



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 839**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10157582 .7**

96 Fecha de presentación : **23.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2193717**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54 Título: **Composiciones fungicidas.**

30 Prioridad: **25.04.2007 EP 07008370**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

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 2 365 839 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.

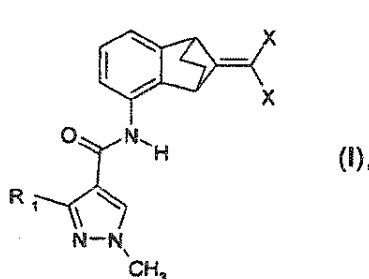
La presente invención se refiere a composiciones fungicidas nuevas adecuadas para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos, especialmente hongos fitopatógenos y a un método para controlar enfermedades en plantas útiles, especialmente enfermedades provocadas por roya en plantas de soja.

En WO 04/35589 y WO 06/37632 hay constancia de que ciertos derivados de aminas tricíclicas y mezclas que los comprenden presentan actividad biológica contra hongos fitopatógenos. Por otro lado, existen varios compuestos fungicidas de clases químicas diferentes ampliamente conocidos como fungicidas vegetales que se pueden aplicar a varios cultivos de plantas de cultivo. Sin embargo, la tolerancia y la actividad de los cultivos contra hongos vegetales fitopatógenos no siempre satisface las necesidades de la práctica agrícola en muchas circunstancias y aspectos. Por ejemplo, antes no se conocía la existencia de fitopatógenos significativos desde un punto de vista económico en las regiones más importantes para los cultivos de soja. Sin embargo, recientemente ha habido un aumento de las infecciones graves por roya de cultivos de soja en Sudamérica provocadas por el hongo *Phakopsora pachyrhizi*, las cuales han producido pérdidas de productividad 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.

Por lo tanto, debido a las necesidades de la práctica agrícola mencionadas anteriormente referentes al aumento de la tolerancia y/o de la actividad de los cultivos contra hongos fitopatógenos, como *Phakopsora pachyrhizi*, se propone de acuerdo con la presente invención una composición nueva 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



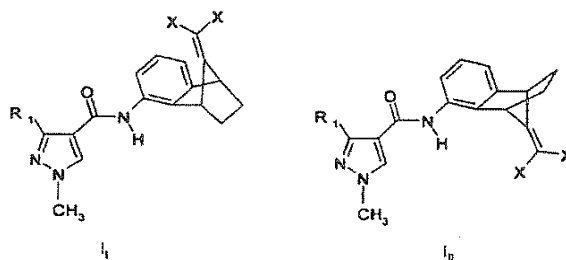
en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo; y

(B) mandipropamida.

Se ha descubierto que el uso del componente (B) combinado con el componente (A) sorprendentemente aumenta de forma sustancial la eficacia de este último contra los hongos, y viceversa. Además, el método de la invención es eficaz contra un espectro más amplio de hongos de este tipo 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 en plantas útiles o en el material de propagación de estas provocadas por fitopatógenos, que comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento o al material de propagación de estas una composición de acuerdo con la invención. Se prefiere un método que comprende aplicar a las plantas útiles o al emplazamiento de estas una composición de acuerdo con la invención, más preferentemente a las plantas útiles. Se prefiere además un método, que comprende aplicar al material de propagación de las plantas útiles una composición de acuerdo con la invención.

Los compuestos de fórmula I se presentan como dos estereoisómeros diferentes, que se describen como los enantiómeros individuales de fórmulas I<sub>I</sub> y I<sub>II</sub>:



La invención contempla todos estos estereoisómeros y sus mezclas en cualquier proporción. De acuerdo con la invención, "compuesto racémico de fórmula (I)" quiere decir una mezcla racémica de compuestos de fórmulas I<sub>I</sub> y I<sub>II</sub>.

5 Una realización preferida de la invención es representada por aquellas composiciones que comprenden como componente (A) un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

10 (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 del sustituyente X como cloro, fluoro o bromo quiere decir que ambos sustituyentes X tienen el mismo significado.

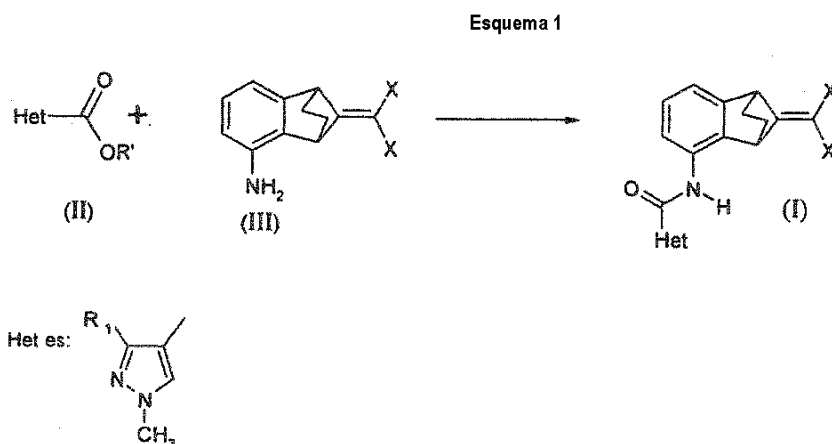
15 Una realización preferida de la invención es representada por aquellas composiciones que comprenden como componente (A) un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es trifluorometilo. Otros compuestos preferidos de fórmula (I) son:

(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);  
 20 (9-dibromometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.6).

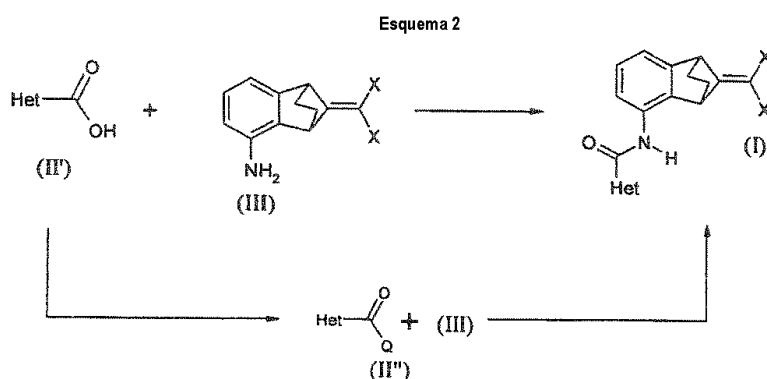
25 Las composiciones especialmente preferidas de acuerdo con la invención comprenden como componente (A) un compuesto seleccionado entre (9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1) (9-difluorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida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

Otras composiciones especialmente preferidas de acuerdo con la invención comprenden 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) mandipropamida.

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



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

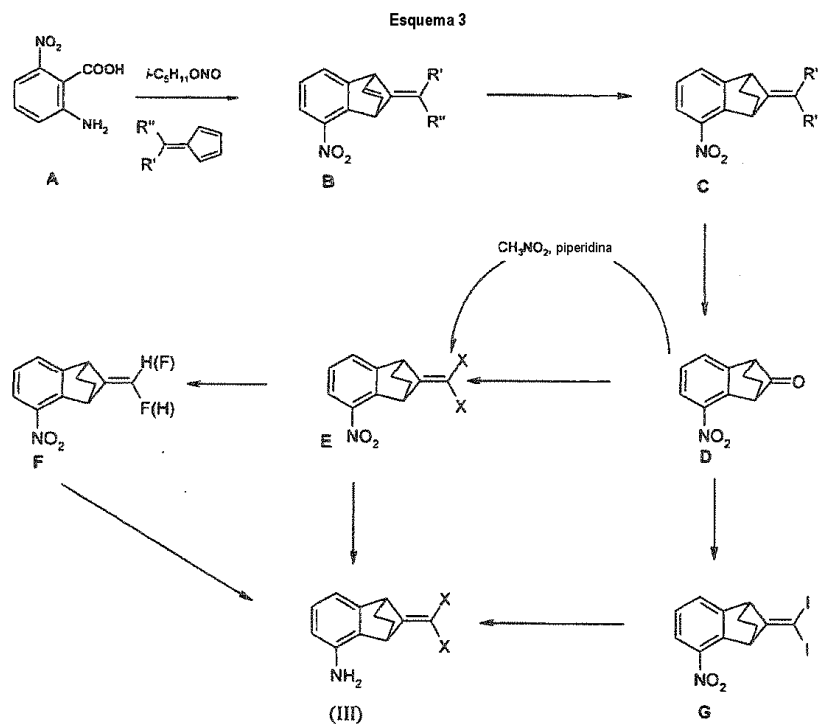


10 Como alternativa, como se muestra en el Esquema 2, se puede preparar un compuesto de fórmula (I), en la que Het es como el definido en el Esquema 1,  $R_1$  y X son como los definidos anteriormente, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II'), en la que Het es como el definido anteriormente, con una anilina de fórmula (III), donde X es como la definida anteriormente, en presencia de un agente activante, tal como BOP-Cl (ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico), y dos equivalentes de una base, como trietilamina, en un disolvente como diclorometano (como se describe, por ejemplo, en *J. Cabré et al., Synthesis* **1984**, 413) o haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II''), en la que Het es como el definido anteriormente y Q es cloro, fluoro o bromo, con una anilina de fórmula (III), en la que X es como la definida anteriormente, en presencia de un equivalente de una base, como trietilamina o carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, en un disolvente como diclorometano, acetato de etilo o *N,N*-dimetilformamida, preferentemente de  $-10$  a  $30^\circ\text{C}$ . El compuesto de fórmula (II'') se obtiene a partir de un compuesto de fórmula (II') por tratamiento con un agente halogenante como cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno,  $\text{SF}_4/\text{HF}$ , DAST (trifluoruro de (dietilamino)azufre) o Deoxo-Fluor<sup>®</sup> (trifluoruro de [bis(2-metoxietil)amino]azufre) en un disolvente como tolueno, diclorometano o acetonitrilo.

15

20

Los compuestos (II) y (II') son generalmente compuestos conocidos y se pueden preparar como se describe en la bibliografía química o se pueden obtener de fuentes comerciales. El compuesto (III) es un compuesto nuevo y se puede preparar como se describe haciendo referencia al Esquema 3.



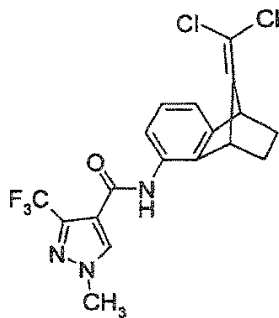
Como se muestra en el Esquema 3, el compuesto de fórmula (III) se puede preparar por reducción de *Bechamp* o mediante otros métodos establecidos, por ejemplo, por hidrogenación catalítica selectiva, de los nitrocompuestos (E), (F) y (G).

5 Los 9-dihalometiliden-5-nitrobenzonorbornenos (E), en los que X es cloro, bromo o fluro, se pueden obtener mediante la olefinación de *Wittig* de cetonas (D) con dihalometilidenfosforanos  $R'''_3P=C(R^4)R^5$  generados in situ, en los que  $R'''$  es trifenilo, trialquilo  $C_{1-4}$  o tridimetilamina y X es halo, por analogía o de acuerdo con los procedimientos descritos en 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).

10 Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener como se describe en los Ejemplos H1-H7.

### EJEMPLO 1

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



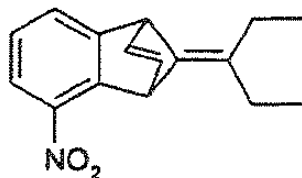
15 Se hizo reaccionar 9-diclorometiliden-5-aminobenzonorborneno (175 mg, 0,729 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 6) en diclorometano (10 ml) con el ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazolcarboxílico (170 mg, 0,874 mmol, 1,2 eq) en presencia de cloruro del ácido bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfínico (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 sódico 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 (69% teórico) de la

20

(9-diclorometilidenobenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4, p. f. 179-181 °C).

### **EJEMPLO 2**

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



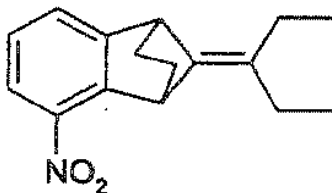
5

A una solución debidamente agitada de isopentilnitrito (2,31 ml, 1,3 eq) en dimetoxietano (50 ml) a 58 °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) disueltos en 25 ml de dimetoxietano gota a gota en 8 minutos y la temperatura aumentó hasta 67 °C. 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 °C).

10

### **EJEMPLO 3**

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

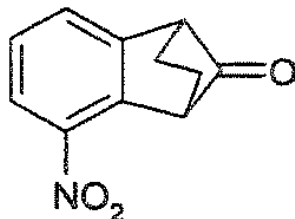


15

Se hidrogenó 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorbornadieno (7,97 g, preparado como se describe en el Ejemplo 2) en THF (70 ml) a 20 °C en presencia de Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl (catalizador de *Wilkinson*; 0,8 g). La reacción finalizó tras captar un equivalente de hidrógeno. Tras evaporar y filtrar el crudo sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (100:2) se obtuvo el compuesto deseado como un aceite (7,90 g) que solidificó en reposo a temperatura ambiente (p. f. 69-56 °C).

### **EJEMPLO 4**

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



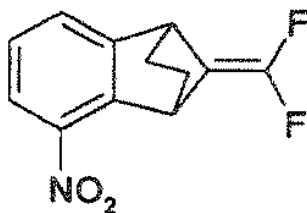
20

9-(3-pentiliden)-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 ozonizó (2,8 l de O<sub>2</sub>/min, 100 Watt, correspondientes a 9,7 g de O<sub>3</sub>/h) a -70 °C hasta que se observó un color azul persistente (pasados aproximadamente 15 minutos). La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno gas. Se agregó trifetilfosfina (8,4 g, 32,03 mmol, 1,18 eq) y se dejó que la temperatura aumentara hasta 20-25 °C. Tras evaporar el disolvente, 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 °C).

25

### **EJEMPLO 5**

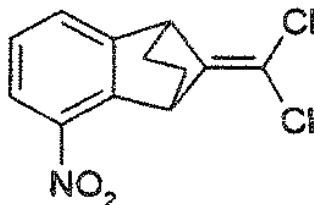
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-difluorometiliden-5-nitrobenzonorborneno



5 A una solución de dibromodifluorometano (6,30 g, 30 mmol) a 0 °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. Tras agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se agregó a la suspensión resultante gota a gota una solución de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (6,10 g, 30 mmol; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en THF (20 ml) en 25 minutos seguida de agitación durante 21 horas. La suspensión se 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-difluorometiliden-5-nitrobenzonorborneno (p. f. 99-101 °C).

#### **EJEMPLO 6**

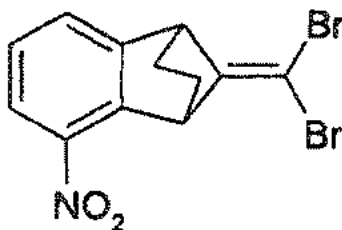
10 Este ejemplo ilustra la preparación de 9-diclorometiliden-5-nitrobenzonorborneno



15 Se hizo reaccionar tetracloruro de carbono seco (5,9 g, 33 mmol) con trifetilfosfina (14,46 g, 55,1 mmol) en diclorometano (30 ml) a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (5,60 g, 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 el tratamiento acuoso (agua helada) y la extracción con diclorometano, el producto bruto se purificó sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (1:4) para obtener el 9-diclorometiliden-5-nitrobenzonorborneno deseado (1,83 g; p.f. 136-137 °C). Se recuperó parte del material de partida (4,06 g).

#### **EJEMPLO 7**

20 Este ejemplo ilustra la preparación de 9-dibromometiliden-5-nitrobenzonorborneno



25 Se hizo reaccionar tetrabromuro de carbono (4,66 g al 98%, 13,8 mmol) con agitación con trifetilfosfina (7,23 g, 27,6 mmol) en diclorometano (50 ml) 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 el tratamiento acuoso (agua helada) y la extracción con diclorometano, seguida de cromatografía en columna (acetato de etilo:hexano (1:9)) del producto bruto, se obtuvo el producto deseado 9-dibromometiliden-5-nitrobenzonorborneno (2,1 g; p. f. 153-155 °C).

**Tabla 1**

La Tabla 1 muestra los puntos de ebullición y los datos de RMN, todos con  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, a menos que se indique lo contrario, para los compuestos de fórmula (I). En la tabla, las temperaturas se dan en grados Celsius, "RMN" quiere decir espectro de resonancia magnética nuclear y se emplearon las siguientes abreviaturas:

- 5 p.f. = punto de fusión p. eb. = punto de ebullición  
 s = singlete a = ancho  
 d = doblete dd = doble doblete  
 t = triplete c = cuadruplete  
 m = multiplete ppm = partes por millón
- 10 THF = tetrahidrofurano

Compuesto	p. f. (°C)	Desplazamientos de $^1\text{H-RMN } \delta$ (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ )
A-1.1	179-181	8,06 (s, 1H), 7,69 (d solapado con una señal ancha, intercambiable con $\text{D}_2\text{O}$ , 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 $\text{D}_2\text{O}$ , 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 $\text{D}_2\text{O}$ , 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 $\text{D}_2\text{O}$ , 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 $\text{D}_2\text{O}$ , 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 $\text{D}_2\text{O}$ , 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 está descrito en WO 01/87822.

15 En 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 "premezcla", en una mezcla pulverizada combinada compuesta de formulaciones separadas de los componentes de un único principio activo, 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 horas o unos días. El orden de aplicación de los componentes (A) y (B) no es esencial para el funcionamiento de la presente invención.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención son eficaces contra microorganismos dañinos, tales como microorganismos que producen enfermedades fitopatógenas, en particular contra hongos y bacterias fitopatógenas.

Las composiciones de acuerdo con la invención son eficaces especialmente contra hongos fitopatógenos que pertenecen a las siguientes clases: *Ascomycetes* (p. ej., *Venturia*, *Podospaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); *Basidiomycetes* (p. ej., el género *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); *Fungi imperfecti* (también conocidos como *Deuteromycetes*; p. ej., *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*,



*Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia y Pseudocercospora*); *Oomycetes* (p. ej., *Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Albugo, Bremia, Pythium, Pseudosclerospora, Plasmopara*).

De acuerdo con la invención, “plantas útiles” suelen comprender las siguientes especies de plantas: vides; cereales como trigo, cebada, centeno o avena; remolacha como la remolacha azucarera o forrajera; frutos como pomos, frutos con hueso o frutos del bosque, por ejemplo, manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras; plantas leguminosas como judías, lentejas, guisantes o soja; plantas oleaginosas como colza, mostaza, amapola, olivas, girasoles, coco, plantas de aceite de ricino, semillas de cacao o cacahuete; Cucurbitáceas como calabazas, pepinos o melones; plantas fibrosas como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras como espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, Cucurbitáceas o pimiento; lauráceas como aguacate, canela o alcanforero; maíz; tabaco; frutos secos; café; caña de azúcar; té; vides; lúpulos; durián; plátano; plantas de caucho natural; césped o plantas ornamentales como flores, arbustos, árboles de hoja ancha o perennifolios, por ejemplo, coníferas. Esta lista no representa ninguna limitación.

Se debe sobreentender que el término “plantas útiles” incluye también plantas útiles que se hayan vuelto tolerantes a herbicidas como bromoxinilo u otras clases de herbicidas (como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovilshikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa) o inhibidores de PPO (protoporfirinogen oxidasa)) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistente a glifosato y glufosinato comercializadas con el nombre comercial RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

Se debe sobreentender que el término “plantas útiles” incluye también plantas útiles que han sido transformadas empleando técnicas de ADN recombinante de forma que son capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, como bacterias que producen toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

Se debe sobreentender que el término “plantas útiles” incluye también plantas útiles que han sido transformadas empleando técnicas de ADN recombinante de forma que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas con acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas “proteínas relacionadas con la patogénesis” (PRP, remítase por ejemplo a EP-A-0 392 225). Por ejemplo, en EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191 se encuentran ejemplos de estas sustancias antipatógenas y de las plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatógenas. El experto en la técnica estará familiarizado con los métodos para producir estas plantas transgénicas y 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, incluya el lugar en el que se cultivan las plantas útiles, en el que se siembran los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles o en el que se introducen los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles en el suelo. Un ejemplo de este tipo de emplazamiento es un campo en el cual se cultivan plantas de cultivo.

Se sobreentenderá que el término “material de propagación vegetal” denota partes generativas de la plantas, como las semillas, que se pueden emplear para la multiplicación de estas últimas, y material vegetal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Pueden mencionarse, por ejemplo, semillas (en el sentido estricto de la palabra), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de las plantas. También se pueden mencionar las plantas germinadas y las plantas jóvenes que se van a trasplantar después de que germinen o después de que emerjan del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento parcial o total por inmersión. Preferentemente, se sobreentenderá que “material de propagación vegetal” denota semillas.

Las composiciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de mercancías almacenadas contra el ataque de los hongos. De acuerdo con la presente invención, se sobreentenderá que el término “mercancías almacenadas” denota sustancias naturales de origen vegetal y/o animal y sus formas procesadas, que han sido extraídas de su ciclo vital natural y las cuales es recomendable proteger a largo plazo. Las mercancías almacenadas de origen vegetal, tales como plantas o partes de estas, por ejemplo, tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutos o granos, se pueden proteger en el estado de recién cosechadas o en forma procesada, tal como previamente secadas, humedecidas, trituradas, molidas, prensadas o tostadas. También entra dentro de la definición de mercancías almacenadas la madera, ya sea en forma de madera bruta, como la madera de construcción, torres y vallas de alta tensión, o en forma de artículos elaborados, como muebles u objetos hechos de madera. Las mercancías almacenadas de origen animal son cueros, piel, pieles, pelo y análogos. Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos inconvenientes como el deterioro, la decoloración o el moho. Preferentemente, se sobreentenderá que “mercancías almacenadas” denota sustancias naturales de origen vegetal y/o sus formas procesadas, más preferentemente frutos y sus formas procesadas, como pomos, frutos con hueso, frutos del bosque y

frutos 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.

5 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, el término “material técnico” incluye papel; alfombras; construcciones; sistemas calefactores y refrigerantes; paneles para tabiques; sistemas de ventilación y de aire acondicionado y análogos; preferentemente, se sobreentenderá que “material técnico” denota paneles para tabiques. Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos inconvenientes como el deterioro, la decoloración y el moho.

10 Las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente eficaces contra oídios; royas; especies que provocan manchas foliares; tizones tempranos y mohos; 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, la colza y el girasol; la pudrición negra, la pudrición roja, el oídio, el moho gris y la enfermedad de excoriosis en la vid; *Botrytis cinerea* en frutos; *Monilinia spp.* en frutos y *Penicillium spp.* en frutos.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención son además particularmente eficaces contra enfermedades transmitidas por las semillas o el suelo, como la *Alternaria spp.*, *Asochyta 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 cereales, como el trigo, la cebada, el centeno o la avena; el maíz; el arroz; el algodón; la soja; el césped; la remolacha azucarera; la colza; patatas; legumbres, como guisantes, lentejas o garbanzos; y el girasol.

20 Es más, las composiciones de acuerdo con la invención también son eficaces contra enfermedades poscosecha, como *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum musae*, *Curvularia lunata*, *Fusarium semitectum*, *Geotrichum candidum*, *Monilinia fructicola*, *Monilinia fructigena*, *Monilinia laxa*, *Mucor piriformis*, *Penicillium italicum*, *Penicillium solitum*, *Penicillium digitatum* o *Penicillium expansum* en particular contra patógenos de los frutos, como los pomos, por ejemplo, manzanas y peras, frutos con hueso, por ejemplo, melocotones y ciruelas, cítricos, melones, papaya, kiwi, mango, bayas, por ejemplo, fresas, aguacates, granadas y plátanos, y frutos secos.

25 Las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente útiles para controlar las siguientes enfermedades en los siguientes cultivos:

30 Especie *Alternaria* en frutos y verduras; especie *Asochyta* en legumbres; *Botrytis cinerea* en fresas, tomates, girasol, legumbres, verduras y uvas, como *Botrytis cinerea* en la uva; *Cercospora arachidicola* en cacahuets; *Cochliobolus sativus* en cereales; especie *Colletotrichum* en legumbres; especie *Erysiphe* en cereales, 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 fijensis* en el plátano; especie *Phakopsora* en la soja, como *Phakopsora pachyrizi* en la soja; especie *Puccinia* en cereales, cultivos de hoja ancha y plantas perennifolias, como *Puccinia recondita* en el trigo, *Puccinia striiformis* en el trigo y *Puccinia recondita* en la cebada; especie *Pseudocercospora* en cereales, como *Pseudocercospora herpotrichoides* en el trigo; *Phragmidium mucronatum* en rosas; especie *Podosphaera* en frutos; especie *Pyrenophora* en la cebada, como *Pyrenophora teres* en la cebada; *Pyricularia oryzae* en arroz; *Ramularia collo-cygni* en la cebada; especie *Rhizoctonia* en el algodón, la soja, cereales, el maíz, patatas, el arroz y pastos, como *Rhizoctonia Solani* en patatas, arroz, césped y algodón; *Rhynchosporium secalis* en la cebada, *Rhynchosporium secalis* en el centeno; especie *Sclerotinia* en pastos, lechuga, verduras y colza, como *Sclerotinia sclerotiorum* en la colza y *Sclerotinia homeocarpa* en el césped; especie *Septoria* en cereales, la soja y verduras, 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 judías; especie *Ustilago* en cereales y maíz; especie *Venturia* en frutos, como *Venturia inequalis* en la manzana; especie *Monilinia* en frutos; especie *Penicillium* en cítricos y manzanas.

35 En general, la relación ponderal del componente (A) respecto al componente (B) es de 2000:1 a 1:1000. Un ejemplo no limitante de estas relaciones ponderales es la de compuesto de fórmula I:compuesto de fórmula B-2 que es 10:1. La relación ponderal del componente (A) respecto al componente (B) es preferentemente de 100:1 a 1:100; más preferentemente de 20:1 a 1:50.

Se ha detectado, sorprendentemente, que ciertas relaciones ponderales del componente (A) respecto al componente (B) son capaces de aumentar la 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 deduce del hecho de que la actividad fungicida de la composición que comprende el componente (A) y el componente (B) es mayor que la suma de las actividades fungicidas del componente (A) y del componente (B). Esta actividad sinérgica amplía el rango de acción del componente (A) y del componente (B) de dos formas. En primer lugar, las tasas de aplicación del componente (A) y del (B) se reducen mientras que la acción sigue siendo igualmente buena, lo cual quiere decir que la mezcla del principio activo sigue conservando un grado alto de control de fitopatógenos incluso cuando los dos componentes individuales se hayan vuelto totalmente ineficaces en un rango de tasa de aplicación tan bajo. En segundo lugar, se produce una ampliación sustancial del espectro de fitopatógenos que se pueden controlar.

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

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

X = % de acción por el principio activo A) empleando p ppm de principio activo.

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

De acuerdo con COLBY, la acción esperada (aditiva) de 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 mayor que la acción esperada (E), entonces la acción de la combinación es superaditiva, es decir, existe un efecto sinérgico. En términos matemáticos, el sinergismo corresponde a un valor positivo para la diferencia (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, a parte de la acción sinérgica concreta con respecto a la actividad fungicida, las composiciones de acuerdo con la invención también pueden presentar otras propiedades ventajosas sorprendentes. Los ejemplos de estas propiedades ventajosas que se pueden mencionar son: mayor degradabilidad, mejor comportamiento toxicológico y/o ecotoxicológico; o mejores características de las plantas útiles entre ellas: brote, rendimientos de la cosecha, sistemas radiculares más desarrollados, macollaje más resistente, aumento de la altura de las plantas, mayor lámina de las hojas de las plantas, menos hojas basales muertas, vástagos más resistentes, color más verdoso de las hojas, se requieren menos fertilizantes, se requieren menos semillas, vástagos más productivos, floración más temprana, maduración temprana de los granos, menos vuelco de las plantas (encame), mayor crecimiento de las raíces, mayor vigor de las plantas y 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 las plantas o a partes de las plantas (fruto, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) en plantas útiles diferentes, mientras que al mismo tiempo las partes de las plantas que crecen posteriormente también quedan protegidas del ataque de los microorganismos fitopatógenos.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a los microorganismos fitopatógenos, a las plantas útiles, al emplazamiento de estas, al material de propagación de estas, mercancías almacenadas o materiales técnicos amenazados por microorganismos fitopatógenos.

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

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

Cuando se aplica a las plantas útiles el componente (A) se suele aplicar con una tasa 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, 1500 g de p.a./ha del componente (B).

En la práctica agrícola, las tasas 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.

5 Cuando las composiciones de acuerdo con la invención se emplean para tratar semillas, las tasas 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, suelen ser suficientes.

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

25 Estas composiciones se pueden elaborar de forma convencional, p. ej., mezclando los principios activos con al menos un adyuvante de formulación inerte apropiado (por ejemplo, diluyentes, disolventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de formulación como surfactantes, biocidas, anticongelante, adhesivos, espesantes y compuestos que proporcionan efectos adyuvantes). También se pueden emplear formulaciones de liberación lenta convencionales en las que se busca una eficacia de duración prolongada. Concretamente, las formulaciones para aplicación en formas de pulverización, tales como concentrados hidrodispersables (p. ej., EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO y análogos), polvos y gránulos humectables, pueden contener surfactantes, tales como agentes humectantes y dispersantes, y otros compuestos que proporcionen efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación de formaldehído con un naftalenosulfonato, un alquilariilsulfonato, un ligninsulfonato, un alquilsulfonato graso, y alquilfenol etoxilado y alcohol graso etoxilado.

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

40 Una formulación de abono 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 de abono de semillas adecuada, p. ej., como una suspensión acuosa o en forma de un polvo seco con una buena adherencia a las semillas. Estas formulaciones de abono de semillas se conocen en la técnica. Las formulaciones de abono 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.

45 En general, las formulaciones incluyen de un 0,01 a un 90% en peso de principio activo, de un 0 a un 20% de surfactante agrícolamente aceptable y de un 10 a un 99,99% de uno o más adyuvantes o aditivos inertes de formulación sólidos o líquidos, estando el principio activo compuesto por al menos un compuesto de componente (A) junto con un compuesto de componente (B) y, opcionalmente, otros agentes activos, particularmente microbiocidas o conservantes o análogos. Las formas concentradas de las composiciones generalmente contienen entre aproximadamente 2 y 80%, preferentemente entre aproximadamente 5 y un 70% en peso de principio activo. Las formas de aplicación de la 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. A pesar de que los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas.

55 Los métodos de acuerdo con la invención también permiten un buen control de otros hongos dañinos que suelen atacar a las plantas de soja. Las enfermedades fúngicas más importantes de la soja son *Phakopsora pachyrhizi*, *Microspora diffusa*, *Cercospora kikuchi*, *Cercospora sojina*, *Septoria glycines* y *Colletotrichum truncatum*, algunas de las cuales comprenden el denominado "complejo de la enfermedad de fin de ciclo" y además *Rhizoctonia solani*, *Corynespora cassicola*, *Sclerotinia sclerotiorum* y *Sclerosium rolfisii*.

Como se describió anteriormente para el término “planta útil”, el término “planta de soja” incluye todas las plantas de soja y todas las variedades, incluidas las plantas transgénicas. El término “planta de soja” incluye especialmente plantas de soja tolerantes a glifosato.

5 “Tolerante a glifosato” quiere decir que las plantas para emplear en los métodos son resistentes a la aplicación de glifosato o tolerantes a glifosato. Las plantas tolerantes a glifosato se transforman en tolerantes a glifosato mediante técnicas de cultivo selectivo convencionales o con un suceso transgénico que proporciona resistencia a glifosato. Algunos ejemplos de estas plantas transgénicas preferidas con 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, 10 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 sucesos transgénicos “agrupados” en la planta.

15 Los sucesos transgénicos que incluyen rasgos resistentes a herbicidas adicionales tales como la resistencia a inhibidores HPPD, sulfonilureas, glufosinato y bromoxinilo son de uso común y están descritos en fuentes de fácil acceso. Los eventos transgénicos agrupados también se pueden referir a otros rasgos resistentes a pesticidas, tales como la resistencia a insecticidas, nematocidas, fungicidas, etc., que pueden obtenerse por cultivo selectivo o por introducción de un suceso transgénico.

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

20 Una “planta transgénica” se refiere a una planta que contiene material genético que no pertenece (es decir, “exógeno”) a la planta natural de la misma especie, variedad o cultivo. El material genético puede incluir un transgen, un suceso de mutagénesis insercional (tal como por mutagénesis insercional de un transposón o ADN-T), una secuencia marcadora de la activación, una secuencia mutada, un suceso de recombinación homóloga o un secuencia modificada por quimeroplastia. Normalmente, el material genético exógeno ha sido introducido en la planta por manipulación humana, pero se puede emplear cualquier método como reconocerá un experto en la materia. Una planta transgénica puede contener un vector o un casete de expresión. El casete de expresión normalmente comprende una secuencia que 25 codifica un polipéptido enlazada operablemente a (es decir, bajo el control regulador de) secuencias reguladoras constitutivas o inducibles apropiadas que permiten la expresión del polipéptido. El casete de expresión se puede introducir en una planta por transformación o por cultivo selectivo después de transformar una planta original. Como se describe previamente, una planta se refiere a una planta entera, incluidas las plántulas y las plantas maduras, así como también a una parte de la planta, como la semilla, fruto, 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 su progenie, y a sistemas *in vitro* que 30 imitan los componentes o los procesos celulares o bioquímicos en una célula.

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

Ejemplos de formulaciones

35	<u>Polvos humectantes</u>	a)	b)
	Principio activo [A]:[B] = 1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
	Lignosulfonato de sodio	5%	-
	Laurilsulfato de sodio	3%	5%
	Diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	10%
40	(7-8 mol de óxido de etileno)		
	Ácido silícico altamente disperso	5%	10%
	Caolín	62%	-

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

	<u>Polvos para el tratamiento de semillas secas</u>	a)	b)
	Principio activo [A]:B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
	Aceite mineral ligero	5%	5%
	Ácido silícico altamente dispersado	5%	-
5	Caolín	65%	-
	Talco	-	20

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

10	<u>Concentrado emulsionable</u>		
	Principio activo [A]:B) = 1:6]		10%
	Éter octifenol polietilenglicólico (4-5 mol de óxido de etileno)		3%
	Dodecibencenosulfonato de calcio		3%
15	Éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)		4%
	Ciclohexanona		30%
	Mezcla de xileno		50%

Se pueden obtener emulsiones de cualquier dilución requerida, que se pueden emplear en la protección de plantas, a partir de este concentrado por dilución con agua.

20	<u>Polvos espolvoreables</u>	a)	b)
	Principio activo [A]:B) = 1:6(a), 1:10(b)]	5%	6%
	Talco	95%	-
	Caolín	-	94%

Se obtienen polvos listos para usar mezclando el principio activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Estos polvos también se pueden emplear para abonos para semillas.

25	<u>Gránulos extrusados</u>	<u>% w/w</u>
	Principio activo [A] : B) = 2:1]	15%
	Lignosulfonato de sodio	2%
	Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1%
30	Caolín	82%

El principio activo se mezcla y muele con los otros componentes de la formulación y la mezcla se humedeció con agua. La mezcla se extruyó y se secó posteriormente en una corriente de aire.

Concentrado en suspensión

	Principio activo [A] : B) = 1:8]	40%
	Propilenglicol	10%
	Éter nonilfenol polietilenglicólico (15 mol de óxido de etileno)	6%
5	Lignosulfonato sódico	10%
	Carboximetilcelulosa	1%
	Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1%
	Agua	32%

10 El principio activo finamente molido se mezcla íntimamente con los otros componentes de la formulación para obtener un concentrado en suspensión que se puede diluir en agua en cualquier proporción deseada. Empleando estas diluciones, se pueden tratar y proteger plantas vivas así como también material de propagación de las plantas contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, aplicación o inmersión.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

	Principio activo [A] : B) = 1:8]	40%
15	Propilenglicol	5%
	Copolímero de butanol PO/EO	2%
	Etoxilato de tristirenofenol (con 10-20 moles de EO)	2%
	1,2-Benzisotiazolin-3-ona	0,5%
	Sal cálcica de pigmento monoazo	5%
20	Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2%
	Agua	45,3%

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

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1: Acción fungicida contra *Septoria tritici* (mancha en las hojas):

30 Se mezclan directamente conidióforos del hongo de almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DMSO) 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 °C, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 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	Mandipropamida		
ppm	ppm	% de actividad	
0,2500		70	
0,1250		50	
	0,5000	0	
	0,2500	0	
	0,1250	0	acción esperada (colby)
0,2500	0,5000	90	70
0,2500	0,2500	90	70
0,2500	0,1250	90	70
0,1250	0,1250	70	50

Ejemplo B2: Acción fungicida contra *Pyrenophora teres* (mancha reticulada):

5

Se mezclan directamente conidióforos del hongo de almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DMSO) 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 °C, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 4 días. La acción fungicida esperada se calcula de acuerdo con el método de Colby. Los resultados se muestran en las Tablas B2:

10

Tablas B2: Acción fungicida contra *Pyrenophora teres*:

Tabla B2.1:

Compuesto A-1,1	Mandipropamida		
ppm	ppm	% de actividad	
0,2500		50	
0,1250		20	
	1,0000	0	
	0,5000	0	acción esperada (colby)
0,2500	1,0000	70	50
0,1250	0,5000	50	20

Ejemplo B3: Acción fungicida contra *Gaeumannomyces graminis* (mal del pie de los cereales):

15

Se mezclan directamente fragmentos miceliales del hongo de almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DMSO) 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 °C, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 4 días. Los resultados se muestran en las Tablas B3:



Tablas B3: Acción fungicida contra *Gaeumannomyces graminis*:

Tabla B3.1:

Compuesto A-1.1 ppm	Mandipropamida ppm	% de actividad	
0,0156		70	
0,0078		0	
	0,0625	0	
	0,0313	0	
	0,0078	0	
	0,0039	0	acción esperada (Colby)
0,0156	0,0625	90	70
0,0156	0,0313	90	70
0,0156	0,0078	100	70
0,0078	0,0039	100	0

5

Ejemplo B4: Acción fungicida contra *Cercospora arachidicola* (sin. *Mycosphaerella arachidis*), mancha marrón de las hojas del cacahuete:

Se mezclan directamente conidiosporas del hongo de almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una solución (DMSO) 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 °C, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 7 días. Los resultados se muestran en las Tablas B4:

10

Tablas B4: Acción fungicida contra *Cercospora arachidicola*:

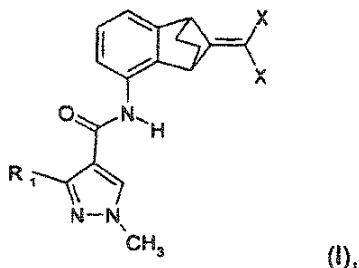
Tabla B4.1:

Compuesto A-1.1 ppm	Mandipropamida ppm	% de actividad	
0,0156		20	
0,0078		0	
	0,0078	0	
	0,0039	0	acción esperada (Colby)
0,0156	0,0039	50	20
0,0156	0,0078	50	20
0,0078	0,0039	70	0

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos que comprende

(A) un compuesto de fórmula I



- 5 en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo o trifluorometilo y X es cloro, fluoro o bromo; y  
(B) el compuesto mandipropamida.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo.
- 10 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo y X es cloro.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo y X es fluoro.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es difluorometilo y X es bromo.
- 15 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) un compuesto seleccionado entre (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y (9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) mandipropamida.
- 20 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y como componente (B) mandipropamida.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y como componente (B) mandipropamida.
- 25 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación ponderal de (A) respecto a (B) es de 2000:1 a 1:1000.
10. Un método para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos en plantas útiles o en material de propagación de estas que comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 30 11. Un método para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos en plantas de soja, que comprende aplicar a las plantas de soja o al emplazamiento de estas una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el fitopatógeno es *Phakopsora pachyrhizi*.