



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 243**

51 Int. Cl.:
A01N 37/06 (2006.01)
A01N 47/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05818142 .1**
96 Fecha de presentación : **14.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1830641**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Mezclas isómeras de ésteres dinitrooctilfenílicos y mezclas fungicidas sinérgicas de ellas.**

30 Prioridad: **14.10.2004 US 618919 P**
03.11.2004 US 624704 P
29.06.2005 US 695232 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.07.2011

73 Titular/es: **DOW AGROSCIENCES L.L.C.**
9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana 46268-1054, US

72 Inventor/es: **Billington, Richard;**
Green, Elizabeth, Ann;
Mathieson, John, Todd;
Sivieri, Franco;
Davies, John;
Distler, Bernhard y
Ehr, Robert, Joseph

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 243 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 isómeras de ésteres dinitrooctilfenílicos y mezclas fungicidas sinérgicas de ellas.

La presente invención se refiere a composiciones isoméricas de ésteres de dinitro-octifenilo y composiciones fungicidas sinérgicas.

5 Se han usado composiciones que comprenden crotonatos de 2,4-dinitro-6-octilfenilo y crotonatos de 2,6-dinitro-4-octilfenilo como fungicidas para controlar el oídio o ciertas especies de ácaros parásitos de las plantas. Dichas composiciones, también conocidas como dinocap, son los ingredientes activos usados en el Fungicida/Acaricida de Karathane™. Dinocap es una mezcla de seis isómeros, teniendo cada uno un componente cis y trans y contiene como sus ingredientes activos una mezcla de crotonatos
10 de 2,4- y 2,6-ditro-octilfenilo en una relación 2:1 aproximada, en la que "octilo" se refiere a una mezcla de isómeros de 1-metilheptilo, 1-etilhexilo y 1-propilpentilo. Se han publicado diversos estudios refiriéndose a crotonato de 2,4-dinitro-6-(l-metilheptil)fenilo, incluyendo un informe sobre los efectos en la absorción dérmica y desarrollo de mamíferos de dinocap. "Dinocap Dermal Absorption in Female Rabbits and Rhesus Monkeys", Biological Monitoring for Pesticide Exposure, Capítulo 11, páginas 137-151, 4 de diciembre de 1.987, describe un estudio relacionado con datos de absorción para isómero de crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo al 97 por ciento de pureza. Otro estudio, "Developmental Toxicity of Dinocap in the Mouse is Not Due to Two Isomers of the Major Active Ingredients", Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis 7: 341-346 (1.987) refiere el uso de Dinocap como fungicida y refiere datos de toxicidad para isómero de crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo al
20 95 por ciento de pureza.

Se sabe que dinocap forma mezclas sinérgicas con otros fungicidas, incluyendo mezclas con benzofenonas como se explica en la patente internacional WO 02/067679 y la patente de EE.UU. 6.346.535; con fenil bencil éteres y/o carbamatos como se explica en la patente de EE.UU. 6.528.536; con amidas como se explica en la patente de EE.UU. 6.515.000; con benzamidoximas como se explica
25 en la patente internacional WO 2004091298; con 1-((N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)amino)-carbonil)-1-metilciclohexanos como se explica en la patente de EE.UU. 6.207.691; con clorotalonilo y ditalimfos como se explica en la patente francesa FR 2445696; con N-(p-fluorofenil)-2,3-dicloromaleimida como se explica en la patente británica GB 2003032; con tetracloroisofaltonitrilo como se explica en la patente de EE.UU. 3.456.055; con fenil bencil éteres o carbamatos como se explica en la patente de EE.UU. 6.489.360; con aminometilheterociclos como se explica en la patente de EE.UU. 5.569.656; con pirimidinonas condensadas como se explica en la patente internacional WO 2003103393

Dinocap es una mezcla de isómeros con niveles variables de efectos toxicológicos, por ejemplo, teratogenicidad en ratones y retinopatía en perros. Así, continúa existiendo la necesidad de producir fungicidas similares con propiedades toxicológicas más favorables, al tiempo que se mantenga o se
35 aumente la eficacia fungicida y en el desarrollo de mezclas fungicidas sinérgicas de los mismos.

La presente invención se refiere a una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-octilfenílicos, en los que está presente el isómero del éster 2,6-dinitro-4-(l-propilpentil)fenílico en una cantidad de menos de 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica y a mezclas fungicidas sinérgicas de allí.

40 Se ha descubierto sorprendentemente que la composición isomérica de la presente invención que contiene menos de 0,1 por ciento en peso de isómero del éster 2,6-dinitro-4-(l-propilpentil)fenílico presenta propiedades toxicológicas muy favorables al tiempo que se mantiene la eficacia fungicida.

Típicamente, existe un éster dinitrooctilfenílico como una mezcla de isómeros que incluye formas de los siguientes isómeros:

- 45 éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico,
éster 2,4-dinitro-6-(l-propilpentil)fenílico,
éster 2,6-dinitro-4-(l-metilheptil)fenílico,
éster 2,6-dinitro-4-(l-etilhexil)fenílico y
50 éster 2,6-dinitro-4-(l-propilpentil)fenílico;

en la que el éster se define como cualquier grupo funcional éster que es capaz de hidrolizarse en condiciones ambientales para formar el correspondiente fenol. Las condiciones ambientales incluyen las condiciones que tienen lugar de manera natural en el entorno de los cultivos agrícolas o en los propios cultivos, incluyendo la presencia de humedad.

Se ha descubierto sorprendentemente que una composición isomérica que comprende menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de la composición isomérica, no presenta efectos teratogénicos o retinopáticos al tiempo que se mantiene la eficacia fúngica.

5 Por ejemplo, dinocap es una composición isomérica que se refiere a una mezcla de isómeros de crotonatos de dinitro-octilfenilo que incluyen las formas tanto cis como trans de los siguientes isómeros;

crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo,

crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo,

crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo,

10 crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenilo,

crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenilo y

crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo.

15 Se sabe en la técnica que el éster de crotonato, como en dinocap, se hidroliza con la exposición en la planta o ambiente al correspondiente dinitro-octilfenol y que el fenol es el ingrediente activo que tiene los efectos fungicidas. Por lo tanto, cualquier éster que se pueda transformar en las plantas o el ambiente al fenol, posee esencialmente el mismo efecto fungicida dentro del alcance de la presente invención. Preferiblemente, la composición isomérica de la presente invención es una mezcla de crotonatos de dinitro-octilfenilo.

20 En general, la composición isomérica de la presente invención puede comprender un éster dinitro-octilfenílico en cualquier combinación y en cantidades de isómeros, siempre que la cantidad de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico esté por debajo de 0,1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición isomérica y siempre que se mantenga la toxicología y la eficacia fungicida mejoradas. En otras palabras, la composición isomérica puede comprender cualquier número de isómeros de éster dinitro-octilfenílico, cada isómero en cualquier cantidad, siempre que la cantidad de éster 2,6-dinitro-4-

25 (1-propilpentil)fenílico esté por debajo de 0,1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición isomérica. En general, la composición isomérica comprenderá:

de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,

de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico,

de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenílico,

30 de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenílico,

de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenílico y

menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico.

35 En una realización, la composición isomérica de la presente invención comprende al menos 20, en general al menos 30, más en general al menos 40, típicamente al menos 50, más típicamente al menos 60, preferiblemente al menos 70, más preferiblemente al menos 80, incluso más preferiblemente al menos 90 y lo más preferiblemente al menos 95 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico, basado en el peso total de todos los isómeros que están presentes en la composición.

40 En otra realización, la composición isomérica de la presente invención comprende desde 1, en general desde 1,5, típicamente desde 2, preferiblemente desde 2,5, más preferiblemente desde 3 y lo más preferiblemente de 5 a 45, en general a 40, típicamente a 35, preferiblemente a 30, más preferiblemente a 27 y lo más preferiblemente a 25 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico, basado en el peso total de todos los isómeros que están presentes en la composición.

45 En otra realización, la composición isomérica de la presente invención comprende desde 0,1, en general desde 0,5, típicamente desde 1, preferiblemente desde 1,5, más preferiblemente desde 2,0 y lo más preferiblemente de 2,5 a 45, en general a 40, típicamente a 35, preferiblemente a 30, más preferiblemente a 27 y lo más preferiblemente a 25 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de todos los isómeros que están presentes en la composición.

5 En otra realización más, la composición isomérica de la presente invención comprende desde 0,1, en general desde 0,5, típicamente desde 0,7, preferiblemente desde 1,0, más preferiblemente desde 1,5 y lo más preferiblemente desde 2,0 a 45, en general a 40, típicamente a 35, preferiblemente a 30, más preferiblemente a 27 y lo más preferiblemente a 25 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenílico, basado en el peso total de todos los isómeros que están presentes en la composición.

10 En otra realización, la composición isomérica de la presente invención comprende 0,1, en general desde 0,5, típicamente desde 1,0, preferiblemente desde 1,5, más preferiblemente desde 2,0 y lo más preferiblemente desde 2,5 a 45, en general a 40, típicamente a 35, preferiblemente a 30, más preferiblemente a 27 y lo más preferiblemente a 25 por ciento en peso o menos éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico.

15 La composición isomérica de la presente invención comprende menos de 0,1, en general, menos de 0,08, más en general, menos de 0,06, preferiblemente menos de 0,04, más preferiblemente menos de 0,02 y lo más preferiblemente menos de 0,001 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico. En una realización más preferida, la composición isomérica de la presente invención es una mezcla de isómeros en ausencia de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico. "La ausencia de" se refiere a una cantidad indetectable cuando se mide usando Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

En otra realización de la presente invención, las composiciones isoméricas comprenden:

20 de 80 a 98 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
 menos de 1,5 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico,
 menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenílico,
 menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenílico,
 menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenílico y
 25 menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico.

30 La composición isomérica de la presente invención se puede preparar por una variedad de métodos siempre que la composición isomérica final contenga menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico. Dinocap se obtiene típicamente por conversión de una mezcla de dinitro-octilfenoles en crotonatos de dinitro-octilfenilo por reacción con cloruro de crotonilo, como se sabe en la técnica y se describe en "E.Y. Guide to the Chemicals Used in Crop Protection." 7ª ed. Publicación 1.093, Research Institute, Agriculture Canada, Ottawa, Canadá; Information Canada, 1982.229. También se pueden preparar otros ésteres por sustitución del material apropiado para el cloruro de crotonilo para poner un éster diferente en el anillo fenílico. La composición isomérica se puede obtener usando el procedimiento anterior por utilización de una mezcla de dinitro-octilfenoles, que contiene menos de 0,1 por ciento en peso de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenol en la reacción, que puede producirse a su vez por la dinitración de octilfenoles que contienen menos de 0,1 por ciento en peso de 4-(1-propilpentil)fenol. Se pueden obtener materiales de partida muy puros por cualquier procedimiento conocido incluyendo procedimientos de purificación y separación necesarios para conseguir la pureza deseada. Por ejemplo, los métodos indicados incluyen cualquier método conocido para producir 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol o cualquier isómero de 2,4-dinitro-6-octilfenol, 2,6-dinitro-4-octilfenol o mezcla de los mismos, seguido por métodos apropiados de purificación y/o separación para obtener el material de partida muy puro deseado con menos de 0,1 por ciento en peso de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenol. Alternativamente, se puede nitrar metilheptilfenol muy puro para producir un dinitro-octilfenol muy puro. Se puede obtener metilheptilfenol muy puro por cualquier procedimiento conocido para alquilar fenol, seguido por purificación tal como destilación y cromatografía.

45 Otros métodos más considerados en la presente memoria incluyen cualquier método conocido para producir mezclas isoméricas de ésteres 2,4-dinitro-6-octilfenílico y ésteres 2,6-dinitro-4-octilfenílico, seguido por métodos apropiados de purificación y/o separación para obtener la composición isomérica de la presente invención. Las técnicas de purificación y separación pueden ser cualquier técnica conocida por un experto en la materia, incluyendo destilación y cromatografía. Otros métodos relacionados para producir dichas mezclas isoméricas también incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. 2.810.767 y la Patente de EE.UU. 2.526.660.

50 En una realización, se utiliza 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol con una pureza de al menos 98,5 por ciento y con menos de 0,1 por ciento en peso 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenol en la preparación de la composición isomérica de la presente invención.

Adicionalmente, otra realización de la presente invención es una composición fungicida, útil para proteger una planta del ataque por un organismo fitopatógeno y/o tratamiento de una planta infestada por un organismo fitopatógeno, que comprende:

5 I) una composición isomérica de ésteres dinitro-octilfenílicos que contienen menos de 0,1 por ciento en peso de ésteres de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de la composición isomérica y

II) un material portador fitológicamente aceptable.

10 La composición isomérica de la presente invención considera todos los vehículos por los que la composición isomérica se puede formular para suministro y usar como un fungicida. Típicamente, se aplican formulaciones como suspensiones o emulsiones acuosas. Dichas suspensiones o emulsiones se producen a partir de formulaciones solubles en agua, suspendibles en agua o emulsionables que son (1) sólidas, normalmente conocidas como polvos humectantes o gránulos dispersables en agua o (2) líquidas, normalmente conocidas como concentrados emulsionables, emulsiones acuosas, concentrados en suspensión y cápsulas suspendidas en agua que contienen la composición isomérica. Como se
15 apreciará fácilmente, se puede usar cualquier material al que se pueda añadir la composición isomérica, siempre que proporcione la utilidad deseada sin interferencia significativa con la actividad de la composición isomérica como agentes antifúngicos.

20 Los polvos humectantes, que se pueden compactar, extruir o tratar por una dispersión en agua seguido por secado por pulverización o aglomeración en lecho fluidizado para formar gránulos dispersables en agua, comprenden una mezcla íntima de la composición isomérica, un portador inerte y tensioactivos. La concentración de la composición isomérica en el polvo humectante es normalmente de 10 por ciento a 90 por ciento en peso basado en el peso total del polvo humectante, más preferiblemente 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso. En la preparación de formulaciones de polvos humectantes, la
25 composición isomérica se puede mezclar con cualquier sólido finamente dividido, tal como profilita, talco, tiza, yeso, tierra de Fuller, bentonita, atapulgita, almidón, caseína, gluten, arcillas de montmorillonita, tierras de diatomeas, silicatos purificados o similares. En tales operaciones, el portador finamente dividido y los tensioactivos se mezclan típicamente con la composición isomérica y se muelen.

30 Los concentrados emulsionables de la composición isomérica comprenden una concentración conveniente tal como de 5 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de la composición isomérica, en un líquido adecuado, basado en el peso total del concentrado. La composición isomérica se disuelve en un portador inerte, que es o agua, un disolvente miscible en agua, un disolvente inmisible en agua o una mezcla de los mismos y emulsionantes. Los concentrados se pueden diluir con agua y aceite para formar mezclas de aerosoles en forma de emulsiones de aceite en agua. Disolventes orgánicos útiles
35 incluyen compuestos aromáticos, especialmente las porciones naftalénicas y olefínicas de alto punto de ebullición del petróleo tales como nafta aromática pesada. También se pueden usar otros disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, disolventes terpénicos, incluyendo derivados de colofonia, cetonas alifáticas, tales como ciclohexanona y alcoholes complejos, tales como 2-etoxietanol.

40 Los emulsionantes que se pueden emplear ventajosamente en la presente memoria se pueden determinar fácilmente por los expertos en la materia e incluyen diversos emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros o una mezcla de dos o más emulsionantes. Ejemplos de emulsionantes no iónicos útiles en la preparación de los concentrados emulsionables incluyen los éteres de polialquilenglicol y productos de condensación de alquil y arilfenoles, alcoholes alifáticos,
45 aminas alifáticas o ácidos grasos con óxido de etileno, óxidos de propileno tales como los alquilfenoles etoxilados y ésteres carboxílicos solubilizados con el poliol o polioxialquilenos. Los emulsionantes catiónicos incluyen compuestos de amonio cuaternario y las sales de aminas grasas. Emulsionantes aniónicos incluyen las sales solubles en aceite (por ejemplo, calcio) de ácidos alquilarilsulfónicos, sales solubles en aceite o poliglicol éteres sulfatados y sales apropiadas de poliglicol éter fosfatado.

50 Los líquidos orgánicos representativos que se pueden emplear en la preparación de los concentrados emulsionables de la composición isomérica son los líquidos aromáticos tales como xileno, fracciones de propilbenceno o fracciones de naftaleno mixtas, aceites de parafina, líquidos orgánicos aromáticos sustituidos tales como ftalato de dioctilo; queroseno; dialquilamidas de diversos ácidos grasos, en particular las dimetilamidas de glicoles grasos y derivados de glicol tales como el n-butyl éter, etil éter o metil éter de dietilenglicol y el metil éter de trietilenglicol y similares. También se pueden emplear
55 mezclas de dos o más líquidos orgánicos en la preparación del concentrado emulsionable. Líquidos orgánicos preferidos incluyen xileno y fracciones de propilbenceno, siendo lo más preferido, fracciones de propilbenceno. Se emplean típicamente agentes emulsionantes activos superficialmente, en formulaciones líquidas y en una cantidad de desde 0,1 a 20 por ciento en peso basado en el peso combinado del agente emulsionante con la composición isomérica. Las formulaciones que comprenden
60 la composición isomérica de la presente invención también pueden contener otros aditivos compatibles,

por ejemplo, acaricidas, insecticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, otros fungicidas y otros compuestos biológicamente activos usados en agricultura.

5 Las suspensiones acuosas comprenden suspensiones de la composición isomérica, dispersadas en un vehículo acuoso a una concentración en el intervalo de 5 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa. Las suspensiones acuosas se preparan por mezcla vigorosa de la composición isomérica de la presente invención o su disolución, en un vehículo constituido por agua y tensioactivos elegidos de los mismos tipos discutidos anteriormente. También se pueden añadir otros componentes, tales como sales inorgánicas y gomas sintéticas o naturales, para aumentar la densidad y viscosidad del vehículo acuoso. Los ejemplos de suspensiones acuosas incluyen suspensiones de gotas de aceite (las EW), sólidas (las SC) y cápsulas (las CS).

10 También se puede aplicar la composición isomérica como formulaciones granulares, que son útiles en particular para aplicaciones al suelo. Las formulaciones granulares contienen normalmente de 0,5 a 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación granular de la composición isomérica, dispersada en un portador inerte que consiste completamente o en gran parte en material inerte dividido de manera gruesa tal como atapulgita, bentonita, diatomita, arcilla o una sustancia económica similar. Tales formulaciones se preparan normalmente por dilución de la composición isomérica en un disolvente adecuado y aplicándolas a un portador granular que se haya formado previamente para el tamaño de partícula apropiado, en el intervalo de desde 0,5 a 3 mm. Un disolvente adecuado es un disolvente en que el compuesto es sustancialmente o completamente soluble. Tales formulaciones también se pueden preparar haciendo una masa o pasta del portador y la composición isomérica y el disolvente y molienda y secado para obtener la partícula granular deseada.

15 La composición isomérica de la presente invención también se puede aplicar como un gránulo dispersable en agua o formulación que fluye seca. Los gránulos dispersables en agua contienen típicamente de 10 a 70 por ciento de la composición isomérica, basado en el peso total de la formulación. Tales formulaciones se obtienen típicamente por mezcla y/o pulverización de la mezcla isomérica en un portador con la adición de un agente dispersante y/o humectante y combinación con agua para formar una mezcla adecuada para tratamiento adicional usando tecnologías de granulación conocidas, tales como granulación en el recipiente, extrusión, secado por atomización y aglomeración en lecho fluidizado.

20 Se pueden preparar polvos que contienen la composición isomérica por mezcla íntima de la composición isomérica con un portador agrícola pulverulento adecuado, tal como, por ejemplo, arcilla de caolín, roca volcánica molida y similares. Los polvos pueden contener adecuadamente de 1 a 10 por ciento en peso de la composición isomérica u otro fungicida, basado en el peso total del polvo. También se pueden preparar polvos impregnando la composición isomérica en un portador de una manera similar a la descrita para los gránulos anteriores.

25 Las formulaciones de la presente invención pueden contener adicionalmente tensioactivos adyuvantes para mejorar la deposición, humectación y penetración de la composición isomérica en el cultivo y organismo fijado como objetivo. Estos tensioactivos adyuvantes se pueden emplear opcionalmente como componente de la formulación o como mezcla de tanque. La cantidad de tensioactivo adyuvante variará típicamente de 0,01 a 1,0 por ciento en volumen, basado en un volumen de aerosol de agua, preferiblemente 0,05 a 0,5 por ciento en volumen. Los tensioactivos adyuvantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, nonilfenoles etoxilados, alcoholes sintéticos o naturales etoxilados, sales de los ésteres o ácidos sulfosuccínicos, organosiliconas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas y mezclas de tensioactivos con aceites de parafina o vegetales.

30 Una realización de la presente invención se refiere a una mezcla sinérgica de fungicidas que comprende la composición isomérica de la presente invención y al menos otro fungicida y su uso para protección de una planta frente al ataque por un organismo fitopatógeno o el tratamiento de una planta ya infestada por un organismo fitopatógeno, que comprende aplicar la mezcla sinérgica a suelo, una planta, una parte de una planta, follaje, flores y/o fruta.

35 Los compuestos fungicidas se aplican con frecuencia junto con otro u otros fungicidas más para controlar una variedad más amplia de enfermedades no deseadas. Cuando se usa junto con otro u otros fungicidas, la composición isomérica reivindicada en el momento presente se puede formular con el otro o los otros fungicidas, mezclado en tanque con el otro o los otros fungicidas o aplicar secuencialmente con el otro o los otros fungicidas. Tales otros fungicidas incluyen amisulbrom 2-(tiocianatometil)-benzotiazol, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, antimicina, Ampelomices, quisqualis, azaconazol, azoxiestrobina, Bacillus subtilis, benalaxil, benomilo, bentiavalicarb-isopropilo, sal de bencilaminobenceno-sulfonato (BABS), bicarbonatos, bifenilo, bismertiazol, bitertanol, blasticidina-S, bórax, mezcla Bordeaux, boscalid, bromuconazol, bupirimato, polisulfuro de calcio, captafol, captano, carbendazim, carboxina, carpropamid, carvona, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, Coniothyrium minitans, hidróxido de cobre, octanoato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre

(tribásico), cumarina, óxido cuproso, ciazofamid, ciflufenamid, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, dazomet, debacarb, etilenbis(ditiocarbamato) de diamonio, diclofluanid, diclorofeno, diclocimet, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, ión difenzoquat, diflumetorim, dimetomorf, dimoxiestrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinobuton, difenilamina, ditianón, dodemorf, acetato de dodemorf, dodina, base libre de dodina, edifenfos, enestrobina, epoxiconazol, etaboxam, etoxiquín, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentín, acetato de fentín, hidróxido de fentín, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumorf, fluopicolida, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetil, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxil, furametpyr, guazatina, acetatos de guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalil, sulfato de imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, kasugamicina, hidrocloreuro de kasugamicina hidratado, kresoxim-metilo, mancobre, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepanipirim, mepronil, cloruro de mercurio, óxido de mercurio, cloruro mercurioso, metalaxil, mfenoxam, metalaxil-M, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metconazol, metasulfocarb, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metominoestrobina, metrafenona, mildiomicina, miclobutanilo, nabam, nitrotal-isopropilo, nuarimol, octilnona, oftirace, ácido oleico (ácidos grasos), orisastrobina, oxadixilo, oxina-cobre, fumarato de oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, laurato de pentaclorofenilo, pentiopirad, acetato de fenilmercurio, ácido fosfónico, ftalida, picoxiestrobina, polioxina B, polioxinas, polioxorim, bicarbonato de potasio, hidroxiquinolinásulfato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocloreuro de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protoconazol, piraclostrobina, pirazofos, piributicarb, pirifenox, pirimetanil, piroquilón, quinoclamina, quinoxifen, quintozeno, extracto de Reynoutria sachalinensis, siltiofam, simeconazol, 2-fenilfenóxido de sodio, bicarbonato de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, espiroxamina, azufre, SYP-Z071, SYP-048, aceites de alquitrán, tebuconazol, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tfluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclofos-metilo, toliifluanid, triadimefon, triadimenol, triazolopirimidina, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxiestrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina, vinclozolin, zineb, ziram, zoxamida, Candida oleófila, Fusarium oxysporum, Gliocladium spp., Phlebiopsis gigantean, Streptomyces griseoviridis, Trichoderma spp., (RS)-N-(3,5-diclorofenil)-2-(metoximetil)-succinimida, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroacetohidratada, 1-cloro-2,4-dinitronaftaleno, 1-cloro-2-nitropropano, 2-(2-heptadecil-2-imidazolin-1-il)etanol, 1,1,4,4-tetraóxido de 2,3-dihidro-5-fenil-1,4-ditiina, acetato de 2-metoxietilmercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, silicato de 2-metoxietilmercurio, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina, 4-(2-nitroprop-1-enil)fenil tiocianateme: ampropilfos, anilazina, azitiram, polisulfuro de bario, Bayer 32394, benodanil, benquinox, bentalurón, benzamacril; benzamacril-isobutilo, benzamorf, binapacril, sulfato de bis(metilmercurio), óxido de bis(tributilestaño), butiobato, cromato-sulfato de cadmio, calcio, cobre y cinc, carbamorf, CECA, clobentiazona, cloraniformetán, clorfenazol, clorquinox, climbazol, bis(3-fenilsalicilato) de cobre, cromato de cobre y cinc, cufraneb, hidrazinio-sulfato cúprico, cuprobam, ciclafuramid, cependazol, ciprofuram, decafentín, diclona, diclozolina, diclobutrazol, dimetirimol, dinocton, dinosulfón, dinoterbón, dipiritiona, ditalimfos, dodicina, drazoxolón, EBP, ESBP, etaconazol, etem, etirim, fenaminosulf, fenapanil, fenitropan, (fluotrimazol, furcarbanil, furconazol, furconazol-cis, furmecyclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, halacrinato, Hercules 3944, hexiltiofos, ICIA0858, isopamfos, isovalediona, mebenil, mecarbinzid, metazoxolón, metfuroxam, metilmercurio dicianidamida, metsulfovax, milneb, anhídrido mucoclórico, miclozólín, N-3,5-diclorofenil-succinimida, N-3-nitrofenilitaconimida, natamicina, N-etilmercurio-4-toluenosulfonanilida, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel, OCH, dimetilditiocarbamato de fenilmercurio, nitrato de fenilmercurio, fosdifeno, protiocarb; hidrocloreuro de protiocarb, piracarbolid, piridinitril, piroxiclor, piroxifur, quinacetol; sulfato de quinacetol, quinazamid, quinconazol, rabenzazol, salicilanilida, SSF-109, sultropen, tecoram, tiadifluór, ticiofeno, tioclorfenfem, tiofanato, tioquinox, tioximid, triamifos, triarimol, triazbutilo, triclamida, urbacid, XRD-563 y zarilamid, IK-1140, NC-224 y cualquier combinación de los mismos.

Se ha encontrado previamente sinergia con dinocap como se describe en referencias tales como las patentes internacionales WO 02/067679; WO 2003103393; WO 2004091298; la patente francesa FR 2445696; la patente británica GB 2003032; la patente de EE.UU. 6.346.535; la patente de EE.UU. 6.528.536; la patente de EE.UU. 6.515.000; la patente de EE.UU. 6.207.691; la patente de EE.UU. 3.456.055 y la patente de EE.UU. 6.489.360. Sin embargo, no se ha informado previamente de sinergias con la composición de la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a mezclas sinérgicas de la composición isomérica descrita en la presente memoria con al menos otro fungicida, que sorprendentemente presenta propiedades de toxicidad mejoradas. La composición sinérgica de la presente invención puede comprender: 1) cualquier fungicida que sea sinérgico con dinocap y 2) la composición isomérica como se detalla en la fungicidas ejemplares que se sabe que muestran efectos sinérgicos incluyen fungicidas Qol tales como, metoxiacrilatos incluyendo azoxiestrobina y oximinoacetatos incluyendo kresoxim-metilo; fungicidas SBI: clase I tales como triazoles incluyendo miclobutanilo; clase II tales como

espirocetal-aminas incluyendo espiroxamina y clase III tales como hidroxianilidas incluyendo fenhexamid; benzofenonas tales como metrafenona; quinolinas tales como quinoxifeno; ditiocarbamatos y derivados tales como mancozeb; cloronitrilos tales como clorotalonil; inhibición de la respiración en complejo II succinato deshidrogenasa carboxamidas incluyendo boscalid.

5 En una realización específica, la presente invención es una mezcla que comprende:

i) una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-(octil)fenílicos, en los que el isómero del éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición isomérica y

ii) fungicida Qol (referido comúnmente como estrobilurinas y química relacionada).

10 Los fungicidas Qol incluyen compuestos tales como azoxiestrobina, dimoxiestrobina, fluoxaestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina, piracloestrobina, trifloxiestrobina, kresoxim-metilo, famoxadona y fenamidona

En otra realización, la presente invención es una mezcla que comprende:

15 i) una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-(octil)fenílicos, en la que el isómero de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica y

ii) una quinolina o cinolina.

Se indican quinolinas y cinolinas, tales como Quinoxifeno en la patente de EE.UU. 5.145.843.

En otra realización, la presente invención es una mezcla que comprende:

20 i) una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-(octil)fenílicos, en la que el isómero de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica y

ii) un ditiocarbamato.

25 Ditiocarbamatos incluyen compuestos tales como mancozeb (un producto de coordinación de etileno-bisditiocarbamato de cinc y manganeso), maneb (etileno-bisditiocarbamato de manganeso) y zineb (etileno-bisditiocarbamato de cinc), ziram (dimetilditio-carbamato de cinc), propineb (homopolímero de [[1-metil-1,2-etanodiol]bis(carbamatoato)](2-)]cinc), metiram (polímero de tris[amino-etileno-bis(ditiocarbamato)]-cinc(II)-[tetrahidro-1,2,4,7-ditiazin-3,8-diona]), ferbam (dimetilditiocarbamato férrico), metam (N-metilditiocarbamato de sodio) y tiram (disulfuro de bis(dimetilditiocarbamato)).

30

En otra realización, la presente invención es una mezcla que comprende:

i) una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-(octil)fenílicos, en la que el isómero del éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica y

35 ii) un triazol.

Triazoles incluyen compuestos tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, clorfenazol, climbazol, cipendazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, etridiazol, fenbuconazol, fluotrimazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, furconazol y furconazol-cis. hexaconazol, imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, pefurazoato, penconazol, probenazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, quinconazol, rabenzazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triciclazol, triflumazol y triticonazol.

40

En otra realización, la presente invención es una mezcla que comprende:

45 i) una composición isomérica que comprende isómeros de ésteres dinitro-(octil)fenílicos, en la que el isómero de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica y

ii) espiroxamina.

La cantidad de la mezcla isomérica y otro fungicida en la mezcla puede variar dependiendo de la aplicación deseada y las enfermedades para control deseado. En general, la composición isomérica está presente en cantidades de desde 0,1, más en general desde 1, incluso más en general desde 5, lo más en general desde 10, típicamente desde 15, más típicamente desde 20, incluso más típicamente

50

desde 30, lo más típicamente desde 40 y rutinariamente desde 45 por ciento en peso a en general 99,9, más en general a 99, incluso más en general a 95, lo más en general a 90, típicamente a 85, más típicamente a 80, incluso más típicamente a 70, lo más típicamente a 60 y de manera rutinaria a 55 por ciento en peso basado en el peso total de la composición isomérica y otro u otros fungicidas.

- 5 En general, al menos está presente otro fungicida en cantidades de desde 99,9 más en general 99, incluso más en general 95, lo más en general 90, típicamente 85, más típicamente 80, incluso más típicamente 70, lo más típicamente 60 y de manera rutinaria 55 a 0,1, más en general 1, incluso más en general 5, lo más en general 10, típicamente 15, más típicamente 20, incluso más típicamente 30, lo más típicamente 40 y de manera rutinaria 45 por ciento en peso basado en el peso total de la composición isomérica y otro u otros fungicidas.

Adicionalmente, las composiciones isoméricas y las mezclas se pueden combinar con otros pesticidas incluyendo insecticidas, nematocidas, acaricidas, artropodocidas, bactericidas o combinaciones de los mismos que sean compatibles con la composición isomérica en el medio seleccionado para aplicación y no antagonista para la actividad de la composición isomérica. De acuerdo con esto, en tales realizaciones, se emplea el otro compuesto pesticida como tóxico complementario para un uso pesticida diferente. Cuando se usa junto con otros pesticidas, la composición isomérica o mezcla se puede formular con el otro o los otros pesticidas, mezclados en tanque con el otro o los otros pesticidas o aplicar de manera secuencial con el otro o los otros pesticidas. Insecticidas típicos incluyen:

15 insecticidas antibióticos tales como allosamidin y thuringiensin; insecticidas de lactona macrocíclica tales como espinosad; insecticidas de avermectina, tales como abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina y selamectina; insecticidas de milbemicina tales como lepimectina, milbemectina, milbemicina oxima y moxidectina; insecticidas de arsénico tales como arseniato de calcio, acetoarsenito de cobre, arseniato de cobre, arseniato de plomo, arsenito de potasio y arsenito de sodio; insecticidas botánicos tales como anabasina, azadirachtina, d-limoneno, nicotina, piretrinas, cinerinas, cinerina I, cinerina II, jasmolina I, jasmolina II, piretrina 1, piretrina II, quassia, rotenona, riania y sabadilla; insecticidas carbamato tales como bendiocarb y carbarilo; insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo tales como benfuracarb, carbofuran, carbosulfán, decarbofuran y furatiocarb; insecticidas de dimetilcarbamato dimitán, dimetilán, hyquincarb y pirimicarb; insecticidas de carbamato de oxima tales como alanycarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxima, butoxicarboxima, metomil, nitrilacarb, oxamil, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb y tiofanox; insecticidas de metilcarbamato de fenilo tales como alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacil, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb; insecticidas de dinitrofenol tales como dinex, dinoprop, dinosam y DNOC; insecticidas de flúor tales como hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio y sulfluramid; insecticidas de formamida tales como amitraz, clordimeform, formetanato y formparanato; insecticidas fumigantes tales como acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formiato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianida de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo y tetracloroetano; insecticidas inorgánicos tales como bórax, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio y tiocianato de sodio; inhibidores de la síntesis de quitina tales como bistriflurón, buprofezín, clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón y triflumurón; imitadores de hormona juvenil tales como epofenonano, fenoxycarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno y tripreno; hormonas juveniles tales como hormona juvenil I, hormona juvenil II y hormona juvenil III; agonistas de hormona de muda tales como cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida; hormonas de muda tales como α -ecdysona y ecdysterona; inhibidores de muda tales como diofenolán; precocenos tales como precoceno 1, precoceno II y precoceno III; reguladores del crecimiento de los insectos no clasificados tales como diciclanilo; insecticidas análogos de nereistoxina tales como besultap, cartap, tiociclam y tiosultap; insecticidas nicotinoideas tales como flonicamid; insecticidas de nitroguanidina tales como clotianidina, dinotefurán, imidacloprid y tiametoxam; insecticidas de nitrometileno tales como nitenpiram y nitiazina; insecticidas de piridilmetilamina tales como acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram y tiacloprid; insecticidas organoclorados tales como bromo-DDT, camfeclor, DDT, pp'-DDT, HCH, gamma-HCH, lindano, metoxiclor, pentaclorofenol y TDE; insecticidas de ciclodieno tales como aldrín, bromociclen, clorbiciclen, clordano, clordecona, dieldrín, dilor, endosulfán, endrín, HEOD, heptaclor, HDDN, isobenzán, isodrín, keleván y mirex; insecticidas de organofosfato tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, croloxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrolofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidón, propafos, TEPP y tetraclorvinfos; insecticidas de organotiofosfato tales como dioxabenzofos, fosmetilán y fentoato; insecticidas de organotiofosfato alifático tales como acetión, amitón, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefión, demefión-O, demefión-S, demetón, demetón-O, demetón-S, demetón-metilo, demetón-O-metilo, demetón-S-metilo, demetón-S-metilsulfón, disulfotón, etión, etoprofos, IPSP, isotioato, malatión, metacrifos, oxidemetón-metilo, oxideprofos, oxidisulfotón, forato, sulfotep, terbufos y tiometón; insecticidas de

amidaorganotiofosfato alifático tales como amiditió, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotió, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida y vamidotió; insecticidas de oxima-organotiofosfato tales como clorfoxim, foxim y foxim-metilo; insecticidas de organotiofosfato heterocíclico tales como azametifos, cumafos, cumitoato, dioxatió, endotió, menazon, morfotió, fosalona, piraclfos, piridafentió y quinotió; insecticidas de benzotiopiran-organotiofosfato tales como diticofos y ticofos; insecticidas de benzotriazina organotiofosfato tales como azinfos-etilo y azinfos-metilo; insecticidas de isoindol-organotiofosfato tales como dialifos y fosmet; insecticidas de isoxazol-organotiofosfato tales como isoxatió y zolapofos; pirazolopirimidin-organotiofosfato tales como clorprazofos y pirazofos; insecticidas de piridin-organotiofosfato tales como clorpirifos y clorpirifos-metilo; insecticidas de pirimidin-organotiofosfato tales como butatiófos, diazinó, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, primidofos, pirimitato y tebupirimfos; insecticidas de quinoxalin-organotiofosfato tales como quinalfos y quinalfos-metilo; insecticidas de tiadiazol-organotiofosfato tales como atidatió, litidatió, metidatió y protidatió; insecticidas de triazol-organotiofosfato tales como isazofos y triazofos; insecticidas de fenil-organotiofosfato tales como azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotió, clortiofos, cianofos, citioato, dicaptó, diclofentió, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotió, fensulfotió, fentió, fentió-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paratió, paratió-metilo, fenkaptó, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclometafos-3 y trifenofos; insecticidas de fosfonato tales como butonato y triclorfó; insecticidas de fosfonotioato tales como mecarfó; insecticidas de feniletilfosfonotioato tales como fonofós y tricloronat; fenil-fenilfosfonotioato tales como cianofenfos, EPN y leptofos; insecticidas de fosforamidato tales como crufomato, fenamifos, fostietán, mefosfolán, fosfolán y pirimetafos; insecticidas de fosforamidotioato tales como acefato, isocarbofos, isofenfos, metamidofos y propetamfos; insecticidas de foforodiamida tales como dimefox, mazidox, mipafos y schradán; insecticidas de oxadiazina tales como indoxacarb; insecticidas de ftalimida tales como dialifos, fosmet y tetrametrina; insecticidas de pirazol tales como acetoprol, etiprol, fipronil, pirafluprol, piriprol, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol; insecticidas de éster piretroide tales como acrinatrín, aletrín, bioaletrín, bartrín, bifentrín, bioetanometrín, cicetrín, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato, esfenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, tau-fluvalinato, furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, biopermetrina, transpermetrina, fenotrina, pralletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina, bioresmetrina, cismetrina, teflutrina, teralletrina, tetrametrina, tralometrina y transflutrina; insecticidas de éter piretroide tales como etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto y silafluofeno; insecticidas de pirimidinamina tales como flufenerim y pirimidifeno; insecticidas de pirrol tales como clorfenapir; insecticidas de ácido tetrónico tales como espiromesifeno, espirodiclofeno y espirotetramet; insecticidas de tiourea tales como diafentiuró; insecticidas de urea tales como flucofuron y sulcofuron e insecticidas no clasificados tales como closantel, crotamitón, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, flubendiamida, hidrametilnon, isoprotiolano, malonoben, metaflumizona, metoxadiazona, nifluridida, piridabén, piridalilo, rafoxanida, triarateno y triazamato y cualquier combinación de los mismos.

La cantidad de la composición isomérica o mezcla de la misma y otro pesticida en una mezcla de pesticidas puede variar dependiendo de la aplicación deseada y las enfermedades que se desea controlar. En general, la composición isomérica o mezcla de la presente invención está presente en cantidades desde 0,1, más en general desde 1, incluso más en general desde 5, más en general desde 10, típicamente desde 1,5, más típicamente desde 20, incluso más típicamente desde 30, lo más típicamente desde 40 y de manera rutinaria desde 45 por ciento en peso a en general 99,9, más en general a 99, incluso más en general a 95, lo más en general a 90, típicamente a 85, más típicamente a 80, incluso más típicamente a 70, lo más típicamente a 60 y de manera rutinaria a 55 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica o mezcla y otro u otros pesticidas.

En general, cuando se emplea, el otro pesticida está presente en cantidades de 99,9, más en general 99, incluso más en general 95, lo más en general 90, típicamente 85, más típicamente 80, incluso más típicamente 70, lo más típicamente 55 a 0,1, más en general 1, incluso más en general 5, lo más en general 10, típicamente 15, más típicamente 20, incluso más típicamente 30, lo más típicamente 40 y de manera rutinaria 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica o mezcla y otro u otros fungicidas.

Otra realización de la presente invención es un método para el control o prevención de ataque fúngico. Este método comprende aplicar a la planta, follaje, lugar del hongo o a un lugar en que se tiene que evitar la infestación (por ejemplo aplicación al cereal o a las vides), de una cantidad eficaz fungicida de la composición isomérica o mezcla de la misma. La composición isomérica o mezcla de la presente invención es adecuada para tratamiento de diversas plantas a niveles de fungicida al tiempo que no se presenta teratogenicidad o retinopatía. La composición isomérica o mezcla sinérgica es útil de una manera protectora, curativa y/o de erradicación.

Se ha encontrado que la composición isomérica y la mezcla sinérgica de la misma tienen efecto fungicida significativo para uso agrícola y es eficaz en particular para uso con cultivos agrícolas y

5 plantas hortícolas. En particular, la composición isomérica y la mezcla de la misma controla eficazmente una variedad de hongos indeseables que infectan cultivos de plantas útiles, tales como oídios en fruta de pepita, fruto con hueso, fruto cítrico, fruta madura, vides, cucurbitáceas, plantas ornamentales, tabaco, lúpulos y algunos vegetales y oídio de la grosella espinosa americana en grosellas espinosas y pasas de Corinto.

La cantidad exacta de composición isomérica o mezcla de la misma que se tiene que aplicar depende de la acción particular deseada, las especies fúngicas que se tienen que controlar la fase del crecimiento de las mismas así como la parte de la planta u otro producto que tiene que ponerse en contacto con la composición isomérica.

10 La composición isomérica y la mezcla de la misma son eficaces en el uso con plantas en una cantidad inhibitoria de la enfermedad y fitológicamente aceptable. El término "cantidad inhibitoria de la enfermedad y fitológicamente aceptable" se refiere a una cantidad de un compuesto activo que mata o inhibe la enfermedad de la planta para la que se desea el control pero no es significativamente tóxica para la planta. Esta cantidad será en general de 1 a 1.000 ppm (partes por millón), prefiriéndose 10 a 15 500 ppm. La concentración exacta de composición isomérica o mezcla requiere que se varíe con la enfermedad fúngica que se tiene que controlar, el tipo de formulaciones empleado, el método de aplicación, las especies de plantas particulares, las condiciones climáticas y similares. Una proporción de aplicación adecuada está típicamente en el intervalo de 0,10 a 4 libras/acre (0,01 a 0,45 gramos por metro cuadrado g/m²).

20 También se ha descubierto sorprendentemente que la composición isomérica y sus mezclas de la presente invención pueden tener un efecto acaricida disminuido, que es ventajoso en el mantenimiento de ácaros beneficiosos.

Ejemplos

25 Como se describe en la presente memoria, todas las temperaturas se dan en grados Celsius y todos los porcentajes son porcentajes en peso, excepto los porcentajes de rendimiento que son porcentajes en moles, a menos que se indique de otro modo.

Preparación de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol

30 Se agita 2-(1-metilheptil)fenol (206,3 g, determinación de 98,5 por ciento) y se calienta a 60°C. Se añade gota a gota ácido sulfúrico concentrado (315,2 g) durante 1 hora, manteniendo la temperatura en el intervalo 65 - 72°C.

35 En un recipiente separado, se agita una disolución acuosa al 35 por ciento de nitrato de sodio (553,2 g) y se calentó a 70°C. Después se añadió gota a gota la mezcla de reacción de fenol sulfonado, durante 3 horas a la disolución de nitrato de sodio, manteniendo la temperatura a 78°C. Se agitó la mezcla a 78°C durante una hora y después se enfrió a 35°C. Se dejó que la mezcla sedimentara y se separara la capa acuosa. Se lavó dos veces con agua que contenía un poco de metanol la capa orgánica y después se secó a vacío a 75°C para dar 252 g de producto de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol como aceite naranja.

Ejemplo 1

Preparación de crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo

40 Se disuelve 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol (98,5 por ciento puro) (252 g) en heptano (225 g), Se añadió gota a gota benzildimetilamina (140,8 g) durante 40 minutos, manteniendo la temperatura de la mezcla por debajo de 40°C y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Después se añadió gota a gota cloruro de crotonilo (139 g) durante 30 minutos, manteniendo la temperatura por debajo de 60°C y se agitó la mezcla a 60°C durante 30 minutos y se enfrió a menos de 50°C. Se lavó dos veces la mezcla 45 con agua y después se enfrió a 20°C. Se lavó la mezcla con una mezcla de metanol e hidróxido de sodio acuoso, con agua y metanol y finalmente con ácido clorhídrico diluido. Se arrastró la capa orgánica a 70°C a vacío para eliminar heptano y dejar crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo (282,6 g) como un aceite naranja/pardo.

Para análisis, se utiliza cromatografía líquida en fase normal usando el siguiente método:

50 Condiciones HPLC
Temp columna 40°C
Volumen de flujo 1 ml/min
Longitud de onda 235 nm

Volumen de inyección 10 microlitros

Columna de HPLC Milton Roy 250x4,6 mm, empaquetada con 7 µ LICHROSORB SI 60 (Merck)

Detección: Detector Milton Roy SM 4000

Sistema de integración Shimadzu Mega2.

5 Disolución de la muestra:

Se puso en un vial una muestra de 0,45-0,50 g de crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo y 0,09,-0,11 g de acetofenona. Se añadió hexano (20 ml), se tapó el vial y se sometió a ultrasonidos durante 2 minutos. Se transfirió la disolución (1 ml) a un vial y se añadieron 20 ml de hexano, se tapó el vial y se agitó para producir una disolución de la muestra.

10 Disolución estándar:

Se pusieron en un vial 0,48-0,52 g de Patrón de Trabajo Karathane™ y 0,09-0,11 g de acetofenona (P.I.). Se añadió hexano (20 ml), se tapó el vial y se sometió a ultrasonidos durante 2 minutos. Se transfirió la disolución (1 ml) a un vial y se añadieron 20 ml de hexano, se tapó el vial y se agitó para producir una disolución patrón. Se inyectaron 10 microlitros de disolución patrón en la HPLC para obtener un cromatograma. Idénticamente, se inyectaron 10 microlitros de disolución de muestra a la HPLC para obtener un cromatograma. Se comparan los cromatogramas.

Para calcular los factores de respuesta y el contenido de ingrediente, se agrupan los picos como:

Patrón Interno (P.I.) = Acetofenona

Patrón de Trabajo = Karathane™

20 Muestra de Ensayo = muestra de la que se evalúa su contenido isomérico

Grupo 1: Suma del área para 2,4-dinitro-6-octilfenol

Grupo 2: Suma del área para crotonatos de 2,4-dinitro-6-octilfenilo

Grupo 3: Suma del área para crotonatos de 2,6-dinitro-4-octilfenilo

FR = Área de pico P.I. x peso de Patrón de Trabajo x (porcentaje de Grupo en Patrón de Trabajo)

25 **Grupo Área x peso P.I. x 100**

Se calcula un factor FR para cada grupo.

$$\text{Contenido (porcentaje)} = \frac{\text{Área del pico de Grupo x peso de P.I. x FR x 100}}{\text{Área del pico P.I. x peso de Muestra de Ensayo}}$$

se calcula el contenido en porcentaje para cada grupo usando el factor FR apropiado.

30 Para el Grupo 3, el contenido sería 0 si no hubiera picos asociados al Grupo 3. El porcentaje isomérico del Grupo 2 se determinó después por comparación de los picos relativos dentro del grupo, es decir, crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo 98,5 por ciento y crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo 1,2 por ciento.

El análisis del producto usando este método cromatográfico líquido, de fase normal es como sigue:

crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo	98,5 por ciento
crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo	1,2 por ciento
2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol	0,3 por ciento

35 Ejemplos 2 y 3

Análisis del Isómero Adicional de Muestras preparadas según el Ejemplo I

En un análisis separado se analizó en dos muestras adicionales preparadas según el Ejemplo I el ingrediente activo y las impurezas usando HPLC de fase normal con calibración de patrón interno como se indica en líneas generales más adelante.

Cromatografía Líquida de Alta Realización en Fase Normal (HPLC)**Preparación de Disolución de Patrón Interno de Acetofenona:**

Se pesó aproximadamente 1 g de acetofenona en un matraz volumétrico de 500 ml, se registró el peso a 0,1 mg más próximo y se llenó el matraz al volumen con hexano.

5 Preparación de disoluciones de calibración:

Se preparó Disolución de Calibración 1 por duplicado pesando aproximadamente 50 mg de crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo (DNOD) estándar en un vial y se añadieron 20 ml de la disolución de patrón interno de acetofenona usando una pipeta volumétrica. Se añadió una alícuota de 1 ml a 5 ml de hexano.

- 10 Se preparó Disolución de Calibración 2 pesando aproximadamente 15 mg de cada uno de crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo, crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo (isómero de propilpentilo), crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo (isómero de Etilhexilo) y 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol en un vial y añadiendo 10 ml de hexano. Se añadió una alícuota de 1 ml de la disolución resultante a un vial que contenía 20 ml de la disolución patrón interna de acetofenona. Se añadió una alícuota de 1 ml de esta disolución a 5 ml de hexano.

15 Se preparó Disolución de Calibración 3 pesando aproximadamente 10 mg de Dinocap (mezcla de 12 isómeros, pureza del 95,3 por ciento) en un vial y añadiendo 20 ml de la disolución de patrón interno de acetofenona usando una pipeta volumétrica. Se añadió una alícuota de 1 ml de la disolución resultante a 5 ml de hexano.

20 Procedimiento de Calibración:

Las disoluciones de calibración se inyectaron antes, durante y después de las muestras, usando las siguientes condiciones:

Columna:	Lichrosorb SI-60 5 µm; 250 mm x 4,6 mm
Automuestreador:	Alcott 728
Bomba:	Varian 9012
Inyección:	10 µl
Detector:	Applied Biosystems 757
Temperatura de la Columna:	30°C
Estufa de la Columna:	Phenomenex
Sistema de Datos:	PE/Nelson Access*Chrom
Fase Móvil:	720 ml de hexano/280 l de diclorometano/1 ml mezcla polar (85 ml diclorometano/10 ml de ácido acético/5 ml de etanol)

Tiempos de Retención Aproximados:

2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenol	5,79 minutos
2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenol	5,90 minutos
2,4-dinitro-6-(1-metilhexil)fenol	6,13 minutos
pico desconocido	6,42 minutos
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo	7,49 minutos
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenilo	7,92 minutos
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-metilhexil)fenilo	8,15 minutos
trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo	9,70 minutos
trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenilo	10,40 minutos

trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-metilhexil)fenilo	10,89 minutos
cis-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo	11,30 minutos
cis-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo	11,53 minutos
cis-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilhexil)fenilo	12,04 minutos
trans-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo	15,50 minutos
trans-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo	16,00 minutos
trans-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilhexil)fenilo	16,98 minutos
Acetofenona (ISTD)	31,82 minutos

Se calcularon factores de respuesta para cada uno como se describió previamente. El promedio de los factores de respuesta se usó para calibración.

Preparación de muestras para análisis:

5 Se pusieron en viales separados los pesos por duplicado de aproximadamente 50 mg (\pm 10 mg), registrados al 0,1 mg más próximo, de los EJEMPLOS 2 y 3, preparados según el Ejemplo 1. A cada vial, se añadieron 20 ml de la disolución de patrón interno de acetofenona usando una pipeta volumétrica. Se añadió una alícuota de 1 ml de la disolución resultante a 5 ml de hexano. Se analizaron las muestras usando las mismas condiciones que para el patrón. El análisis del porcentaje de Peso de los EJEMPLOS 2 y # se indica en la TABLA 1.

10

TABLA 1

Componente	EJEMPLO 2 (porcentaje en peso)	EJEMPLO 3 (porcentaje en peso)
crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenilo	97,9	98,0
2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenol	ND	ND
2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenol	ND	ND
2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenol	0,23	0,35
desconocido a 6,4 min	0,02	0,03
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo	ND	ND
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenilo	ND	ND
cis-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenilo	ND	ND
trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenilo	0,07	0,03
trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenilo	0,03	0,007
trans-crotonato de 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenilo	ND	ND
cis-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo	ND	ND
cis-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo	ND	ND
trans-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenilo	ND	ND

trans-crotonato de 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenilo (LC)	1,4	1,3
Otro	1,45	1,283
Equilibrio de Masa (porcentaje en peso)	1 0 1 , 1	101,0
No detectado (ND)		
Límite de Detección (LLD) = 0,02 por ciento		

Ensayo en plantas:

Se evaluó en la composición 1 la eficacia fungicida en un invernadero sobre 9 enfermedades causadas por hongos fitopatógenos en plantas (TABLA II). Los cultivares de plantas usados en este estudio fueron, Bovowinka (manzana silvestre), HH88 (remolacha azucarera), M-9 (arroz) y Yuma (trigo). Se cultivaron plantas de hoja ancha y arroz en una mezcla para relleno a base de turba sin suelo (Metromix) y se cultivó trigo en una mezcla 50/50 de aceite de parafina y Metromix. Se cultivó el trigo a una temperatura de 20°C y se cultivaron todas las demás plantas a 25°C. Se remojaron semillas de manzana en agua, se incubaron durante un tiempo breve en 200 ppm de disolución de benlate y se lavó de nuevo con agua. Se almacenaron las semillas húmedas en un envase cerrado a 7°C (45 °F) y se lavó una vez a la semana hasta que hubo surgido la radícula 3 mm (aproximadamente 30 días). Después se plantaron las semillas y las plántulas con 4-6 hojas estuvieron típicamente listas para inoculación 3 semanas más tarde.

Estudios de aplicación de alto volumen.

Se aplicó la composición del Ejemplo 1 a plántulas a 100, 50, 25 y 12,5 ppm usando una aplicación de aerosol de alto volumen. Se formuló la composición en agua se hicieron diluciones en serie y después se llevaron hasta el volumen por adición de disolución acuosa. Se pulverizaron las plantas para que escurrieran con 15 ml de una disolución en un pulverizador de plataforma giratoria con dos boquillas de atomización de aire 4JAUPM opuestas (Sistemas de Pulverización) a una presión de 138 kPa. El volumen de disolución de aerosol sobre una base por hectárea es aproximadamente 4.000 l/ha (0,4 l/m²). Se inocularon plantas con los patógenos el día 1 después de la aplicación de la composición del Ejemplo 1 (ensayo de protector día 1), se incubaron en una cámara de rocío durante 24 horas con humedad relativa del 100 por cien y después se retiraron a un entorno apropiado para la expresión de la enfermedad durante la duración del ensayo. Se pulverizaron recipientes por tres replicados para cada combinación de patógeno/composición. Se evaluó en las plantas el porcentaje de casos de enfermedad 7-14 días después de la inoculación y se determinó el porcentaje promedio de control de la enfermedad. Los resultados se indican en las TABLAS III y IV.

Propagación de patógenos e inoculación de huésped.

Se inocularon las plantas con diversos patógenos el día 1 después de la aplicación de la composición de los EJEMPLOS 1, 4-5 (ensayos de protector) y 2 días antes de la aplicación para los EJEMPLOS 6-7 (ensayos curativos). Para todas las pruebas de trigo, se aplicaron composiciones en la fase de crecimiento 1,2, cuando se expandió la segunda hoja a ½ de su tamaño final (12 días después de que las semillas se regaran primero). A continuación se da información sobre las fases de crecimiento de otras especies de plantas al tiempo de la aplicación de la disolución y en los procedimientos de propagación e inoculación asociados con cada patógeno.

Planta Huésped	Nombre Enfermedad	Organismo Causal	Código Bayer
Trigo	Oídio	<i>Erysiphe graminis</i> f.sp. <i>tritici</i>	ERYSGT
Trigo	Roya Parda	<i>Puccinia recondita</i>	PUCCRT
Manzana	Roña	<i>Venturia inaequalis</i>	VENTIN
Uvas	Oídio	<i>Uncinula necator</i>	UNCINE
Pepinos	Oídio	<i>Erysiphe cichoracearum</i>	ERYSCI

ERYSGT: Se infectaron semillas de trigo con esporas frescas del patógeno obligatorio ERYSGT agitando sobre ellas plantas de trigo fuertemente infestadas. Las plantas que se habían espolvoreado con esporas ERYSGT se incubaron en el invernadero a 22°C hasta que se hubieron desarrollado completamente los síntomas de la enfermedad (normalmente 7 días).

5 ERYSCI: Se infectaron semillas de pepino con esporas frescas del patógeno obligatorio ERYSCI por pulverización sobre ellas de una suspensión de esporas. Se pulverizaron las plantas hasta que escurrieron. Se incubaron las plántulas en el invernadero a 22°C hasta que se hubieron desarrollado completamente los síntomas de la enfermedad (normalmente 10 días).

10 PUCCRT: Se recogieron esporas del patógeno obligatorio PUCCRT de plantas infestadas con un aparato de vacío y se almacenaron a 4°C. Se mezclaron aproximadamente 0,1 g de esporas frescas (almacenadas a 4°C durante menos de 30 días) con varias gotas de Tween 20. La pasta espesa de esporas se diluyó a 100 ml con agua y se pulverizó para que escurriera sobre plántulas de semillas de trigo. Las plantas inoculadas con PUCCRT se mantuvieron en una cámara de rocío a 20°C durante la noche y después se transfirieron a una cámara de crecimiento a 20°C donde se desarrollaron los
15 síntomas en 8-9 días.

PYRIOR: Se produjo inóculo en crecimiento de PDA bajo luz blanca a 24°C durante 10-12 días. Se separó por raspado el micelio en agua, se picó en un mezclador y se expresó por varias capas de tela para fabricar queso. Se ajustó la concentración de esporas a 50.000/ml y después se añadieron tres gotas grandes de Tween 20 para cada 100 ml de volumen. Se pulverizaron plantas de arroz de doce días (segunda hoja completamente expandida) para que escurriera la suspensión acuosa de esporas, se pusieron en una cámara de rocío a 24 °C durante 24 h y después se retiraron a una cámara de crecimiento a 24°C hasta que se hubieron desarrollado completamente los síntomas de la enfermedad
20 (7 días).

VENTIN: Se usó para las inoculaciones conidia que se había cosechado previamente (hasta 6 meses antes) por lavado de hojas infestadas con agua del grifo y congelando después la disolución a una concentración de 400.000 esporas/ml. Se pulverizaron semillas de manzana para que escurriera el inóculo de VENTIN, se incubaron 24 h en una cámara de rocío a 20°C y después se retiraron a una cámara de crecimiento a 18°C hasta que se desarrollaron los síntomas de la enfermedad (8 días). La gravedad de la enfermedad se evaluó sólo en las dos hojas más jóvenes al tiempo de la inoculación debido a que las hojas mayores llegaron a ser fuertemente resistentes a la infección con este patógeno.
30

UNCINE: Se infectaron plantas de uva de seis semanas, podadas para mantener dos hojas completamente extendidas, con esporas frescas de este patógeno obligatorio agitando plantas infestadas sobre ellas. Se incubaron plantas que se habían espolvoreado con esporas de UNCINE en el invernadero a 22°C hasta que se desarrollaron los síntomas de la enfermedad (normalmente 10 días).

35 TABLA III. Ensayo de alto volumen con hongos patógenos de tres plantas en una criba de alto volumen.

Patógeno	Proporción (ppm)	Porcentaje control de la enfermedad
ERYSCI	200	**
PUCCRT	200	***
PYRIOR	200	***
* es 0-49 por ciento de control de la enfermedad		
** es 50-79 por ciento de control de la enfermedad		
*** es 80-100 por cien de control de la enfermedad		

TABLA IV. Porcentaje de Control de la Enfermedad

Material	Proporción ppm	ERYSGT	PUCCRT	UNCINE	VENTIN

Ej. 1	100	***	***	***	***
Ej. 1	50	***	**	***	**
Ej. 1	25	NE	*	***	**
Ej. 1	12,5	NE	*	***	**
Azoxiestrobina	25	NE	NE	***	NE
Fenarimol	25	NE	NE	NE	***
no tratado	*	*	*	*	*
* es 0-49 por ciento de control de la enfermedad ** es 50-79 por ciento de control de la enfermedad *** es 80-100 por cien de control de la enfermedad NE es no ensayado					

EJEMPLOS DE SINERGIA

Las combinaciones del Ejemplo 1 y los denominados fungicidas muestran actividad sinérgica en la enfermedad fitopatogénica de plantas de cultivo. Existe un efecto sinérgico siempre que la acción de una combinación de ingrediente activo sea mayor que la suma de la acción de los componentes individuales.

La acción que se puede esperar E para una combinación de ingredientes activos dados obedece a la denominada fórmula COLBY y se puede calcular como sigue "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, Vol. 15, páginas 20-22; 1.967)

X= porcentaje acción por ingrediente I activo usando p ppm de ingrediente activo

Y = porcentaje acción por ingrediente II activo usando q ppm de ingrediente activo

Según Colby la acción del aditivo esperado de los ingredientes I+II usando p+q ppm de ingredientes activos es

$$E=X+Y-(X \cdot Y)/100$$

Si la acción real observada (O) es mayor que la acción (E) esperada entonces la acción de la combinación es superaditiva, es decir, hay un efecto sinérgico. Alternativamente también se puede determinar la acción sinérgica a partir de las curvas de respuesta de la dosis usando el denominado método WADLEY. (EPPO- Boletín 16, 1.986, 651-657)

Ejemplo 4

Combinación sinérgica del Ejemplo 1 y Mancozeb. Actividad protectora de combinaciones frente a la roya parda del trigo (PUCCRT). Estudios de protección de invernadero el día 1

TABLA V.

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Ej. 1	nada	75,00	68,63		
Ej. 1	nada	50,00	33,33		
Ej.1	nada	25,00	11,76		
Ej.1	nada	12,50	0,00		

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Mancozeb	200,00	nada	88,24		
Mancozeb	100,00	nada	58,82		
Mancozeb	50,00	nada	5,88		
Mancozeb	25,00	nada	0,00		
Mancozeb	100,00	12,50	82,35	58,82	1,40
Mancozeb	50,00	12,50	52,94	5,88	9,00
Mancozeb	25,00	12,50	25,49	0,00	25,49
Mancozeb	100,00	25,00	86,27	63,67	1,36
Mancozeb	50,00	25,00	80,39	16,96	4,74
Mancozeb	25,00	25,00	33,33	11,76	2,83
Mancozeb	100,00	50,00	97,65	72,55	1,35
Mancozeb	50,00	50,00	86,67	37,25	2,33
Mancozeb	25,00	50,00	76,47	33,33	2,29
Mancozeb	100,00	75,00	97,25	87,08	1,12
Mancozeb	50,00	75,00	94,12	70,47	1,34
Mancozeb	25,00	75,00	76,47	68,63	1,11

La eficacia de las combinaciones de mancozeb y Ejemplo 1 con relaciones que oscilan de 8:1 a 3:1 mostró actividad sinérgica.

Ejemplo 5. Combinación sinérgica del Ejemplo 1 y Miclobutanil.

Actividad protectora de combinaciones contra la roya parda del trigo (PUCCRT). Estudios de protección de invernadero el día

5

TABLA VI

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Ej. 1	nada	75,00	68,63		
Ej. 1	nada	50,00	33,33		
Ej. 1	nada	25,00	11,76		
Ej. 1	nada	12,50	0,00		
Miclobutanil	18,75	nada	84,31		
Miclobutanil	12,50	nada	74,51		
Miclobutanil	6,25	nada	27,45		
Miclobutanil	3,13	nada	0,00		

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Miclobutanil	12,50	12,50	72,55	74,51	0,97
Miclobutanil	6,25	12,50	56,86	27,45	2,07
Miclobutanil	3,13	12,50	11,76	0,00	11,76
Miclobutanil	12,50	25,00	84,31	77,51	1,09
Miclobutanil	6,25	25,00	70,59	35,99	1,96
Miclobutanil	3,13	25,00	45,10	11,76	3,83
Miclobutanil	12,50	50,00	98,04	83,01	1,18
Miclobutanil	6,25	50,00	96,47	51,63	1,87
Miclobutanil	3,13	50,00	92,94	33,33	2,79
Miclobutanil	6,25	75,00	92,94	77,24	1,20
Miclobutanil	3,13	75,00	84,31	68,63	1,23

Actividad sinérgica para inhibición de la biosíntesis de Esterol; inhibición de la C14-desmetilasa (SBI clase I), ejemplo ilustrativo miclobutanil. La eficacia de las combinaciones de miclobutanil y Ejemplo 1 con relaciones que oscilan desde 1:24 a 1:4 demostró actividad sinérgica.

- 5 Ejemplo 6. Combinación sinérgica del Ejemplo 1 y Espiroxamina. Actividad curativa de combinaciones contra oídio del trigo (ERYSGT). Estudios de invernadero curativos el día 2.

TABLA VII

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Ej. 1	nada	75,00	23,00		
Espiroxamina	12,50	nada	15,00		
Espiroxamina	12,50	75,00	65,00	34,75	1,88

Confirmación de actividad sinérgica para inhibición de la biosíntesis de esterol; D14 reductasa y D8 isomerasa en la biosíntesis de esterol (SBI clase II), ejemplo ilustrativo espiroxamina. La eficacia de las combinaciones de espiroxamina y Ejemplo 1 con una relación 1:4 demostró actividad sinérgica.

- 10 Ejemplo 7 Combinación sinérgica de Ejemplo 1 y Azoxiestrobina. Actividad curativa de combinaciones contra oídio del trigo (ERYSGT). Estudios de invernadero curativos el día 2.

TABLA VIII.

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej. 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Ej. 1	nada	75,00	23,00		
Azoxiestrobina	6,25	nada	13,00		
Azoxiestrobina	12,50	nada	15,00		

ES 2 363 243 T3

	Proporción asociada de mezcla (ppm)	Ej 1 (ppm)	Porcentaje CONTROL Observado	Porcentaje CONTROL Predicho	SF Colby
Azoxiestrobina	25	nada	15		
Azoxiestrobina	75	nada	52		
Azoxiestrobina	100	nada	79		
Azoxiestrobina	6,25	75	42	33,41	1,27
Azoxiestrobina	12,50	75	54	34,91	1,54
Azoxiestrobina	25	75	73	34,91	2,09
Azoxiestrobina	75	75	97	63,02	1,54
Azoxiestrobina	100	75	98	83,77	1,17

Actividad sinérgica para fungicidas que actúan como inhibidores de la respiración en el complejo III; citocromo bel en el sitio Qo, (fungicidas Qol); ejemplo ilustrativo azoestrobina. La eficacia de las combinaciones de azoestrobina y Ejemplo I con relaciones que oscilan de 1:12 a 4:3 demostró actividad sinérgica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición isomérica que comprende ésteres dinitro-octilfenílicos, en la que el éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico está presente en una cantidad menor que 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición isomérica.
- 5 2. La composición isomérica según la reivindicación 1 que comprende:
- de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenílico,
 - 10 de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenílico y
 - menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico,
 - basado en el peso total de la composición isomérica.
3. La composición isomérica según la reivindicación 1 que comprende:
- al menos 95 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
 - 15 -menos de 3 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico y
 - menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de la composición isomérica.
4. La composición isomérica según la reivindicación 1 en la que cada éster de la composición isomérica es un crotonato.
- 20 5. Una composición fungicida, útil para proteger una planta frente al ataque por un organismo fitopatogénico y/o tratamiento de una planta infestada por un organismo fitopatogénico, que comprende:
- I) la composición isomérica según la reivindicación 1, y
 - II) un material portador fitológicamente aceptable.
6. La composición fungicida según la reivindicación 5, en la que la composición isomérica comprende:
- 25 de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,4-dinitro-6-(1-propilpentil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-metilheptil)fenílico,
 - de 0,1 a 99,9 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-etilhexil)fenílico y
 - 30 menos de 0,1 por ciento en peso éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico,
 - basado en el peso total de la composición isomérica.
7. La composición fungicida según la reivindicación 5, en la que la composición isomérica es:
- al menos 95 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico,
 - menos de 3 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico y
 - 35 -menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de la composición isomérica.
8. La composición fungicida según la reivindicación 5, en la que cada éster de la composición isomérica es un crotonato.
- 40 9. Una composición fungicida que comprende la composición isomérica según la reivindicación 1 y al menos otro fungicida.

10. Una composición fungicida que comprende la composición isomérica según la reivindicación 2 y al menos otro fungicida.
11. Una composición fungicida que comprende la composición isomérica según la reivindicación 3 y al menos otro fungicida.
- 5 12. Una composición fungicida que comprende la composición isomérica según la reivindicación 4 y al menos otro fungicida.
13. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida se selecciona de fungicidas QoI.
- 10 14. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida se selecciona de estrobilurinas.
15. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida se selecciona de inhibidores de la biosíntesis de esterol.
16. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida se selecciona de benzofenonas.
- 15 17. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida es quinoxifeno.
18. La composición fungicida según la reivindicación 9, en la que al menos otro fungicida se selecciona de ditiocarbamatos.
19. Un método para el control o la prevención de ataque fúngico que comprende aplicar a la planta, follaje, lugar del hongo o a un lugar en que se tiene que evitar la infestación, una cantidad fungicida eficaz de la composición isomérica según la reivindicación 1 o la composición fungicida según la reivindicación 9.
- 20 20. El método según la reivindicación 19, en el que la composición isomérica comprende:
- al menos 95 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-metilheptil)fenílico
 - menos de 3 por ciento en peso de éster 2,4-dinitro-6-(1-etilhexil)fenílico y
- 25 -menos de 0,1 por ciento en peso de éster 2,6-dinitro-4-(1-propilpentil)fenílico, basado en el peso total de la composición isomérica.
21. El método según la reivindicación 19, en el que cada éster de la composición isomérica es un crotonato.