(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 371 154**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **10157590 .0**
(96) Fecha de presentación: **23.04.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2201839**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

(54) Título: **COMPOSICIONES FUNGICIDAS.**

(30) Prioridad:
25.04.2007 EP 07008370

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

(73) Titular/es:
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
SCHWARZWALDALLEE 215
4058 BASEL, CH

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

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

ES 2 371 154 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones fungicidas

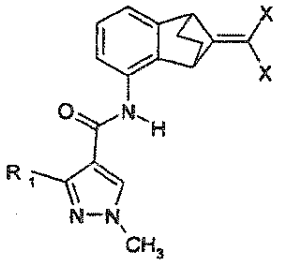
La presente invención se refiere a nuevas composiciones fungicidas adecuadas para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos, especialmente hongos fitopatógenos, y a un método para controlar enfermedades en plantas útiles, especialmente enfermedades provocadas por roya en plantas de soja.

En los documentos WO 04/35589 y WO 06/37632 hay constancia de que ciertos derivados de aminas tricíclicas y mezclas que comprenden a dichos derivados de aminas presentan actividad biológica contra hongos fitopatógenos. Por otro lado, existen diversos compuestos fungicidas de clases químicas diferentes ampliamente conocidos como fungicidas vegetales que se pueden aplicar a diversas cosechas de plantas cultivadas. Sin embargo, la tolerancia y la actividad de las cosechas contra hongos vegetales fitopatógenos no siempre satisfacen 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 cosechas de soja en Sudamérica provocadas por el hongo dañino 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, entre las necesidades de la práctica agrícola mencionadas anteriormente referentes al aumento de la tolerancia y/o de la actividad de las cosechas contra hongos fitopatógenos, como Phakopsora pachyrhizi, se propone según la presente invención una nueva composición adecuada para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos, que comprende

una composición adecuada para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos que comprende

(A) un compuesto de fórmula I



(I),

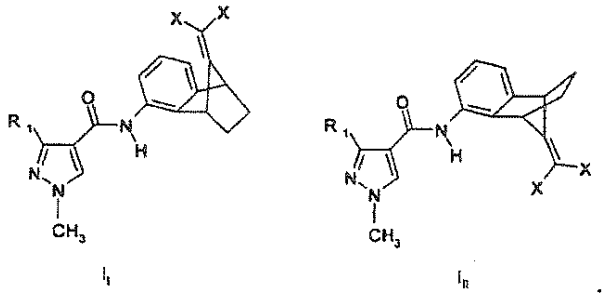
en la que R_1 es difluorometilo o trifluorometilo, y X es cloro, fluoro o bromo; y

(B) fluopiram.

Se ha descubierto que el uso del componente (B), combinado con el componente (A), sorprendente y sustancialmente aumenta 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 las mismas, provocadas por fitopatógenos, que comprende aplicar a las plantas útiles, a su emplazamiento o a su material de propagación, una composición según la invención. Se prefiere un método que comprende aplicar a las plantas útiles o a su emplazamiento una composición según 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 según la invención.

Los compuestos de fórmula I se presentan como dos estereoisómeros diferentes, que se describen como los enantiómeros individuales de fórmulas I_I y I_{II}:



I_I I_{II}

La invención contempla todos estos estereoisómeros y sus mezclas en cualquier proporción. Según la invención, “compuesto racémico de fórmula (I)” quiere decir una mezcla racémica de compuestos de fórmulas I_I y I_{II}.

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

(9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1); (9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2); y (9-dibromometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-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.

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

(9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4);

(9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.5); y

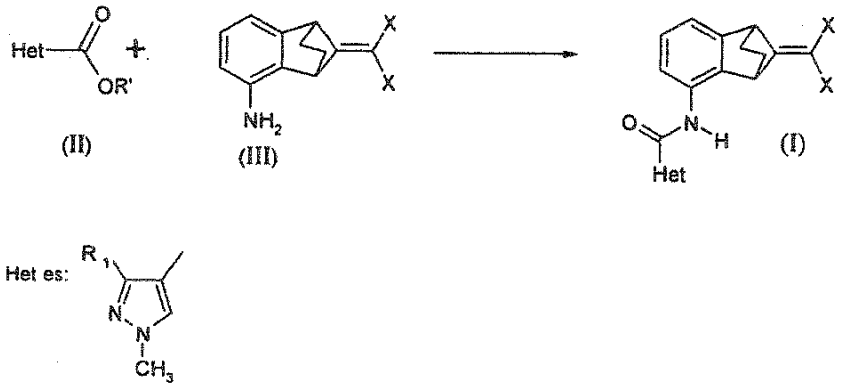
(9-dibromometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.6);

Composiciones especialmente preferidas según la invención comprenden como componente (A) el compuesto seleccionado de (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.1) y (9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2), y como componente (B) fluopiram.

Otras composiciones especialmente preferidas según la invención comprenden como componente (A) el compuesto (9-difluorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.2), y como componente (B) fluopiram.

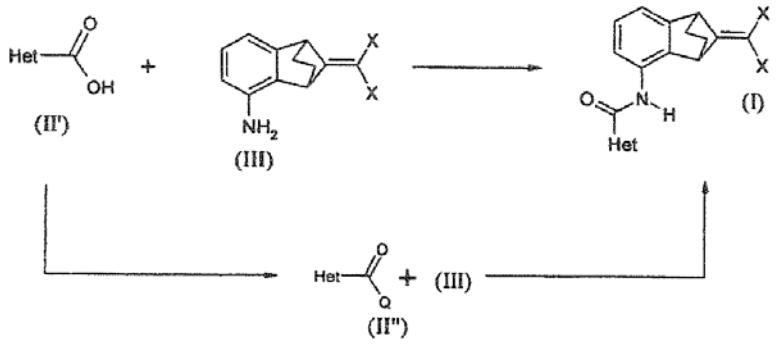
Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar como se describe a continuación haciendo referencia a los Esquemas de reacción 1-3.

Esquema 1



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

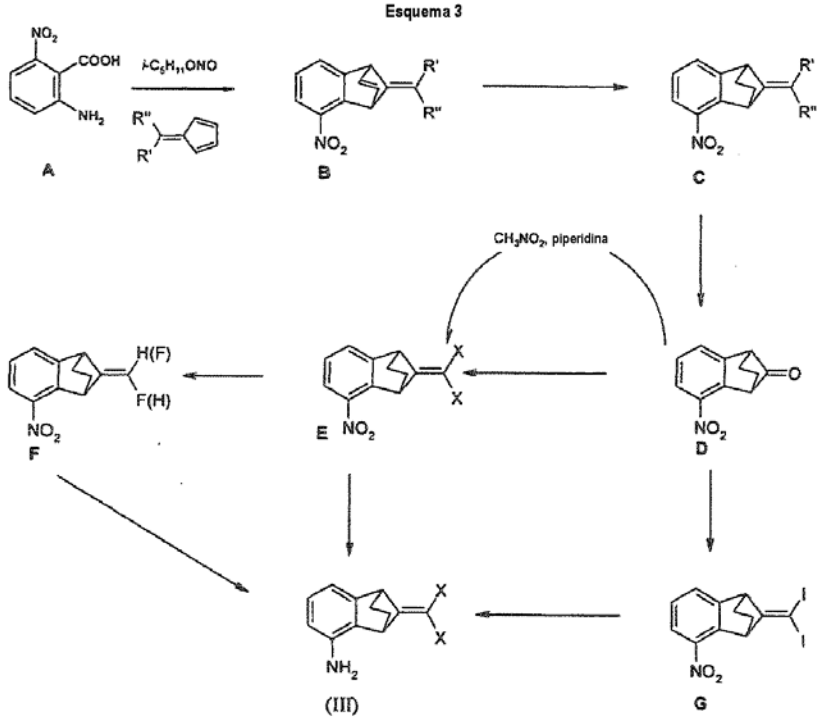
Esquema 2



Como alternativa, como se muestra en el Esquema 2, un compuesto de fórmula (I), en la que Het es como se define en el Esquema 1, R_1 y X son como se definen anteriormente, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II'), en la que Het es como se define anteriormente, con una anilina de fórmula (III), en la que X es como se define 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 tal 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 se define anteriormente y Q es cloro, fluoro o bromo, con una anilina de fórmula (III), en la que X es como se define anteriormente, en presencia de un equivalente de una base, tal como trietilamina o carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, en un disolvente, tal como diclorometano, acetato de etilo o *N,N*-dimetilformamida, preferentemente a -10 hasta 30ºC. El compuesto de fórmula (II'') se obtiene a partir de un compuesto de fórmula (II') por tratamiento con un agente halogenante, tal como cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, SF_4/HF, DAST (trifluoruro de (dietilamino)azufre) o Deoxo-Fluor® (trifluoruro de [bis(2-metoxietil)amino]azufre) en un disolvente tal como tolueno, diclorometano o acetonitrilo.

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.

Esquema 3



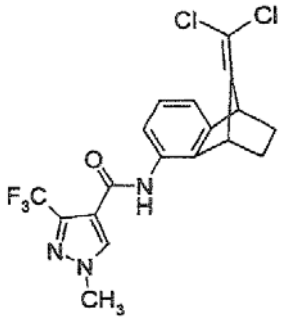
Como se muestra en el Esquema 3, el compuesto de fórmula (III) se puede preparar por reducción de *Bechamp* o mediante otros métodos establecidos, por ejemplo por hidrogenación catalítica selectiva de los nitrocompuestos (E), (F) y (G).

Los 9-dihalometiliden-5-nitrobenzonorbornenos (E), en los que X es cloro, bromo o fluoro, 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 de C_{1-4} o tridimetilamina, y X es halo, de acuerdo o por analogía 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**).

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

EJEMPLO 1

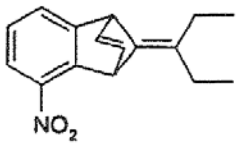
Este ejemplo ilustra la preparación de la (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4):



Se hizo reaccionar 9-diclorometilen-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 disolución saturada de bicarbonato sódico y salmuera saturada, se secó sobre 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 (9-diclorometilidenbenzonorbornen-5-il)amida del ácido 1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto A-1.4, p. f. 179-181ºC).

EJEMPLO 2

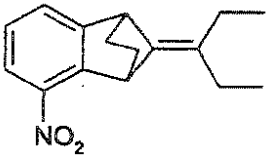
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorbornadieno:



A una disolución debidamente agitada de isopentilnitrito (2,31 ml, 1,3 eq.) en dimetoxietano (50 ml) a 58ºC se añadió gota a gota en 8 minutos 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.) disuelto en 25 ml de dimetoxietano mientras que la temperatura aumentó hasta 67ºC. 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. 60-61ºC).

EJEMPLO 3

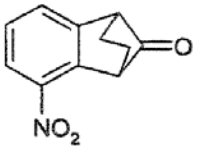
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorborneno:



Se hidrogenó 9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorbornadieno (7,97 g, preparado como se describe en el Ejemplo 2) en THF (70 ml) a 20ºC en presencia de $Rh(PPh_3)_3Cl$ (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), el producto deseado se obtuvo como un aceite (7,90 g) que solidificó al dejar reposar a temperatura ambiente (p. f. 69-56ºC).

EJEMPLO 4

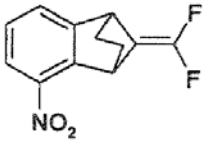
Este ejemplo ilustra la preparación de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno



9-(3-pentiliden)-5-nitrobenzonorborneno (7,0 g, 27,2 mmoles; preparado como se describe en el Ejemplo 3) disuelto en diclorometano (300 ml) y metanol (5 ml) se ozonizó (2,8 l de O_2/min, 100 vatios, correspondientes a 9,7 g de O_3/h) a -70ºC hasta que se observó un color azul persistente (después de aproximadamente 15 minutos). La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno gas. Se añadió trifenilfosfina (8,4 g, 32,03 mmoles, 1,18 eq.), y se dejó que la temperatura aumentara hasta 20-25ºC. Tras evaporar el disolvente, el residuo se purificó sobre gel de sílice en hexano:EtOAc (3:1) para dar 5,2 g del compuesto 36,01 (p. f. 112-114ºC).

EJEMPLO 5

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

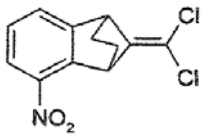


A una disolución de dibromodifluorometano (6,30 g, 30 mmoles) a 0ºC en THF (50 ml) se añadió tris-(dimetilamino)fosfano (10,1 g al 97%, equivalentes a 11,2 ml, 60 mmoles) en THF (30 ml) en 20 minutos. Tras agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, a la suspensión resultante se le añadió gota a gota una disolución de 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (6,10 g, 30 mmoles; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en THF (20 ml) en 25

minutos, seguido de la agitación durante 21 horas. La suspensión se vertió sobre agua con hielo, y se extrajo con acetato de etilo. La purificación sobre gel de sílice en acetato de etilo:hexano (1:4) produjo 4,675 g de 9-difluorometiliden-5-nitrobenzonorborneno (p. f. 99-101ºC).

EJEMPLO 6

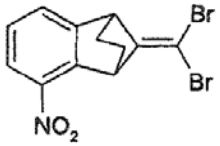
Este Ejemplo ilustra la preparación de 9-diclorometiliden-5-nitrobenzonorborneno



Se hizo reaccionar tetracloruro de carbono seco (5,9 g, 33 mmoles) con trifenilfosfina (14,46 g, 55,1 mmoles) en diclorometano (30 ml) a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadió 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (5,60 g, 27,56 mmoles; 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 con hielo) y 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. 136-137ºC). Se recuperó parte del material de partida (4,06 g).

EJEMPLO 7

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



Se hizo reaccionar tetrabromuro de carbono (4,66 g al 98%, 13,8 mmoles) con agitación con trifenilfosfina (7,23 g, 27,6 mmoles) en diclorometano (50 ml) durante 50 minutos a temperatura ambiente. Se añadió 9-oxo-5-nitrobenzonorborneno (2,8 g, 13,8 mmoles; preparado como se describe en el Ejemplo 4) en diclorometano (10 ml) gota a gota y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El tratamiento acuoso (agua con hielo) y la extracción con diclorometano, seguido de cromatografía en columna (acetato de etilo:hexano (1:9)) del producto bruto, produjeron el producto deseado 9-dibromometiliden-5-nitrobenzonorborneno (2,1 g; p. f. 153-155ºC).

Tabla 1

La Tabla 1 muestra los puntos de ebullición y los datos de RMN, todos con $CDCl_3$ como disolvente, excepto 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:

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

Compuesto	p. f. (ºC)	Desplazamientos de RMN ^{1}H δ (ppm) ($CDCl_3$)
A-1.1	179-181	8,06 (s, 1H), 7,69 (d solapado con una señal ancha, intercambiable con D_2O, 2H), 7,18 (t, 1H), 7,06 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,96 (m, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,39 (m, 1H).
A-1.2	137-143	8,06 (s, 1H), 7,68 (a, intercambiable con D_2O, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,94 (m, 2H), 2,06 (m, 2H), 1,48 (m, 1H), 1,36 (m, 1H).
A-1.3	198-200	8,06 (s, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,68 (a, intercambiable con D_2O, 1H), 7,18 (t, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,95 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 2,12 (m, 2H),

Compuesto	p. f. (°C)	Desplazamientos de RMN ^{1}H δ (ppm) ($CDCl_3$)
		1,50 (m, 1H), 1,38 (m, 1H).
A-1.4	183-188	7,78 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D_2O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,16 (t, 1H), 7,01 (d solapado con s a, 2H), 4,00 (m, 1H), 3,94 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,10 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,38 (m, 1H).
A-1.5	133-135	7,76 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D_2O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,13 (t, 1H), 7,01 (s a, 1H), 7,00 (d, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,04 (m, 2H), 1,49 (m, 1H), 1,36 (m, 1H).
A-1.6	155-158	7,79 (d, 1H), 7,70 (a, intercambiable con D_2O, 1H), 7,39 (s a, 1H), 7,17 (t, 1H), 7,02 (d, 1H), 7,01 (s a, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,11 (m, 2H), 1,50 (m, 1H), 1,39 (m, 1H).

El componente (B) ("fluopiram") es conocido y está registrado con el número de Registro CAS: 658066-35-4, y está descrito en el documento WO 04/16088.

Las composiciones según la invención son eficaces contra microorganismos dañinos, tales como microorganismos, que producen enfermedades fitopatógenas, en particular contra hongos y bacterias fitopatógenos.

Las composiciones según la invención son eficaces especialmente contra hongos fitopatógenos que pertenecen a las siguientes clases: Ascomycetes (p. ej., Venturia, Podosphaera, 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 Pseudocercosporella); Oomycetes (p. ej., Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Albugo, Bremia, Pythium, Pseudosclerospora, Plasmopara).

Según la invención, "plantas útiles" comprenden típicamente las siguientes especies de plantas: vides; cereales, tales como trigo, cebada, centeno o avena; remolacha, tal como la remolacha azucarera o forrajera; frutas, tales como pomos, frutos con hueso o frutos del bosque, por ejemplo, manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras; plantas leguminosas, tales como judías, lentejas, guisantes o soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapola, olivos, girasoles, coco, plantas de aceite de ricino, semillas de cacao o cacahuete; cucurbitáceas, tales como calabazas, pepinos o melones; plantas fibrosas, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras, tales como espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, cucurbitáceas o pimiento; lauráceas, tales 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, tales como flores, arbustos, árboles de hoja ancha o perennifolios, por ejemplo coníferas. Esta lista no representa ninguna limitación.

Se debe entender que la expresión "plantas útiles" incluye también plantas útiles que se hayan vuelto tolerantes a herbicidas como bromoxinilo u otras clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa) o inhibidores de PPO (protoporfirinógeno oxidasa)) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética. Un ejemplo de una cosecha que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, p. ej. imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (cánola). Los ejemplos de cosechas que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

Se debe entender que la expresión "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 se conocen, por ejemplo, de bacterias que producen toxinas, especialmente las del género Bacillus.

Se debe entender que la expresión "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 al documento EP-A-0 392 225). Por ejemplo, en los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191 se conocen ejemplos de estas sustancias antipatógenas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatógenas. Los métodos para producir estas plantas transgénicas son generalmente conocidos por el experto en la técnica, y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

Se pretende que el término “emplazamiento” de una planta útil, como se emplea aquí, 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 introducirán en el suelo los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles. Un ejemplo de este tipo de emplazamiento es un campo, en el cual se cultivan plantas de la cosecha.

Se entenderá que la expresión “material de propagación vegetal” denota partes generativas de las plantas, tales como las semillas, que se pueden emplear para la multiplicación de estas últimas, y material vegetal, tales 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 entenderá 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. Según la presente invención, se entenderá que el término “mercancías de almacén” denota sustancias naturales de origen vegetal y/o animal, y sus formas procesadas, que han sido extraídas de su ciclo vital natural y para las cuales se desea una protección a largo plazo. Las mercancías de almacén 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 recién cosechado o en forma procesada, tal como previamente secadas, humedecidas, trituradas, molidas, prensadas o tostadas. También entra dentro de la definición de mercancías de almacén la madera, ya sea en forma de madera bruta, tal como la madera de construcción, torres y vallas de alta tensión, o en forma de artículos elaborados, tales como muebles u objetos hechos de madera. Las mercancías de almacén de origen animal son cueros, piel, pieles, pelo y similares. Las composiciones según la presente invención pueden prevenir efectos desventajosos como el deterioro, la decoloración o el moho. Preferentemente, se entenderá que “mercancías de almacén” 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 entenderá que “mercancías de almacén” denota madera.

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

Las composiciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de material técnico contra el ataque de hongos. Según la presente invención, la expresión “material técnico” incluye papel; alfombras; construcciones; sistemas calefactores y refrigerantes; paneles para tabiques; sistemas de ventilación y de aire acondicionado y similares; preferentemente, se entenderá que “material técnico” denota paneles para tabiques. Las composiciones según la presente invención pueden prevenir efectos desventajosos como el deterioro, la decoloración y el moho.

Las composiciones según 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.

Las composiciones según 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.

Las composiciones según la invención son además particularmente eficaces contra enfermedades poscosecha, como Botrytist cinerea, Colletotrichum musae, Curvularia lunata, Fusarium semitecum, 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.

Las composiciones según la invención son particularmente útiles para controlar las siguientes enfermedades en los siguientes cultivos:

Especie Alternaria en frutos y verduras; especie Ascochyta en legumbres; Botrytis cinerea en fresas, tomates, girasol, legumbres, verduras y uvas, como Botrytis cinerea en la uva; Cercospora arachidicola en cacahuetes; 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 Pseudocercosporella en cereales, como Pseudocercosporella 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, céspez y algodón; Rhynchosporium secalis en la cebada, Rhynchosporuim 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.

En general, la relación en peso del componente (A) respecto al componente (B) es de 2000:1 a 1:1000. Un ejemplo no limitante de estas relaciones en peso es compuesto de fórmula I:compuesto de fórmula B-2 10:1. La relación en peso 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 en peso del componente (A) respecto al componente (B) son capaces de dar lugar a 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 es manifiesta 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 amplia el intervalo de acción del componente (A) y del componente (B) de dos formas. En primer lugar, se reducen las tasas de aplicación del componente (A) y del (B), mientras que la acción sigue siendo igualmente buena, lo cual quiere decir que la mezcla principios activos sigue conservando un grado alto de control de fitopatógenos incluso cuando los dos componentes individuales se hayan vuelto totalmente ineficaces en tal intervalo de tasa de aplicación 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 syngergistic 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.

Según COLBY, la acción esperada (aditiva) de los principios activos A) + B) empleando p + q ppm de principio activo es $E = X + Y - (X \cdot Y)/100$

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, aparte de la acción sinérgica concreta con respecto a la actividad fungicida, las composiciones según 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, incluyendo: emergencia, 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 según la invención presentan una acción sistémica, y se pueden emplear como fungicidas para el tratamiento de las hojas, del suelo y de las semillas.

Con las composiciones según la invención es posible inhibir o destruir los microorganismos fitopatógenos que aparecen en las plantas o 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 según la invención se pueden aplicar a los microorganismos fitopatógenos, a las plantas útiles, al emplazamiento de estas, al material de propagación de estas, mercancías de almacén, o materiales técnicos amenazados por microorganismos fitopatógenos.

Las composiciones según la invención se pueden aplicar antes o después de la infección de las plantas útiles, el material de propagación de estas, mercancías de almacén o materiales técnicos, por los microorganismos.

La cantidad de una composición según la invención que se debe aplicar dependerá de varios factores, tales como los compuestos empleados; el sujeto del tratamiento, tales como, por ejemplo, plantas, suelo o semillas; el tipo de tratamiento, tal como, por ejemplo, pulverización, espolvoreo o abono de las semillas; el objetivo del tratamiento, tal 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 10 a 1000 g de p.a./ha, p. ej. 50, 75, 100 ó 200 g de p.a./ha, típicamente asociado con 1 a 5000 g de p.a./ha, particularmente 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 según la invención dependen del tipo de efecto deseado, y típicamente varían de 20 a 4000 g de la composición total por hectárea.

Cuando las composiciones según la invención se emplean para tratar semillas, generalmente son suficientes tasas de 0,001 a 50 g de un compuesto de componente (A) por kg de semilla, preferentemente de 0,01 a 10 g por kg de semilla, y 0,001 a 50 g de un compuesto de componente (B) por kg de semilla, preferentemente de 0,01 a 10 g por kg de semilla.

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

Estas composiciones se pueden elaborar de forma convencional, p. ej., mezclando los principios activos con al menos un adyuvante de la formulación inerte apropiado (por ejemplo, diluyentes, disolventes, cargas y opcionalmente otros ingredientes de la formulación tales como tensioactivos, biocidas, anticongelantes, 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 similares), polvos y gránulos humectables, pueden contener tensioactivos, 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 alquilarilsulfonato, un ligninsulfonato, un alquilsulfonato graso, y alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

Las composiciones según la invención también pueden comprender otros plaguicidas, tales como, por ejemplo, fungicidas, insecticidas o herbicidas.

Una formulación de abono de semillas se aplica de una forma conocida per se a las semillas empleando las composiciones según 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 son conocidas 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.

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

Los métodos según la invención, también permiten un buen control de otros hongos dañinos encontrados en las plantas de soja. Las enfermedades fúngicas más importantes de la soja son Phakopsora pachyrhizi, Microsphaera diffusa, Cercospora kikuchi, Cercospora sojina, Septoria glycines y Colletotrichum truncatum, algunas de las cuales comprenden el denominado “complejo de enfermedad estacional tardía”, y además Rhizoctonia solani, Corynespora cassiicola, Sclerotinia sclerotiorum y Sclerosium rolfsii.

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

“Tolerante a glifosato” quiere decir que las plantas para uso en los métodos son resistentes a la aplicación de glifosato o tolerantes a glifosato. Las plantas tolerantes a glifosato se hacen tolerantes a glifosato mediante técnicas de cultivo selectivo convencionales o con un suceso transgénico que proporcione resistencia a glifosato. Algunos ejemplos de estas plantas transgénicas preferidas con eventos transgénicos que confieren resistencia a glifosato se describen en las patentes U.S. n°s 5.914.451, 5.866.775, 5.804.425, 5.776.760, 5.633.435, 5.627.061, 5.463.175, 5.312.910, 5.310.667, 5.188.642, 5.145.783, 4.971.908 y 4.940.835. También se contempla el uso de sucesos transgénicos “agrupados” en la planta.

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

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

Una “planta transgénica” se refiere a una planta que contiene material genético no encontrado (es decir, “exógeno”) en una planta natural de la misma especie, variedad, o variedad de 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 de etiquetado de la activación, una secuencia mutada, un suceso de recombinación homóloga, o una 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 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 progenitora. Como se describe previamente, una planta se refiere a una planta completa, incluyendo plántulas y 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 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

Polvos humectables	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%
(7-8 mol de óxido de etileno)		
Ácido silícico muy disperso	5%	10%
Caolín	62%	-

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.

Polvos para el tratamiento de semillas secas	a)	b)
Principio activo [A):B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
Aceite mineral ligero	5%	5%
Ácido silícico muy disperso	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.

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

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

Polvos espolvoreables	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 vehículos y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Estos polvos también se pueden emplear para abonos secos para semillas.

Gránulos extruidos	% p/p

Principio activo [A) : B) = 2:1]	15%
Lignosulfonato de sodio	2%
Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1%
Caolín	82%

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

Concentrado en suspensión

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

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 vegetal contra la infestación por microorganismos mediante pulverización, aplicación por vertido, o inmersión.

Concentrado fluible para el tratamiento de semillas

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

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 por microorganismos mediante pulverización, aplicación por vertido, o inmersión.

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1: Acción fungicida contra *Gaeumannomyces graminis* (pietín de los cereales):

Se mezclan directamente fragmentos miceliales del hongo procedentes del almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una disolución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24ºC, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 4 días. Los resultados se muestran en las Tablas B1:

Tablas B1: Acción fungicida contra *Gaeumannomyces graminis*:

Tabla B1.1:

Compuesto A-1.2	Fluopiram		
ppm	ppm	% de actividad	
0,5000		90	
0 2500		0	
	2,0000	0	
	1,0000	0	
	0,5000	0	
	0,2500	0	
	0,1250	0	acción esperada (Colby)
0,5000	2,0000	100	90
0,5000	1,0000	100	90
0,5000	0,5000	100	90
0,5000	0,1250	100	90
0,2500	0,5000	50	0
0,2500	0,2500	90	0

Tabla B1.2:

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

Ejemplo B2: Acción fungicida contra *Cercospora arachidicola* (syn. Mycosphaerella arachidis), mancha marrón de las hojas de cacahuete (maní):

Se mezclan directamente conidióforos del hongo procedentes del almacenamiento criogénico en un caldo nutriente (PDB, caldo de dextrosa de patata). Tras colocar una disolución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24ºC, y se evalúa la inhibición del crecimiento pasados 7 días. Los resultados se muestran en las Tablas B2:

Tablas B2: Acción fungicida contra *Cercospora arachidicola*:

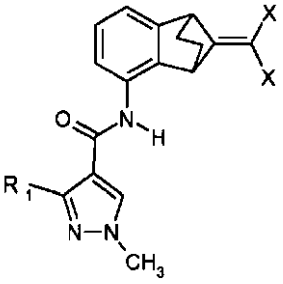
Tabla B2.1:

Compuesto A-1.2	Fluopiram		
ppm	ppm	% de actividad	
0,2500		50	
0,1250		20	
	0,2500	20	
	0,1250	20	
	0,0625	0	
	0,0313	0	acción esperada (Colby)
0,2500	0,2500	90	60
0,2500	0,1250	90	60
0,2500	0,0625	90	50
0,1250	0,2500	70	36
0,1250	0,1250	50	36
0,1250	0,0625	50	20
0,1250	0,0313	70	20

REIVINDICACIONES

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

(A) un compuesto de fórmula I



(I),

en la que R_1 es difluorometilo o trifluorometilo, y X es cloro, fluoro o bromo; y

(B) el compuesto fluopiram.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I), en la que R_1 es difluorometilo.

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

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

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

6. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (A) un compuesto seleccionado de la (9-diclorometiliden-benzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y de la (9-difluorometiliden-benzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) fluopiram.

7. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-diclorometiliden-benzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) fluopiram.

8. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (A) el compuesto (9-difluorometiliden-benzonorbornen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, y como componente (B) fluopiram.

9. Una composición según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de (A) 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 según la reivindicación 1.

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 según la reivindicación 1.

12. Un método según la reivindicación 11, en el que el fitopatógeno es Phakopsora pachyrhizi.