos fitopatógenos.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a los microorganismos fitopatógenos, las plantas útiles, sus emplazamientos, su material de propagación, mercancías almacenadas o materiales técnicos amenazados por el ataque de microorganismos.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar antes o después de que los microorganismos infecten a las plantas útiles, su material de propagación, mercancías almacenadas o materiales técnicos.

La cantidad de una composición de acuerdo con la invención que se ha de aplicar, dependerá de varios factores, tales como los compuestos empleados; el sujeto que se somete a tratamiento, tal como, por ejemplo, plantas, el suelo o semillas; el tipo de tratamiento, tal como, por ejemplo, pulverización, espolvoreo o tratamiento de las semillas; el fin del tratamiento, tal como, por ejemplo, profiláctico o terapéutico; el tipo de hongos que se ha de controlar o el tiempo de aplicación.

Cuando se aplica a las plantas útiles, el componente (A) se aplica normalmente a una velocidad de 5 a 2000 g de p.a./ha, particularmente de 10 a 1000 g de p.a./ha, p. ej., 50, 75, 100 ó 200 g de p.a./ha, normalmente asociado con de 1 a 5000 g de p.a./ha, particularmente de 2 a 2000 g de p.a./ha, p. ej., 100, 250, 500, 800, 1000 ó 1500 g de p.a./ha del componente (B).

En la práctica agrícola, las velocidades de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención dependen del tipo de efecto deseado y normalmente varían de 20 a 4000 g de la composición total por hectárea.

Cuando las composiciones de acuerdo con la invención se emplean para tratar semillas, generalmente son suficientes velocidades de 0.001 a 50 g de un compuesto del componente (A) por kg de semilla, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semilla, y de 0.001 a 50 g de un compuesto del componente (B), por kg de semilla, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semilla.

La composición de la invención se puede emplear en cualquier forma convencional, por ejemplo, en forma de un envase doble, un polvo para el tratamiento seco de semillas (DS), una emulsión para el tratamiento de semillas (ES), un concentrado líquido para el tratamiento de semillas (FS), una solución para el tratamiento de semillas (LS), un polvo dispersable en agua para el tratamiento de semillas (WS), una suspensión de una cápsula para el tratamiento de semillas (CF), un gel para el tratamiento de semillas (GF), un concentrado en emulsión (EC), un concentrado en suspensión (SC), una suspoemulsión (SE), una suspensión de un cápsula (CS), un gránulo dispersables en agua (WG), un grano emulsionable (EG), una emulsión, agua en aceite (EO), una emulsión, aceite en agua (EW), una microemulsión (ME), una dispersión oleosa (OD), un fluido miscible en agua (OF), un líquido miscible en agua (OL), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (UL), un concentrado técnico (TK), un concentrado dispersable (DC), un polvo humectable (WP) o cualquier formulación técnicamente realizable combinada con adyuvantes agrícolamente aceptables.

Tales composiciones se pueden producir de forma convencional, p. ej., mezclando los principios activos con al menos un adyuvante de formulación inerte apropiado (por ejemplo, diluyentes, solventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de formulación tales como surfactantes, biocidas, anticongelantes, adherentes, espesantes y compuestos que proporcionan efectos adyuvantes). También se pueden emplear formulaciones de liberación lenta convencionales en las que se pretende que la eficacia sea de acción prolongada. Particularmente, las formulaciones destinadas a ser aplicadas como formas de pulverización, tales como, concentrados dispersables en agua (p. ej., EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO y análogos), polvos humectables y gránulos, pueden contener surfactantes tales como agentes humectantes y dispersantes, y otros compuestos que proporcionan efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación de formaldehído con sulfonato de naftaleno, un alquilarilsulfonato, un sulfonato de lignina, un sulfato de alquilo graso, y alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender otros pesticidas, tales como, por ejemplo, fungicidas, insecticidas o herbicidas.

Una formulación para el tratamiento de semillas se aplica de una forma conocida *per se* a las semillas empleando las composiciones de acuerdo con la invención y un diluyente en una forma de formulación para el tratamiento de semillas adecuada, p. ej., como una suspensión acuosa o en forma de polvo seco con una buena adherencia a las semillas. En la técnica se conocen este tipo de formulaciones para el tratamiento de semillas. Las formulaciones para el tratamiento de semillas pueden contener los principios activos individuales o la combinación de principios activos en forma encapsulada, p. ej., como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta.

En general, las formulaciones incluyen de un 0.01 a un 90% en peso de agente activo, de un 0 a un 20% de surfactante agrícolamente aceptable y de un 10 a un 99.99% de inertes y adyuvante(s) de formulación sólidos o líquidos, donde el principio activo consiste en al menos un compuesto del componente (A) junto con un compuesto del componente (B), y opcionalmente otros principios activos, particularmente microbiocidas, conservantes o análogos. Las formas concentradas de las composiciones generalmente contienen de entre aproximadamente un 2 y un 80%, preferentemente de entre aproximadamente un 5 y un 70% en peso del principio activo. Las formas de aplicación de formulación pueden contener, por ejemplo, de un 0.01 a un 20% en peso, preferentemente de un 0.01 a un 5% en peso de principio activo. Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Los métodos de acuerdo con la invención, también permiten un buen control de otros hongos dañinos que atacan frecuentemente a las plantas de soja. Siendo las enfermedades fúngicas más importantes en la soja *Phakopsora pachyrhizi, Microsphaera diffusa, Cercospora kikuchi, Cercospora sojina, Septoria glycines* y *Colletotrichum truncatum,* algunas de las cuales comprenden el denominado "complejo de enfermedad estacional tardío", y además *Rhizoctonia solani, Corynespora cassiicola, Sclerotinia sclerotiorum* y *Sclerosium rolfsii***.**

Como se describió anteriormente para la expresión "planta útil", la expresión "planta de soja" incluye todas las plantas de soja y todas las variedades, incluidas las plantas transgénicas. La expresión "planta de soja" incluye especialmente plantas de soja tolerantes a glifosato.

La expresión "tolerante a glifosato" quiere decir que las plantas de uso en los métodos son resistentes a glifosato o tolerantes a la aplicación de glifosato. Las plantas tolerantes a glifosato se convierten en tolerantes a glifosato

mediante cultivo selectivo convencional o con un evento transgénico que proporciona resistencia a glifosato. Algunos ejemplos de estas plantas transgénicas preferidas que poseen eventos transgénicos que confieren resistencia a glifosato se describen en las Patentes de EE. UU. N.os 5.914.451 ; 5.866.775 ; 5.804.425 ; 5.776.760 ; 5.633.435 ; 5.627.061 ; 5.463.175 ; 5.312.910 ; 5.310.667 ; 5.188.642 ; 5.145.783 ; 4.971.908 y 4.940.835. También se contempla el uso de eventos transgénicos "apilados" en la planta.

Los eventos transgénicos apilados, incluidos los rasgos resistentes a herbicidas adicionales tales como resistencia a inhibidores de HPPD, sulfonil-ureas, glufosinato y bromoxinilo, son de uso extendido y se describen en fuentes de acceso fácil. Los eventos transgénicos apilados también pueden centrarse en otros rasgos resistentes a pesticidas, tales como resistencia a insecticidas, nematicidas, fungicidas, etc., que pueden crearse mediante el cultivo selectivo convencional o introduciendo un evento transgénico.

Las líneas de plantas de cultivo tolerantes a glifosato transgénicas contempladas para su uso en los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo, la soja Roundup Ready® 40-3-2.

Una "planta transgénica" se refiere a una planta que contiene material genético que no pertenece (es decir, "exógeno") a una planta natural de la misma especie, variedad o cultivo. El material genético puede incluir un transgen, un evento de mutagénesis insercional (tal como mediante mutagénesis insercional de un transposón o ADN-T), una secuencia marcadora de la activación, una secuencia mutada, un evento recombinante homólogo o una secuencia modificada mediante quimeroplastia. Normalmente, el material genético exógeno ha sido introducido en la planta mediante manipulación humana, pero se puede emplear cualquier método como reconocerá un experto en la técnica. Una planta transgénica puede contener un vector o casete de expresión. El casete de expresión normalmente contiene una secuencia que codifica un polipéptido enlazada operablemente (es decir, bajo el control regulador de) a secuencias reguladoras inducibles o constitutivas adecuadas que permiten la expresión del polipéptido. El casete de expresión se puede introducir en una planta mediante la transformación o el cultivo selectivo después de transformar una planta de partida. Como se describió anteriormente, una planta se refiere a la planta completa, incluidas las plántulas y las plantas maduras, así como también a una parte de la planta, tal como la semilla, fruta, hoja o raíz, tejido de la planta, células de la planta o cualquier otro material de la planta, p. ej., un explante de la planta, así como también a un progenitor de esta, y a sistemas *in vitro* que imitan los componentes o procesos bioquímicos o celulares en una célula.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, “principio activo” denota una mezcla del componente (A) y el componente (B) en una relación de mezcla específica.

Ejemplos de formulación

Polvos humectables	a)	b)
principio activo [A):B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
lignosulfonato sódico	5%	-
laurilsulfato sódico	3%	5%
diisobutilnaftalenosulfonato sódico	-	10%
(7-8 mol de óxido de etileno)		
ácido silícico altamente dispersado	5%	10%
caolín	62%	-

El principio activo se mezcla minuciosamente con los otros componentes de la formulación y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

Polvos para el tratamiento seco de semillas	a)	b)
principio activo [A):B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
aceite mineral ligero	5%	5%
ácido silícico altamente dispersado	5%	-
caolín	65%	-
talco	-	20

El principio activo se mezcla minuciosamente con los otros componentes de la formulación y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado, para obtener polvos que se pueden emplear directamente para el tratamiento de semillas.

Concentrado emulsionable

principio activo (A): B) = 1:6)	10%
éter octilfenol polietilenglicólico	3%
(4-5 mol de óxido de etileno)	
dodecilbencenosulfonato de calcio	3%
éter poliglicólico de aceite de ricino	4%
ciclohexanona	30%
mezcla de xileno	50%

Se pueden obtener emulsiones de cualquier dilución requerida, que se pueden emplear para proteger las plantas, a partir de este concentrado diluyéndolo en agua.

Polvos espolvoreables	a)	b)
principio activo [A):B) = 1:6(a), 1:10(b)]	5%	6%
talco	95%	-
caolín	-	94%

Se pueden obtener polvos listos para ser usados mezclando el principio activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Estos polvos también se pueden emplear para los tratamientos de las semillas.

Gránulos extrudidos	%p/p
principio activo (A) : B) = 2:1)	15%
lignosulfonato sódico	2%
alquilnaftalenosulfonato sódico	1%
caolín	82%

El principio activo se mezcla y muele con los otros componentes de la formulación, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extrude y posteriormente se seca en una corriente de aire.

Concentrado en suspensión

principio activo (A) : B) = 1:8)	40%
propilenglicol	10%
éter nonilfenol polietilenglicólico	6%
(15 mol de óxido de etileno)	
lignosulfonato sódico	10%
carboximetilcelulosa	1%
aceite de silicona	1%
(en forma de una emulsión al 75% en agua)	
agua	32%

Se establece una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los otros componentes de la formulación, para obtener un concentrado en suspensión que se puede diluir en agua a cualquier velocidad deseada. Empleando estas diluciones, se pueden tratar y proteger plantas vivas, así como también el material de propagación vegetal, contra la infestación de microorganismos, mediante pulverización, vertido o inmersión.

Concentrado líquido para el tratamiento de semillas

principio activo (A) : B) = 1:8)	40%

propilenglicol	5%
copolímero butanol PO/EO	2%
tristirenofenol etoxilado	2%
(con 10-20 moles de EO)	
1,2-benzisotiazolin-3-ona	0.5%
sal cálcica de pigmento monoazo	5%
aceite de silicona	0.2%
(en forma de una emulsión al 75% en agua)	
agua	45.3%

Se establece una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los otros componentes de la formulación para obtener un concentrado en suspensión que se puede diluir además con agua para aplicarlo a las semillas. Empleando estas diluciones, se puede tratar y proteger el material de propagación contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1: Acción fungicida contra *Septoria tritici* (mancha foliar):

Los conidióforos del hongo del almacenamiento criogénico se mezclan directamente en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DSMO) de los compuestos de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se agrega el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 ^{o}C y se evalúa la inhibición del crecimiento después de 4 días. La acción fungicida esperada se calcula de acuerdo con el método de Colby. Los resultados se muestran en las Tablas B1:

Tablas B1: Acción fungicida contra *Septoria tritici*

Tabla B1.1:

Compuesto A-1.1	Clorotalonilo		
ppm	ppm	% de actividad	
0.5000		90	
0.2500		70	
0.1250		50	
	0.1250	0	
	0.0625	0	Acción esperada (Colby)
0.5000	0.1250	100	90
0.2500	0.1250	90	70
0.2500	0.0625	90	70
0.1250	0.1250	70	50

Ejemplo B2: Acción fungicida contra *Pseudocercosporella herpotrichoides* (sin. *Tapesia yallundae*), mancha ocular de los cereales:

Los conidióforos del hongo del almacenamiento criogénico se mezclan directamente en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DSMO) de los compuestos de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se agrega el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 ^{o}C y se evalúa la inhibición del crecimiento después de 4 días. La acción fungicida esperada se calcula de acuerdo con el método de Colby. Los resultados se muestran en las Tablas B2:

Tablas B2: Acción fungicida contra *Pseudocercosporella herpotrichoides*

Tabla B2.1:

Compuesto A-1.1	Clorotalonilo		
ppm	ppm	% de actividad	
0.0313		20	
0.0156		20	
0.0078		0	
	0.0313	50	
	0.0156	0	Acción esperada (Colby)
0.0313	0.0313	70	60
0.0313	0.0156	50	20
0.0156	0.0313	70	60
0.0078	0.0313	70	50

Tabla B2.2:

Compuesto A-1.2	Clorotalonilo		
ppm	ppm	% de actividad	
0.1250		0	
0.0625		0	
0.0313		0	
0.0156		0	
	0.1250	90	
	0.0313	50	Acción esperada (Colby)
0.1250	0.1250	100	90
0.1250	0.0313	90	50
0.0625	0.1250	100	90
0.0625	0.0313	70	50
0.0313	0.1250	100	90
0.0313	0.0313	70	50
0.0156	0.0313	70	50

Ejemplo B3: Acción fungicida contra *Pyrenophora teres* (mancha reticulada):

Los conidióforos del hongo del almacenamiento criogénico se mezclan directamente en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DSMO) de los compuestos de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se agrega el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 ^{o}C y se evalúa la inhibición del crecimiento después de 4 días. La acción fungicida esperada se calcula de acuerdo con el método de Colby. Los resultados se muestran en las Tablas B3:

Tablas B3: Acción fungicida contra *Pyrenophora teres*

Tabla B3.1:

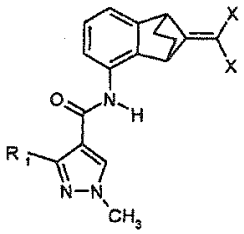
Compuesto A-1.1	Clorotalonilo		
ppm	ppm	% de actividad	
2.0000		70	
1.0000		70	
0.5000		70	
0.2500		50	
0.1250		20	
	0.5000	20	Acción esperada (Colby)
2.0000	0.5000	100	76
1.0000	0.5000	100	76
0.5000	0.5000	100	76
0.2500	0.5000	100	60
0.1250	0.5000	100	36

Tabla B3.2:

Compuesto A-1.2	Clorotalonilo		
ppm	ppm	% de actividad	
2.0000		70	
1.0000		50	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		20	
	0.5000	20	
	0.2500	0	Acción esperada (Colby)
2.0000	0.5000	90	76
1.0000	0.5000	90	60
0.5000	0.5000	100	60
0.2500	0.5000	100	36
0.2500	0.2500	50	20
0.1250	0.5000	100	36

REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para controla enfermedades provocadas por fitopatógenos que comprende (A) un compuesto de fórmula I



(I),

donde R_1 es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo; y (B) el compuesto clorotalonilo.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es difluorometilo.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es difluorometilo y X es cloro.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es difluorometilo y X es fluoro.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), donde R_1 es difluorometilo y X es bromo.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) un compuesto seleccionado entre (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) clorotalonilo.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico y como componente (B) clorotalonilo.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) clorotalonilo.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación ponderal entre (A) y (B) es de 2000:1 a 1:1000.

10. Un método para controlar enfermedades en plantas útiles o en el material de propagación de estas provocadas por fitopatógenos, que comprende aplicar a las plantas útiles, su emplazamiento o su material de propagación una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

11. Un método para controlar enfermedades en plantas de soja provocadas por fitopatógenos, que comprende aplicar a las plantas de soja o a su emplazamiento una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, donde el fitopatógeno es *Phakopsora pachyrhizi*.