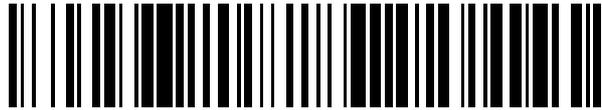


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 095**

51 Int. Cl.:

C07D 495/04 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11713786 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2558470**

54 Título: **Derivados de ditiinopiridazinona como fungicidas**

30 Prioridad:

16.04.2010 US 325056 P

14.04.2010 EP 10159897

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.10.2014

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 50

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

SEITZ, THOMAS;

WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE y

BENTING, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 504 095 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

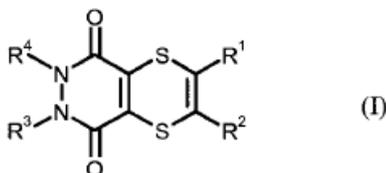
Derivados de ditiinopiridazindiona como fungicidas

La presente invención se refiere a nuevos derivados de ditiinopiridazindiona, a procedimientos para su preparación, a su uso para combatir microorganismos no deseados, especialmente hongos fitopatógenos, en fitoprotección, en el sector doméstico y de la higiene y en la protección de materiales, así como a productos fitosanitarios que contienen estos derivados de ditiinopiridazindiona.

Ya se conocen distintos derivados de ditiinopiridazindiona como fungicidas (véanse los documentos WO 95/29181, US 4.150.130), sin embargo ninguna diona.

Debido a que los requisitos ecológicos y económicos de los fungicidas modernos aumentan continuamente, por ejemplo, en lo que respecta al espectro de acción, toxicidad, selectividad, dosis, formación de residuos y procesabilidad favorable, y además, por ejemplo, pueden aparecer problemas con resistencias, existe el objetivo continuo de desarrollar nuevos fungicidas que satisfagan mejor al menos en sectores parciales los requisitos mencionados.

La presente invención se refiere ahora a nuevos derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula general (I)



en la que

R^1 y R^2 o representan simultáneamente ciano o representan conjuntamente el grupo $-C(=O)-N(R^5)-N(R^6)-C(=O)-$, por lo que los compuestos de fórmula (I) contienen un segundo anillo de piridazindiona,

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son iguales o distintos y representan hidrógeno, representan alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, $-OR^7$, $-COR^8$, representan alcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilamino C_1-C_4 , di-(alquil C_1-C_4)amino, fenilsulfonilamino, representan cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 , arilo o aril-(alquilo C_1-C_4) dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o $-COR^8$,

R^3 y R^4 representan además conjuntamente alquileno C_3-C_5 (alcanodiílo), alcoxialquileno C_3-C_6 o alquiltioalquileno C_3-C_6 ,

R^5 y R^6 representan además conjuntamente alquileno C_3-C_5 (alcanodiílo), alcoxialquileno C_3-C_6 o alquiltioalquileno C_3-C_6 ,

R^7 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alquil C_1-C_4 -carbonilo o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ,

R^8 representa hidroxilo, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 .

Los derivados de ditiinopiridazindiona de acuerdo con la invención de fórmula (I) son muy adecuados para combatir microorganismos no deseados, especialmente hongos fitopatógenos. Los compuestos de acuerdo con la invención previamente mencionados pueden usarse tanto en fitoprotección, en el sector doméstico y de la higiene como también en la protección de materiales.

Los derivados de ditiinopiridazindiona de acuerdo con la invención se definen en general por la fórmula (I). Derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) preferidos son aquellos en los que los restos tienen los siguientes significados. Estos significados preferidos son válidos de igual manera para los productos intermedios en la preparación de compuestos de fórmula (I).

R^1 y R^2 representan preferiblemente simultáneamente ciano.

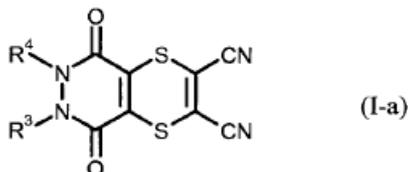
R^1 y R^2 representan además conjuntamente preferiblemente el grupo $-C(=O)-N(R^5)-N(R^6)-C(=O)-$.

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son preferiblemente iguales o distintos y representan preferiblemente hidrógeno, representan alquilo C_1-C_6 dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, bromo, $-OR^7$, $-COR^8$, representan alcoxi C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , haloalquiltio C_1-C_6 , alquil C_1-C_3 -amino, di-(alquil C_1-C_3)amino, fenilsulfonilamino, representan cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo, representan fenilo o fenil-(alquilo C_1-C_4) dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi, no representando R^3 y R^4 o R^5 y R^6 al mismo tiempo fenilo o fenil-(alquilo C_1-C_4).

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son con especial preferencia iguales o distintos y representan con especial preferencia

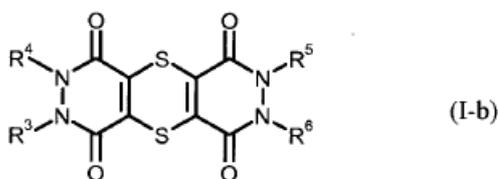
- 5 hidrógeno, representan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con flúor, cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi, metilcarbonilo, carboxilo, representan metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometoxi, triclorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, metilamino, dimetilamino, representan cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido una o varias veces con cloro, metilo o trifluorometilo, representan fenilo, bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo o 2-metil-2-fenetilo dado el caso sustituidos respectivamente una a tres veces con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi, no representando R³ y R⁴ o R⁵ y R⁶ al mismo tiempo fenilo, bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo.
- 10 R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son de manera muy especialmente preferida iguales o distintos y representan de manera muy especialmente preferida metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, representan metoxi, metiltio, trifluorometoxi, triclorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, representan ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso sustituidos respectivamente con cloro, metilo o trifluorometilo, representan fenilo o bencilo dado el caso sustituidos respectivamente una a tres veces con flúor, cloro, bromo, metoxi, no representando R³ y R⁴ o R⁵ y R⁶ al mismo tiempo fenilo o bencilo.
- 15 R³ y R⁴ representan además conjuntamente preferiblemente -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- o -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-.
- R⁵ y R⁶ representan además conjuntamente preferiblemente -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- o -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-.
- 20 R⁷ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo o representa fenilo dado el caso sustituido una o varias veces con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o trifluorometilo.
- R⁷ representa con especial preferencia hidrógeno, metilo, metilcarbonilo o representa fenilo.
- R⁸ representa preferiblemente hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi.
- R⁸ representa con especial preferencia hidroxilo o metoxi.

25 Una forma de realización de los derivados de ditiinopiridazindiona de acuerdo con la invención puede describirse por la fórmula (I-a):



en la que R³ y R⁴ tienen los significados especificados anteriormente.

30 Una forma de realización de los derivados de ditiinopiridazindiona de acuerdo con la invención puede describirse por la fórmula (I-b):



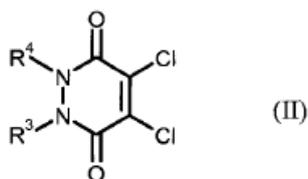
en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados especificados anteriormente.

En particular se remite a los compuestos mencionados en los ejemplos de preparación.

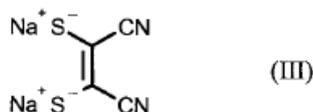
35 Los derivados de ditiinopiridazindiona que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden presentarse dado el caso como mezclas de distintas formas isoméricas posibles, especialmente de estereoisómeros como, por ejemplo, E y Z, treo y eritro, así como isómeros ópticos, pero dado el caso también de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como los Z, como también los isómeros treo y eritro, así como los ópticos, mezclas discrecionales de estos isómeros, así como las posibles formas tautómeras.

Los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I-a) pueden prepararse haciendo reaccionar

40 (a) derivados de piridazindiona de fórmula (II)



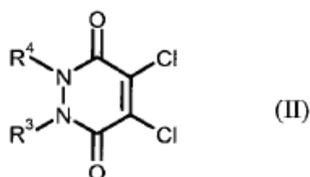
en la que R³ y R⁴ tienen los significados especificados anteriormente, con 1,2-dicianeten-1,2-bis(tiolato) de disodio de fórmula (III)



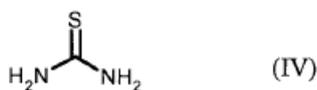
5 dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo, tetrahidrofurano, agua o mezclas de los mismos).

Los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I-b) pueden prepararse haciendo reaccionar

(b) derivados de piridazindiona de fórmula (II)



10 en la que R³ y R⁴ tienen los significados especificados anteriormente, con tiourea de fórmula (IV)



dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo, dimetilformamida).

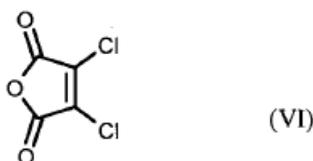
15 Los derivados de piridazindiona necesarios en la realización del procedimiento (a) y (b) de acuerdo con la invención como sustancias de partida se describen en general por la fórmula (II). En esta fórmula, R³ y R⁴ tienen los significados preferidos, especialmente preferidos o preferidos de manera muy especial anteriormente especificados.

Los derivados de piridazindiona de fórmula (II) son conocidos o pueden obtenerse de forma conocida. Pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar

(c) derivados de hidrazina de fórmula (V)



20 en la que R³ y R⁴ tienen los significados especificados anteriormente, con anhídrido de ácido dicloromaleico de fórmula (VI)



dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo, agua).

25 Se conoce el 1,2-dicianeten-1,2-bis(tiolato) de disodio de fórmula (III) necesario además como sustancia de partida en la realización del procedimiento (a) de acuerdo con la invención. También es posible usar el compuesto de

fórmula (III) en forma de una sal o hidrato (por ejemplo, en forma del dihidrato). El compuesto de fórmula (III) puede usarse en forma (E) o (Z).

5 Se conoce la tiourea necesaria además como sustancia de partida en la realización del procedimiento (b) de acuerdo con la invención. Alternativamente también pueden usarse otros agentes sulfurantes como sulfuro, por ejemplo, sulfuro de sodio, tiosulfato, por ejemplo, tiosulfato de sodio y sulfuro de hidrógeno.

10 Los derivados de hidrazina necesarios como sustancia de partida en la realización del procedimiento (c) de acuerdo con la invención se describen en general por la fórmula (V). En esta fórmula, R³ y R⁴ tienen los significados preferidos, especialmente preferidos o preferidos de manera muy especial anteriormente especificados. Los derivados de hidrazina de fórmula (V) son conocidos. También es posible usar derivados de hidrazina de fórmula (V) en forma de de una sal (por ejemplo, como clorhidrato o diclorhidrato).

15 Como diluyentes para la realización del procedimiento (a) de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano o tricloroetano; éteres como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil-t-butílico, éter metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; cetonas como acetona, butanona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona; nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida de ácido hexametilfosfórico; o sus mezclas con agua o agua pura. Preferiblemente se usan tetrahidrofurano o mezclas de tetrahidrofurano con agua.

20 Las temperaturas de reacción pueden variarse en un mayor intervalo en la realización del procedimiento (a) de acuerdo con la invención. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 200 °C, preferiblemente entre 20 °C y 80 °C.

25 En la realización del procedimiento (a) de acuerdo con la invención, a 1 mol de derivado de piridazindiona de fórmula (II) se añaden 0,8 a 2 moles, preferiblemente 1 a 1,5 moles, de (Z)-1,2-dicianeten-1,2-bis(tiolato) de disodio de fórmula (III).

30 Como diluyentes para la realización del procedimiento (b) de acuerdo con la invención son adecuados agua, dimetilsulfóxido, sulfolano, alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, *tert*-butanol, ciclopentanol, ciclohexanol, etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, ésteres como éster metílico de ácido acético, éster etílico de ácido acético, amidas como formamida, N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, éteres como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, cetonas como acetona, metil-etilcetona, metil-isobutilcetona, pinacolona, o mezclas de estos diluyentes.

35 Las temperaturas de reacción pueden variarse en un mayor intervalo en la realización del procedimiento (b) de acuerdo con la invención. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 200 °C, preferiblemente entre 20 °C y 150 °C.

En la realización del procedimiento (b) de acuerdo con la invención, a 1 mol de derivado de piridazindiona de fórmula (II) se añaden 0,4 a 1 moles, preferiblemente 0,5 a 0,7 moles, de tiourea de fórmula (IV).

40 Como diluyentes para la realización del procedimiento (c) de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes, así como agua. A éstos pertenecen preferiblemente alcoholes como, por ejemplo, etanol y metoxietanol; cetonas como, por ejemplo, 2-butanona; nitrilos como, por ejemplo, acetonitrilo; ésteres como, por ejemplo, acetato de etilo; éteres como, por ejemplo, dioxano; hidrocarburos aromáticos como, por ejemplo, benceno y tolueno; o amidas como, por ejemplo, dimetilformamida.

45 Las temperaturas de reacción pueden variarse en un mayor intervalo en la realización del procedimiento (c) de acuerdo con la invención. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 200 °C, preferiblemente entre 20 °C y 150 °C.

En la realización del procedimiento (c) de acuerdo con la invención, a 1 mol de derivados de hidrazina de fórmula (V) se añaden 0,8 a 2 moles, preferiblemente 1 a 1,5 moles, de tiourea de fórmula (IV) o de otro agente sulfurante (véase anteriormente).

50 La presente invención se refiere además a un producto fitosanitario para combatir hongos no deseados que comprende por lo menos uno de los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I). Preferiblemente se trata de agentes fungicidas que contienen coadyuvantes, disolventes, soportes, sustancias tensioactivas o diluyentes que pueden usarse agrícolamente.

55 Además, la invención se refiere a un procedimiento para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque se aplican derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la invención sobre los hongos fitopatógenos y/o su hábitat.

Según la invención, soporte significa una sustancia natural o sintética, orgánica o inorgánica, con la que los principios activos están mezclados o unidos para una mejor aplicabilidad, sobre todos para aplicarlos sobre plantas o partes vegetales o semilla. El soporte, que puede ser sólido o líquido, es en general inerte y podrá usarse en la agricultura.

- 5 Como soportes sólidos o líquidos se consideran: por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales como caolines, tierras arcillosas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, especialmente butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales, así como derivados de los mismos. También pueden usarse mezclas de tales soportes. Como soportes sólidos para
10 gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.

- Como diluyentes o vehículos gaseosos licuados se consideran aquellos líquidos que a temperatura normal y bajo presión normal son gaseosos, por ejemplo, propulsores de aerosol como hidrocarburos halogenados, así como
15 butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, en polvo, granulados o con forma de látex, como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

- 20 En caso de uso de agua como sustancia de relleno también pueden usarse, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobenzenos, cloroetilenos o diclorometano, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona,
25 metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

- Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otros constituyentes como, por ejemplo, sustancias tensioactivas. Como sustancias tensioactivas se consideran agentes emulsionantes y/o espumantes, dispersantes o humectantes con propiedades iónicas o no iónicas o mezclas de estas sustancias tensioactivas. Ejemplos de éstas son sales de ácido poliacrílico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido
30 naftalensulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, fenoles sustituidos (preferiblemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres del ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (preferiblemente alquiltauratos), ésteres del ácido fosfórico de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de los compuestos que contiene sulfatos, sulfonatos
35 y fosfatos, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, hidrolizados de proteínas, lejías residuales de sulfito con lignina y metilcelulosa. La presencia de una sustancia tensioactiva es necesaria cuando uno de los principios activos y/o uno de los soportes inertes no es soluble en agua y cuando tiene lugar la aplicación en agua. La proporción de sustancias tensioactivas está entre el 5 y el 40 por ciento en peso del agente de acuerdo con la invención.

- 40 Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y oligoelementos como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

- Dado el caso también pueden estar contenidos otros componentes adicionales, por ejemplo, coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, sustancias tixotrópicas, promotores de la penetración, estabilizadores,
45 secuestrantes, formadores de complejos. En general, los principios activos pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido que se use habitualmente para fines de formulación.

En general, las formulaciones contienen entre el 0,05 y el 99 % en peso, el 0,01 y el 98 % en peso, preferiblemente entre el 0,1 y el 95 % en peso, con especial preferencia entre el 0,5 y el 90 % de principio activo, de manera muy especialmente preferida entre el 10 y el 70 por ciento en peso.

- 50 Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención pueden usarse como tales o, en función de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicaciones preparadas a partir de éstas como aerosoles, suspensiones de cápsulas, concentrados para niebla fría, concentrados para niebla caliente, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados fluidos para el tratamiento de semilla, disoluciones listas para usar, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones aceite en
55 agua, emulsiones agua en aceite, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, concentrados fluidos miscibles en aceite, líquidos miscibles en aceite, espumas, pastas, semillas recubiertas de pesticidas, concentrados para suspensión, concentrados para suspensión-emulsión, concentrados solubles, suspensiones, polvos para rociar, polvos solubles, agentes para espolvorear y gránulos, gránulos o comprimidos solubles en agua,

polvos solubles en agua para el tratamiento de semillas, polvos humectables, sustancias naturales y sintéticas impregnadas en principios activos, así como encapsulaciones muy finas en sustancias poliméricas y en masas de revestimiento para semillas, así como formulaciones para niebla fría y niebla caliente de ULV.

5 Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de una manera conocida en sí, por ejemplo, mediante mezcla de los principios activos con al menos una sustancia de relleno, disolvente o diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o agente de fijación, humectante, repelente de agua habitual, dado el caso, desecantes y estabilizadores de UV y, dado el caso, colorantes y pigmentos, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, gibberelinas, así como otros coadyuvantes de procesamiento.

10 Los agentes de acuerdo con la invención no sólo comprenden formulaciones que ya están listas para uso y pueden aplicarse con un aparato adecuado a la planta o la semilla, sino concentrados comerciales que deben diluirse con agua antes de usarse.

15 Los principios activos de acuerdo con la invención pueden presentarse como tales o en sus formulaciones (habituales en el comercio), así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezcladas con otros principios activos (conocidos) como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, fertilizantes, protectores o semioquímicos.

20 El tratamiento de las plantas y las partes vegetales de acuerdo con la invención con los principios activos o agentes tiene lugar directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o local de almacenamiento de acuerdo con los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, rociado, pulverización, aspersión, gasificación, atomizado, nebulizado, espolvoreado, espumado, recubrimiento, extensión, riego (empapar), riego por goteo, y, en el caso del material de multiplicación, especialmente de semillas, además mediante desinfección en seco, desinfección en húmedo, desinfección en lodos, incrustación, envoltura en una o varias capas, etc. Además, es posible aplicar los principios activos según el procedimiento a volumen ultrabajo o inyectar la preparación de principio activo o el propio principio activo en el suelo.

25 La invención comprende además un procedimiento para el tratamiento de semilla.

La invención se refiere además a semillas que se trataron de acuerdo con uno de los procedimientos descritos en el párrafo anterior. Las semillas de acuerdo con la invención se usan en los procedimientos para proteger la semilla de hongos no deseados. En éstos se usa una semilla tratada con por lo menos un principio activo de acuerdo con la invención.

30 Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención también son adecuados para el tratamiento de semillas. Una gran parte del daño provocado por organismos nocivos en las plantas de cultivo se produce por la infestación de las semillas durante el almacenamiento o después de la siembra, así como durante y después de la germinación de la planta. Esta fase es especialmente crítica ya que las raíces y retoños de la planta en crecimiento son especialmente sensibles y ya un pequeño daño puede conducir a la muerte de la planta. Por tanto, existe un gran interés en proteger las semillas y la planta que va a germinar mediante el uso de agentes adecuados.

35 Desde hace tiempo se conoce la lucha contra los hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de las semillas de las plantas y es objeto de mejoras continuas. No obstante, en el tratamiento de las semillas resulta una serie de problemas que no siempre pueden resolverse de manera satisfactoria. Así, se desea desarrollar un procedimiento para proteger la semilla y la planta que va a germinar que haga innecesario la aplicación adicional de productos fitosanitarios después de la siembra o después del despunte de las plantas o por lo menos la reduzca claramente. Además, se desea optimizar la cantidad de principio activo usado para proteger lo mejor posible la semilla y la planta que va a germinar de la infestación por hongos fitopatógenos, pero sin dañar la propia planta mediante el principio activo usado. Los procedimientos para el tratamiento de semillas también deberían incluir especialmente las propiedades fungicidas intrínsecas de plantas transgénicas para conseguir una protección óptima de la semilla y de la planta que va a germinar con un gasto mínimo de productos fitosanitarios.

40 Por tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para proteger la semilla y las plantas que van a germinar de la infestación por hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de la semilla con un agente de acuerdo con la invención. La invención también se refiere al uso de los agentes de acuerdo con la invención para el tratamiento de semillas para proteger la semilla y las plantas que van a germinar de hongos fitopatógenos. Además, la invención se refiere a semillas que para protegerlas de hongos fitopatógenos se trataron con un agente de acuerdo con la invención.

45 La lucha contra hongos fitopatógenos que dañan las plantas después del despunte se realiza en primer lugar mediante el tratamiento del suelo y las partes vegetales aéreas con productos fitosanitarios. Debido a las dudas respecto a una posible influencia de los productos fitosanitarios en el medio ambiente y la salud de los seres humanos y animales, se están haciendo esfuerzos para reducir la cantidad de principios activos aplicados.

55 Una de las ventajas de la presente invención es que, debido a las propiedades sistémicas especiales de los principios activos o agentes de acuerdo con la invención, el tratamiento de la semilla con estos principios activos o agentes no sólo protege la propia semilla de hongos fitopatógenos, sino también las plantas resultantes de las mismas después del

despunte. De esta manera, el tratamiento inmediato del cultivo puede suprimirse en el momento de la siembra o poco después.

5 Igualmente, también se considera ventajoso que los principios activos o agentes de acuerdo con la invención también puedan usarse especialmente en semillas transgénicas, pudiendo expresar la planta que crece de esta semilla una proteína que actúa contra organismos nocivos. Mediante el tratamiento de tal semilla con los principios activos o agentes de acuerdo con la invención ya pueden combatirse determinados organismos patógenos mediante la expresión, por ejemplo, de la proteína insecticida. A este respecto, de manera sorprendente se observa otro efecto sinérgico que aumenta adicionalmente la efectividad para proteger de la infestación por organismos patógenos.

10 Los agentes de acuerdo con la invención son adecuados para la protección de semilla de cualquier especie de plantas que se utilice en la agricultura, en el invernadero, en silvicultura o en jardinería y viticultura. A este respecto se trata especialmente de semilla de cereales (como trigo, cebada, centeno, triticale, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, judía, café, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuete, colza, amapola, aceituna, coco, cacao, caña de azúcar, tabaco, hortalizas (como tomate, pepino, cebollas y lechuga), césped y plantas ornamentales (véase también más adelante). Tiene especial importancia el tratamiento de la semilla de cereales
15 (como trigo, cebada, centeno, triticale y avena), maíz y arroz.

Como también se describe más adelante, el tratamiento de semilla transgénica con los principios activos o agentes de acuerdo con la invención tiene mucha importancia. Esto se refiere a la semilla de plantas que contienen al menos un gen heterólogo que permite la expresión de un polipéptido o proteína con propiedades insecticidas. El gen heterólogo en la semilla transgénica puede proceder, por ejemplo, de microorganismos de las especies *Bacillus*, *Rhizobium*,
20 *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. Este gen heterólogo procede preferiblemente de *Bacillus sp.*, poseyendo el producto génico una acción contra el piral del maíz (barrenador europeo del maíz) y/o gusano de la raíz del maíz del oeste. El gen heterólogo procede preferiblemente de *Bacillus thuringiensis*.

En el marco de la presente invención, el agente de acuerdo con la invención se aplica solo o en una formulación adecuada sobre la semilla. Preferiblemente, la semilla se trata en un estado en el que sea tan estable que no pueda
25 aparecer ningún daño durante el tratamiento. En general, el tratamiento de la semilla puede realizarse en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Normalmente se usa semilla que se separó de la planta y se liberó de mazorcas, cáscaras, tallos, envoltura, lana o pulpa. Así puede usarse, por ejemplo, semilla que se cosechó, se limpió y se secó hasta un contenido de humedad inferior al 15 % en peso. Alternativamente también puede usarse semilla que, después de secarse, se trató, por ejemplo, con agua y luego se secó de nuevo.

30 En general, en el tratamiento de la semilla debe tenerse en cuenta que la cantidad del agente de acuerdo con la invención y/u otros aditivos aplicados sobre la semilla se elija de tal manera que no se influya la germinación de la semilla o no se dañe la planta resultante de la misma. Esto debe tenerse en cuenta sobre todo en principios activos que puedan mostrar efectos fitotóxicos a determinadas dosis.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden aplicarse inmediatamente, es decir, sin contener otros componentes y sin tener que estar diluidos. Generalmente se prefiere aplicar los agentes sobre la semilla en forma de una formulación adecuada. El experto conoce formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de semillas y se describen,
35 por ejemplo, en los siguientes documentos: documentos US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Los principios activos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden convertirse en las formulaciones de desinfectante habituales como disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, compuestos acuosos u otras
40 masas de revestimiento para semilla, así como formulaciones de ULV.

Estas formulaciones se preparan de manera conocida mezclando los principios activos con aditivos habituales como, por ejemplo, diluyentes habituales como disolventes o diluyentes, colorantes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también agua.

45 Como colorantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran todos los colorantes habituales para tales fines. A este respecto pueden usarse tanto pigmentos poco solubles en agua como también colorantes solubles en agua. Como ejemplos son de mencionar los colorantes conocidos bajo las designaciones rodamina B, C.I. Pigment Red 112 y C.I. Solvent Red 1.

Como humectantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran todas las sustancias que promueven la humectación habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferiblemente pueden usarse alquilnaftalensulfonatos como diisopropil o diisobutilnaftalen-sulfonatos.

Como dispersantes y/o emulsionantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferiblemente pueden usarse dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Como dispersantes no iónicos adecuados son de mencionar especialmente polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, alquilfenolpoliglicoléteres, así como
55

triestirilfenolpoliglicoléteres y sus derivados fosfatados o sulfatados. Dispersantes aniónicos adecuados son especialmente sulfonatos de lignina, sales de ácido poliacrílico y condensados de arilsulfonato-formaldehído.

5 Como antiespumantes, en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden estar contenidas todas las sustancias antiespumantes habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferiblemente pueden usarse antiespumantes de silicona y estearato de magnesio.

Como conservantes, en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden estar presentes todas las sustancias que pueden usarse para tales fines en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo son de mencionar diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico.

10 Como espesantes secundarios que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran todas las sustancias que pueden usarse para tales fines en agentes agroquímicos. Preferiblemente se consideran derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, xantana, arcillas modificadas y ácido silícico altamente disperso.

15 Como adhesivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran todos los aglutinantes habituales que pueden usarse en desinfectantes. Preferiblemente son de mencionar polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y tilosa.

Como gibberelinas que pueden estar contenidas en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se consideran preferiblemente las gibberelinas A1, A3 (=ácido gibberélico), A4 y A7, con especial preferencia se usa el ácido gibberélico. Las gibberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", tomo 2, Springer Verlag, 1970, pág. 401-412).

20 Las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden usarse o directamente o después de la dilución previa con agua para el tratamiento de semilla del tipo más variado, también de semillas de plantas transgénicas. A este respecto también pueden producirse efectos sinérgicos adicionales en interacción con las sustancias formadas mediante la expresión.

25 Para el tratamiento de semilla con las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención o las preparaciones preparadas a partir de éstas mediante adición de agua se consideran todos los aparatos de mezcla que pueden usarse normalmente para la desinfección. En particular, en el caso de la desinfección de procede de forma que la semilla se introduce en una mezcladora, se añade la cantidad respectivamente deseada de formulaciones de desinfectante bien como tales o bien después de la dilución previa con agua y se mezclan hasta la distribución uniforme de la formulación sobre la semilla. Dado el caso le sigue un proceso de secado.

30 Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención presentan una fuerte acción fungicida y pueden usarse en fitoprotección y en protección de materiales para combatir hongos no deseados.

Los derivados de ditiinopiridazindiona de acuerdo con la invención pueden usarse en fitoprotección para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

35 Los agentes fungicidas de acuerdo con la invención pueden usarse de forma curativa o protectora para combatir hongos fitopatógenos. Por tanto, la invención también se refiere a procedimientos curativos y protectores para combatir hongos fitopatógenos mediante el uso de los principios activos o agentes de acuerdo con la invención, que se aplican a las semillas, las plantas o partes vegetales, los frutos o la tierra en la que crecen las plantas.

40 Los agentes de acuerdo con la invención para combatir hongos fitopatógenos en fitoprotección comprenden una cantidad eficaz, pero no fitotóxica, de los principios activos de acuerdo con la invención. "Cantidad eficaz, pero no fitotóxica" significa una cantidad del agente de acuerdo con la invención que es suficiente para controlar suficientemente o eliminar completamente la enfermedad fúngica de la planta y que al mismo tiempo no trae consigo ningún síntoma considerable de fitotoxicidad. Esta dosis puede variarse en general en un intervalo mayor. Depende de varios factores, por ejemplo, del hongo que va a combatirse, de la planta, las relaciones climáticas y las sustancias contenidas de los agentes de acuerdo con la invención.

45 La buena tolerancia por parte de las plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades de las plantas permite un tratamiento de partes vegetales aéreas, de plantones y semillas, y del suelo.

50 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes vegetales. A este respecto, por plantas se entiende todas las plantas y poblaciones vegetales, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas plantas de cultivo de procedencia natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y genéticos o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades vegetales que pueden protegerse o pueden no protegerse por los derechos de protección de especies. Por partes vegetales deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, como brote, hoja, flor y raíz, enumerándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces,

55

tubérculos y rizomas. A las partes vegetales también pertenece la cosecha, así como el material de multiplicación vegetativo y generativo, por ejemplo acodos, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

5 Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados en el caso de buena tolerancia por parte de las plantas, toxicidad favorable en animales de sangre caliente y buena tolerancia por parte del medio ambiente para proteger plantas y órganos de plantas, para incrementar los rendimientos de las cosechas, mejora de la calidad del material recolectado. Pueden usarse preferentemente como productos fitosanitarios. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estadios de desarrollo o estadios de desarrollo individuales.

10 Como plantas que pueden tratarse de acuerdo con la invención son de mencionar las siguientes: algodón, lino, vid, fruta, hortalizas como *Rosaceae sp.* (por ejemplo, frutos de pepita como manzana y pera, pero también frutos de hueso como albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y frutos de baya como fresas), *Ribesioideae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (por ejemplo, plátanos y plantaciones bananeras), *Rubiaceae sp.* (por ejemplo, café), *Theaceae sp.*, *Sterculiaceae sp.*, *Rutaceae sp.* (por ejemplo, limones, naranjas y pomelo); *Solanaceae sp.* (por ejemplo, tomates), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (por ejemplo, lechuga), *Umbelliferae sp.*, *Cruciferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.* (por ejemplo, pepino), *Alliaceae sp.* (por ejemplo, puerro, cebolla), *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, guisantes); plantas útiles principales como *Gramineae sp.* (por ejemplo, maíz, césped, cereales como trigo, centeno, arroz, cebada, avena, mijo y tritical), *Poaceae sp.* (por ejemplo, caña de azúcar), *Asteraceae sp.* (por ejemplo, girasol), *Brassicaceae sp.* (por ejemplo, repollo, lombarda, brócoli, coliflor, col de bruselas, col china, colinabo, rabanito, así como colza, mostaza, rábano picante y berro), *Fabaceae sp.* (por ejemplo, judía, cacahuetes), *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, soja), *Solanaceae sp.* (por ejemplo, patatas), *Chenopodiaceae sp.* (por ejemplo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, acelgas, remolacha); plantas útiles y plantas ornamentales en el jardín y bosque, así como respectivamente especies genéticamente modificadas de estas plantas.

25 Como ya se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies vegetales y variedades vegetales de procedencia silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruce o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas y variedades vegetales transgénicas, que se obtuvieron mediante procedimientos genéticos, dado el caso junto con procedimientos convencionales (organismos genéticamente modificados), y sus partes. Los términos "partes" o "partes de las plantas" o "partes vegetales" se explicaron anteriormente. Según la invención se tratan con especial preferencia plantas de las variedades vegetales respectivamente habituales en el comercio o que se encuentran en uso. Por variedades vegetales se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos") que se han cultivado tanto por cultivo convencional, como mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, razas, biotipos y genotipos.

35 El procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención también puede usarse para el tratamiento de organismos genéticamente modificados (OGM), por ejemplo, plantas o semillas. Las plantas genéticamente modificadas (o plantas transgénicas) son plantas en las que un gen heterólogo se ha integrado establemente en el genoma. El término "gen heterólogo" significa esencialmente un gen que se proporciona o se ensambla fuera de la planta y que durante la introducción en el genoma del núcleo celular el genoma de los cloroplastos o el genoma de las mitocondrias de la planta transformada confiere nuevas propiedades agronómicas mejoradas u otras propiedades dado que expresa una proteína o polipéptido interesante o que regula por disminución o desactiva otro gen que se encuentra en la planta u otros genes que se encuentran en la planta (por ejemplo, mediante tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo que se encuentra en el genoma también se llama transgén. Un transgén que se define por su presencia específica en el genoma de la planta se llama variedad de transformación o transgénica.

50 En función de las especies vegetales o variedades vegetales, su hábitat y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodos de vegetación, alimentación), el tratamiento de acuerdo con la invención también puede conducir a efectos sobreañadidos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, son posibles los siguientes efectos que superan los efectos que realmente se esperan: dosis reducida y/o espectro de acción ampliado y/o elevada eficacia de los principios activos y composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de las plantas, elevada tolerancia a altas o bajas temperaturas, elevada tolerancia a la sequía o al contenido de agua o de sales del suelo, elevada capacidad de florecimiento, recolección facilitada, aceleración de la maduración, mayores cosechas, frutos más grandes, mayor altura de las plantas, color verde más intenso de la hoja, florecimiento temprano, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor concentración de azúcar en los frutos, mayor estabilidad durante el almacenamiento y/o procesabilidad de los productos recolectados.

60 En ciertas dosis, las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención también pueden ejercer una acción vigorizante sobre las plantas. Por tanto, son adecuadas para la movilización del sistema inmunitario de las plantas contra el ataque por hongos fitopatógenos y/o microorganismos y/o virus no deseados. Dado el caso, esto puede ser uno de los motivos para la elevada eficacia de las combinaciones de acuerdo con la invención, por ejemplo, contra hongos. Sustancias vigorizantes de las plantas (inductoras de resistencia) también deberá significar en el presente contexto aquellas sustancias o combinaciones de sustancias que pueden estimular el sistema

5 inmunitario de las plantas de forma que las plantas tratadas, si se inoculan a continuación con hongos fitopatógenos no deseados, presenten un grado de resistencia considerable a estos hongos fitopatógenos no deseados. Por tanto, las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse para proteger plantas del ataque por los patógenos mencionados dentro de un cierto espacio de tiempo después del tratamiento. El espacio de tiempo durante el cual se logra una acción protectora se prolonga en general de 1 a 10 días, preferiblemente 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los principios activos.

A las plantas y las variedades vegetales que se tratan preferiblemente de acuerdo con la invención pertenecen todas las plantas que disponen de genotipo ya que estas plantas son especialmente ventajosas para conferir características útiles (independientemente de si éste se logró mediante cultivo y/o biotecnología).

10 Las plantas y las variedades vegetales que también se tratan preferiblemente de acuerdo con la invención son resistentes a uno o varios factores de estrés biótico, es decir, estas plantas presentan una defensa mejorada contra organismos plagas animales y microbianas como nematodos, insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias, virus y/o viroides.

15 Las plantas y las variedades vegetales que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son aquellas plantas que son resistentes a uno o varios factores de estrés abiótico. A las condiciones de estrés abiótico pueden pertenecer, por ejemplo, la sequía, condiciones de frío y calor, estrés osmótico, humedad estancada, elevado contenido de sales en el suelo, elevada exposición a minerales, condiciones del ozono, condiciones de luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes de nitrógeno, disponibilidad limitada de nutrientes de fósforo o evitar sombras.

20 Las plantas y las variedades vegetales que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son aquellas plantas que se caracterizan por elevadas propiedades de cosecha. Una elevada cosecha puede basarse en estas plantas, por ejemplo, en una fisiología vegetal mejorada, crecimiento de las plantas mejorado y desarrollo vegetal mejorado como eficiencia del uso del agua, eficiencia de retención del agua, uso mejorado del nitrógeno, elevada asimilación del carbono, fotosíntesis mejorada, capacidad germinativa reforzada y maduración acelerada. Además, la cosecha puede influirse mediante una arquitectura vegetal mejorada (bajo condiciones de estrés y sin estrés) incluyendo floración temprana, control de la floración para la producción de semilla híbrida, vigor de las plantas en germinación, tamaño de la planta, número y distancia de entrenudos, crecimiento de la raíz, tamaño de las semillas, tamaño de los frutos, tamaño de las vainas, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, masa de la semilla, refuerzo del relleno de la semilla, caída reducida de semillas, reducción del espacio de vainas, así como estabilidad. A otras características de la cosecha pertenecen la composición de la semilla como el contenido de hidratos de carbono, el contenido de proteínas, el contenido de aceite y la composición del aceite, el valor nutritivo, la disminución de los compuestos con bajo valor nutritivo, la procesabilidad mejorada y la estabilidad durante el almacenamiento mejorada.

35 Las plantas que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas híbridas que ya expresan las propiedades de heterosis o del efecto híbrido, lo que en general conduce a una mayor cosecha, mayor vigor, mejor salud y mejor resistencia a factores de estrés bióticos y abióticos. Tales plantas se producen normalmente cruzando una línea parental de polen estéril de procreación consanguínea (el componente de cruce hembra) con otra línea parental de polen fértil de procreación consanguínea (el componente de cruce macho). La semilla híbrida se recolecta normalmente de las plantas de polen estéril y se venden a multiplicadores. Las plantas de polen estéril pueden producirse algunas veces (por ejemplo, en el maíz) mediante descope (es decir, eliminación mecánica de los órganos sexuales masculinos o de las flores masculinas); sin embargo, es más habitual que la esterilidad del polen se base en determinantes genéticos en el genoma vegetal. En este caso, especialmente cuando en el caso del producto deseado se trate de las semillas ya que se recolectarán de las plantas híbridas, normalmente es favorable garantizar que se restaura completamente la fertilidad del polen en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad del polen. Esto puede conseguirse garantizando que los componentes de cruce macho posean genes restauradores de la fertilidad correspondientes que puedan restaurar la fertilidad del polen en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos que son responsables de la esterilidad del polen. Los determinantes genéticos para la esterilidad del polen pueden estar localizados en el citoplasma. Ejemplos de esterilidad del citoplasmática polen (ECP) se describieron, por ejemplo, para especies *Brassica*. Sin embargo, los determinantes genéticos para la esterilidad del polen también pueden estar localizados en el genoma del núcleo celular. Las plantas de polen estéril también pueden obtenerse con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética. Un agente especialmente favorable para producir plantas de polen estéril se describe en el documento WO 89/10396 expresándose selectivamente en los estambres, por ejemplo, una ribonucleasa como una barnasa en las células del tapete. Entonces, la fertilidad puede restaurarse en las células del tapete mediante la expresión de un inhibidor de ribonucleasa como Barstar.

55 Las plantas o las variedades vegetales (que se obtienen con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas tolerantes a herbicidas, es decir, plantas que se han vuelto tolerantes a uno o varios herbicidas fijados. Tales plantas pueden obtenerse o mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere una tolerancia a herbicidas tal.

60

Las plantas tolerantes a herbicidas son, por ejemplo, plantas tolerantes a glifosato, es decir, plantas que se han vuelto tolerantes al herbicida glifosato o a sus sales. Entonces pueden obtenerse, por ejemplo, plantas tolerantes a glifosato mediante transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfosintasa (EPSPS). Ejemplos de tales genes de EPSPS son el gen AroA (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium*, el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.*, los genes que codifican una EPSPS de la petunia, una EPSPS del tomate o una EPSPS de *Eleusine*. También puede tratarse de una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse expresando un gen que codifica una enzima glifosato oxidoreductasa. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse expresando un gen que codifica una enzima glifosato-acetiltransferasa. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse seleccionando plantas que contienen mutaciones de procedencia natural de los genes anteriormente mencionados.

Otras plantas resistentes a herbicidas son, por ejemplo, plantas, que se han vuelto tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima glutaminsintasa como bialafos, fosfotricina o glufosinato. Tales plantas pueden obtenerse expresando una enzima que desintoxica al herbicida o a un mutante de la enzima glutaminsintasa que es resistente a la inhibición. Una enzima desintoxicante eficaz tal es, por ejemplo, una enzima que codifica una fosfotricina-acetiltransferasa (como, por ejemplo, la proteína bar o pat de las especies *Streptomyces*). Se describen plantas que expresan una fosfotricina-acetiltransferasa exógena.

Otras plantas tolerantes a herbicidas también son plantas que se han vuelto tolerantes a los herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa (HPPD). En el caso de las hidroxifenilpiruvato-dioxigenasas se trata de enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se convierte en homogentisato. Las plantas que son tolerantes a inhibidores de HPPD pueden transformarse con un gen que codifica una enzima HPPD resistente de procedencia natural o un gen que codifica una enzima HPPD mutada. Una tolerancia a inhibidores de HPPD también puede lograrse transformando plantas con genes que codifican ciertas enzimas que hacen posible la formación de homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima HPPD nativa por el inhibidor de HPPD. La tolerancia de las plantas a inhibidores de HPPD también puede mejorarse transformando plantas adicionalmente a un gen que codifica una enzima tolerante a HPPD con un gen que codifica una enzima pfenato-deshidrogenasa.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han vuelto tolerantes a inhibidores de acetolactato-sintasa (ALS). A los inhibidores de ALS conocidos pertenecen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidinas, pirimidiniloxi(tio)benzoatos y/o herbicidas de sulfonilaminocarboniltriazolinona. Se sabe que distintas mutaciones en la enzima ALS (conocida también como acetohidroxiácido-sintasa, AHAS) confieren una tolerancia a diferentes herbicidas o grupos de herbicidas. La preparación de las plantas tolerantes a sulfonilurea y las plantas tolerantes a imidazolinona se describe en la publicación internacional WO 1996/033270. Otras plantas tolerantes a sulfonilurea e imidazolinona también se describen en, por ejemplo, el documento WO 2007/024782.

Otras plantas que son tolerantes a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse mediante mutagénesis inducida, selección en cultivos celulares en presencia del herbicida o mediante cultivo de mutaciones.

Las plantas o las variedades vegetales (que se obtuvieron de acuerdo con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir, plantas que se hicieron resistentes al ataque con ciertos insectos diana. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia a insectos tal.

El término "planta transgénica resistente a insectos" comprende en el presente contexto cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia codificante que codifica lo siguiente:

1) una proteína cristalina insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una parte insecticida de la misma como las proteínas cristalinas insecticidas que fueron reunidas en línea en

http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, o partes insecticidas de las mismas, por ejemplo, proteínas de las clases de proteína Cry Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae o Cry3Bb o partes insecticidas de las mismas; o

2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma que actúa de forma insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina como *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma como la toxina binaria que está constituida por las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o

3) una proteína híbrida insecticida que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis* como, por ejemplo, un híbrido de las proteínas de 1) arriba o un híbrido de las proteínas de 2) arriba, por ejemplo, la proteína Cry 1A.105 que se produce a partir de la variedad de maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o

4) una proteína de acuerdo con uno de los puntos 1) a 3) arriba, en la que algunos aminoácidos, especialmente 1 a 10, fueron sustituidos por otro aminoácido para lograr una mayor eficacia insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de las especies de insectos diana correspondientes y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o transformación como la proteína Cry3Bb1 en variedades de maíz MON863 o MON88017, o la proteína Cry3A en la variedad de maíz MIR604;

5) una proteína secretada insecticida de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* o una parte insecticida de la misma como las proteínas tóxicas para los insectos que actúan vegetativamente (proteínas insecticidas vegetativas, VIP) que se mencionan en: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo, proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o

6) una proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* que actúa de forma insecticida en presencia de una segunda proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *B. cereus* como la toxina binaria que está constituida por las proteínas VIP1a y VIP2A;

7) una proteína híbrida insecticida que comprende partes de diferentes proteínas secretadas de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* como un híbrido de las proteínas de 1) o un híbrido de las proteínas de 2) arriba; o

8) una proteína de acuerdo con uno de los puntos 1) a 3) arriba en la que algunos aminoácidos, especialmente 1 a 10, fueron sustituidos por otro aminoácido para lograr una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de las especies de insectos diana correspondientes y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o transformación (conservándose la codificación de una proteína insecticida) como la proteína VIP3Aa en la variedad de algodón COT102.

Naturalmente, a las plantas transgénicas resistentes a insectos en el presente contexto también pertenecen aquellas plantas que comprenden una combinación de genes que codifican la proteína de una de las clases 1 a 8 anteriormente mencionadas. En una forma de realización, una planta resistente a insectos contiene más de un transgén que codifica una proteína de acuerdo con una de las 1 a 8 anteriormente mencionadas para ampliar el espectro de las especies de insectos diana correspondientes o para retrasar el desarrollo de una resistencia de los insectos a las plantas usando distintas proteínas que son insecticidas para la misma especie de insectos diana, sin embargo presentan una forma de acción diferente como la unión a diferentes sitios de unión a receptor en el insecto.

Las plantas o las variedades vegetales (que se obtuvieron de acuerdo con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son tolerantes a factores de estrés abióticos. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia al estrés tal. A las plantas especialmente útiles con tolerancia al estrés pertenecen las siguientes:

a. plantas que contienen un transgén que puede reducir la expresión y/o la actividad del gen de poli(ADP-ribosa)polimerasa (PARP) en las células vegetales o plantas.

b. plantas que contienen un transgén que potencia la tolerancia al estrés que puede reducir la expresión y/o la actividad de los genes que codifican PARG de las plantas o células vegetales;

c. plantas que contienen un transgén que potencia la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional en plantas de la ruta de biosíntesis de recuperación de dinucleótido de nicotinamida-adenina, incluyendo nicotinamidasa, nicotinato-fosforibosiltransferasa, mononucleótido de ácido nicotínico-adeniltransferasa, dinucleótido de nicotinamida-adenina-sintetasa o nicotinamida-fosforibosiltransferasa.

Las plantas o las variedades vegetales (que se obtuvieron de acuerdo con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención muestran una cantidad, calidad y/o estabilidad durante el almacenamiento modificadas del producto recolectado y/o propiedades modificadas de determinados componentes del producto recolectado como, por ejemplo:

1) Plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado que, en lo referente a sus propiedades fisicoquímicas, especialmente el contenido de amilosa o la relación de amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, la longitud de cadena promedio, la distribución de cadenas laterales, el comportamiento de la viscosidad, la resistencia a la gelificación, el tamaño de grano del almidón y/o la morfología del grano de almidón, ha cambiado en comparación con el almidón sintetizado en las células vegetales o plantas de tipo silvestre, de manera que este almidón modificado es mejor para determinadas aplicaciones.

2) Plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono que no es almidón o polímeros de hidratos de carbono que no es almidón cuyas propiedades están modificadas en comparación con plantas de tipo silvestre sin modificación genética. Ejemplos son plantas que producen polifruktosa, especialmente del tipo inulina y levano, plantas que producen alfa-1,4-glucanos, plantas que producen alfa-1,4-glucanos ramificados en alfa-1,6 y plantas que producen alternano.

3) Plantas transgénicas que producen hialuronano.

Las plantas o las variedades vegetales (que se obtuvieron de acuerdo con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas como plantas de algodón con propiedades modificadas de la fibra. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades modificadas de la fibra; a éstas pertenecen:

a) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de genes de celulosa-sintasa,

b) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de ácidos nucleicos homólogos rsw2 o rsw3;

c) plantas como plantas de algodón con una elevada expresión de sacarosa-fosfato-sintasa;

- d) plantas como plantas de algodón con una elevada expresión de sacarosa-sintasa;
- e) plantas como plantas de algodón en las que el momento del control de la entrada de plasmodesmos en la base de la célula de fibra se modifica, por ejemplo, mediante la regulación por disminución de la β -1,3-glucanasa selectiva de fibra;
- f) plantas tales como plantas de algodón con fibras con reactividad modificada, por ejemplo, mediante expresión del gen de la *N*-acetilglucosaminatransferasa, incluyendo también *nodC*, y genes de quitina-sintasa.

Las plantas o las variedades vegetales (que se obtuvieron de acuerdo con procedimientos de biotecnología vegetal como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas como colza o plantas de *Brassica* relacionadas con propiedades modificadas de la composición del aceite. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades modificadas del aceite; a éstas pertenecen:

- a) plantas como plantas de colza que producen aceite con un alto contenido de ácido oleico;
- b) plantas como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenido de ácido linolénico;
- c) plantas como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenido de ácidos grasos saturados.

Las plantas transgénicas especialmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas con uno o varios genes que codifican una o varias toxinas, son las plantas transgénicas que se comercializan bajo los siguientes nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), BiteGard® (por ejemplo, maíz), Bt-Xtra® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón), Nucotn 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo, maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Las plantas tolerantes a herbicidas que pueden mencionarse son, por ejemplo, variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo los siguientes nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia a imidazolinona) y SCS® (tolerancia a sulfonilurea), por ejemplo, maíz. A las plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas de un modo convencional con tolerancia a herbicidas) que pueden mencionarse pertenecen las variedades comercializadas bajo el nombre Clearfield® (por ejemplo, maíz).

Las plantas transgénicas especialmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas que contienen variedades de transformación o una combinación de variedades de transformación y que se mencionan, por ejemplo, en los archivos de distintas administraciones nacionales o regionales (véase, por ejemplo, http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención pueden usarse además en la protección de materiales para proteger materiales industriales contra la infestación y la destrucción por microorganismos no deseados como, por ejemplo, hongos.

Por materiales industriales debe entenderse en el presente contexto materiales no vivos que han sido preparados para el uso en la técnica. A modo de ejemplo pueden ser materiales industriales, que deben protegerse mediante los principios activos de acuerdo con la invención de la modificación o destrucción microbiana, adhesivos, colas, papel, tablero para tabiques y cartón, productos textiles, alfombras, cuero, madera, materiales de recubrimiento y artículos de plástico, lubricantes de refrigeración y otros materiales que pueden ser atacados o desintegrados por microorganismos. En el marco de los materiales que van a protegerse también son de mencionar piezas de plantas de producción y edificios, por ejemplo, circuitos de agua de refrigeración, sistemas de refrigeración y calefacción e instalaciones de ventilación y aire acondicionado que pueden dañarse mediante la multiplicación de microorganismos. En el marco de la presente invención, como materiales industriales son de mencionar preferiblemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, materiales de recubrimiento, lubricantes de refrigeración y líquidos transmisores de calor, con especial preferencia madera. Los agentes pueden evitar efectos desventajosos como descomposición, deterioro, coloración, decoloración o enmohecimiento. Además, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse para proteger de incrustaciones de objetos, especialmente de cascos de buques, tamices, redes, obras civiles, instalaciones del muelle e instalaciones de señalización que están en contacto con el agua de mar o salinas.

El procedimiento de acuerdo con la invención para combatir hongos no deseados también puede usarse para proteger las denominadas mercancías de almacenamiento. Por "mercancías de almacenamiento" se entiende a este respecto sustancias naturales de origen vegetal o animal o sus productos de transformación que se extrajeron de la naturaleza y para los que se desea una protección a largo plazo. Las mercancías de almacenamiento de origen vegetal como, por ejemplo, plantas o partes vegetales, como pedúnculos, hojas, tubérculos, semillas, frutos, granos, pueden protegerse en estado recién recolectado o después de la transformación mediante secado (previo), humectación, trituración, molienda, prensado o tostado. Las mercancías de almacenamiento también comprenden madera de aprovechamiento industrial, sea sin transformar, como madera de construcción, postes para tendido eléctrico y barreras, o en forma de productos finales, como mobiliario. Las mercancías de almacenamiento de origen animal son, por ejemplo, pelajes, cuero, pieles y pelos. Los principios activos de acuerdo con la invención pueden evitar efectos desventajosos como descomposición, deterioro, coloración, decoloración o enmohecimiento.

A modo de ejemplo, pero no limitante, son de mencionar algunos patógenos de enfermedades fúngicas que pueden tratarse de acuerdo con la invención:

Enfermedades provocadas por patógenos del oídio como, por ejemplo, especies de *Blumeria* como, por ejemplo, *Blumeria graminis*; especies de *Podosphaera* como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*; especies de *Sphaerotheca* como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*; especies de *Uncinula* como, por ejemplo, *Uncinula necator*;

5 enfermedades provocadas por agentes patógenos de la roya como, por ejemplo, especies de *Gymnosporangium* como, por ejemplo, *Gymnosporangium sabinae*; especies de *Hemileia* como, por ejemplo, *Hemileia vastatrix*; especies de *Phakopsora*, por ejemplo *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomia*; especies de *Puccinia* como, por ejemplo, *Puccinia recondita* o *Puccinia triticina*; especies de *Uromyces* como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

10 enfermedades provocadas por agentes patógenos del grupo de los oomicetos como, por ejemplo, especies de *Bremia* como, por ejemplo, *Bremia lactucae*; especies de *Peronospora* como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*; especies de *Phytophthora* como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*; especies de *Plasmopara* como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*; especies de *Pseudoperonospora* como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; especies de *Pythium* como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;

15 enfermedades por manchas foliares y marchitamientos foliares provocados por, por ejemplo, especies de *Alternaria* como, por ejemplo, *Alternaria solani*; especies de *Cercospora* como, por ejemplo, *Cercospora beticola*; especies de *Cladosporium* como, por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*; especies de *Cochliobolus* como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, sin.: *Helminthosporium*); especies de *Colletotrichum* como, por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*; especies de *Cycloconium* como, por ejemplo, *Cycloconium oleaginum*; especies de *Diaporthe* como, por ejemplo, *Diaporthe citri*; especies de *Elsinoe* como, por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*; especies de *Gloeosporium* como, por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*; especies de *Glomerella* como, por ejemplo, *Glomerella cingulata*; especies de *Guignardia* como, por ejemplo, *Guignardia bidwellii*; especies de *Leptosphaeria* como, por ejemplo, *Leptosphaeria maculans*; especies de *Magnaporthe* como, por ejemplo, *Magnaporthe grisea*; especies de *Microdochium* como, por ejemplo, *Microdochium nivale*; especies de *Mycosphaerella* como, por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola* y *M. fijiensis*; especies de *Phaeosphaeria* como, por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora* como, por ejemplo, *Pyrenophora teres*; especies de *Ramularia* como, por ejemplo, *Ramularia collo-cygni*; especies de *Rhynchosporium* como, por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*; especies de *Septoria* como, por ejemplo, *Septoria apii*; especies de *Typhula* como, por ejemplo, *Typhula incarnata*; especies de *Venturia* como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;

20 enfermedades de las raíces y los tallos provocadas por, por ejemplo, especies de *Corticium* como, por ejemplo, *Corticium graminearum*; especies de *Fusarium* como, por ejemplo, *Fusarium oxysporum*; especies de *Gaeumannomyces* como, por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Rhizoctonia* como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Tapesia* como, por ejemplo, *Tapesia acuformis*; especies de *Thielaviopsis* como, por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;

25 enfermedades de las espigas y panículas (incluidas mazorcas de maíz) provocadas por, por ejemplo, especies de *Alternaria* como, por ejemplo, *Alternaria spp.*; especies de *Aspergillus* como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium* como, por ejemplo, *Cladosporium cladosporioides*; especies de *Claviceps* como, por ejemplo, *Claviceps purpurea*; especies de *Fusarium* como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella* como, por ejemplo, *Gibberella zeae*; especies de *Monographella* como, por ejemplo, *Monographella nivalis*; especies de *Septoria* como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;

30 enfermedades provocadas por hongos de la roya como, por ejemplo, especies de *Sphacelotheca* como, por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*; especies de *Tilletia* como, por ejemplo, *Tilletia caries*, *T. controversa*; especies de *Urocystis* como, por ejemplo, *Urocystis occulta*; especies de *Ustilago* como, por ejemplo, *Ustilago nuda*, *U. nuda tritici*;

35 podredumbres de los frutos provocadas por, por ejemplo, especies de *Aspergillus* como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Botrytis* como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*; especies de *Penicillium* como, por ejemplo, *Penicillium expansum* y *P. purpurogenum*; especies de *Sclerotinia* como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;

40 especies de *Verticillium* como, por ejemplo, *Verticillium alboatrum*;

45 podredumbres de las semillas y transmitidas por el suelo y marchitamientos, así como enfermedades de las plantas de semillero provocadas por, por ejemplo, especies de *Fusarium* como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Phytophthora* como, por ejemplo, *Phytophthora cactorum*; especies de *Pythium* como, por ejemplo, *Pythium ultimum*; especies de *Rhizoctonia* como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Sclerotium* como, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;

50 enfermedades cancerígenas, vesículas y escobas de bruja provocadas por, por ejemplo, especies de *Nectria* como, por ejemplo, *Nectria galligena*;

55 enfermedades por marchitamiento provocadas por, por ejemplo, especies de *Monilinia* como, por ejemplo, *Monilinia laxa*;

60 deformaciones de hojas, flores y frutos provocadas por, por ejemplo, especies de *Taphrina* como, por ejemplo, *Taphrina deformans*;

65 enfermedades degenerativas de plantas leñosas provocadas por, por ejemplo, especies de *Esca* como, por ejemplo, *Phaemoniella clamydospora* y *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*;

enfermedades de las flores y las semillas provocadas por, por ejemplo, especies de *Botrytis* como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;

enfermedades de los tubérculos vegetales provocadas por, por ejemplo, especies de *Rhizoctonia* como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Helminthosporium* como, por ejemplo, *Helminthosporium solani*; enfermedades provocadas por patógenos bacterianos como, por ejemplo, especies de *Xanthomonas* como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; especies de *Pseudomonas* como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*; especies de *Erwinia* como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*.

Preferiblemente pueden combatirse las siguientes enfermedades de la soja:

Enfermedades fúngicas de hojas, tallos, vainas y semillas causadas por, por ejemplo, mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), mancha parda (*Septoria glycines*), mancha y marchitamiento foliares por *Cercospora* (*Cercospora kikuchii*), marchitamiento foliar por *Choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por *Dactuliophora* (*Dactuliophora glycines*), mildiu lanoso (*Peronospora manshurica*), marchitamiento por *Drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha foliar por *Frogeye* (*Cercospora sojae*), mancha foliar por *Leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phyllosticta* (*Phyllosticta sojaecola*), marchitamiento de vainas y tallos (*Phomopsis sojae*), oídio (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *Pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), marchitamiento aéreo, del follaje y de tejidos por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomiae*), sarna (*Sphaceloma glycines*), marchitamiento foliar por *Stemphylium* (*Stemphylium botryosum*), mancha concéntrica (*Corynespora cassiicola*).

Enfermedades fúngicas de las raíces y la base del tallo causadas por, por ejemplo, podredumbre negra de la raíz (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), marchitamiento o marchitez, podredumbre de la raíz y podredumbre de vainas y del cuello por *Fusarium* (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre de la raíz por *Mycocleptodiscus* (*Mycocleptodiscus terrestris*), *Neocosmospora* (*Neocosmospora vasinfecta*), podredumbre de vainas y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por *Phytophthora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *Pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), podredumbre de la raíz, descomposición del tallo y caída de plántulas por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), descomposición de tallo por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), marchitamiento del sur por *Sclerotinia* (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre de la raíz por *Thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Como organismos que pueden producir una descomposición o una modificación de los materiales industriales son de mencionar hongos. Los principios activos de acuerdo con la invención actúan preferiblemente contra hongos, especialmente mohos, hongos colorantes de la madera y destructores de la madera (basidiomicetos). A modo de ejemplo son de mencionar hongos de los siguientes géneros: *Alternaria* como *Alternaria tenuis*; *Aspergillus* como *Aspergillus niger*; *Chaetomium* como *Chaetomium globosum*; *Coniophora* como *Coniophora puetana*; *Lentinus* como *Lentinus tigrinus*; *Penicillium* como *Penicillium glaucum*; *Polyporus* como *Polyporus versicolor*; *Aureobasidium* como *Aureobasidium pullulans*; *Sclerophoma* como *Sclerophoma pityophila*; *Trichoderma* como *Trichoderma viride*.

Además, los principios activos de acuerdo con la invención también presentan efectos antimicóticos muy buenos. Poseen un espectro de acción antimicótico muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y hongos difásicos (por ejemplo, contra especies *Candida* como *Candida albicans*, *Candida glabrata*), así como *Epidermophyton floccosum*, especies *Aspergillus* como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies *Trychophyton* como *Trychophyton mentagrophytes*, especies *Microsporon* como *Microsporon canis* y *audouinii*. La lista de estos hongos no representa en absoluto una limitación del espectro micótico registrable, sino que sólo tiene carácter aclaratorio.

En el uso de los principios activos de acuerdo con la invención como fungicidas, las dosis pueden variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del tipo de aplicación. La dosis de los principios activos de acuerdo con la invención asciende

en el tratamiento de partes vegetales, por ejemplo, hojas: a de 0,1 a 10.000 g/ha, preferiblemente de 10 a 1.000 g/ha, con especial preferencia de 50 a 300 g/ha (incluso puede reducirse la dosis para aplicación mediante riego o goteo, sobre todo cuando se usan sustratos inertes como lana de roca o perlita);

en el tratamiento de semilla: a de 2 a 200 g por 100 kg de semilla, preferiblemente de 3 a 150 g por 100 kg de semilla, con especial preferencia de 2,5 a 25 g por 100 kg de semilla, de manera muy especialmente preferida de 2,5 a 12,5 g por 100 kg de semilla;

en el tratamiento de la tierra: a de 0,1 a 10.000 g/ha, preferiblemente de 1 a 5.000 g/ha.

En el sentido de la invención, estas dosis sólo se mencionan a modo de ejemplo y no de forma limitante.

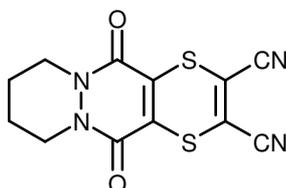
Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención también pueden usarse para proteger las plantas en el plazo de un cierto espacio de tiempo después del tratamiento contra la infestación por los patógenos nocivos mencionados. El espacio de tiempo dentro del cual se proporciona su protección se refiere en general a de 1 a 28 días, preferiblemente de 1 a 14 días, con especial preferencia de 1 a 10 días, de manera muy especialmente preferida de 1 a 7 días después del tratamiento de las plantas con los principios activos o a hasta 200 días después de un tratamiento de semillas.

Además, mediante el tratamiento de acuerdo con la invención puede reducirse el contenido de micotoxina en la cosecha y los alimentos y piensos preparados a partir de ella. Especialmente, pero no exclusivamente, en este caso son de mencionar las siguientes micotoxinas: deoxivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 y HT2, fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxiscirpenol (DAS), beauvericina, eniatina, fusaproliferina, fusarenol, ocratoxina, patulina, alcaloides del cornezuelo y aflatoxinas, que pueden producirse por los siguientes hongos: *Fusarium spec.*, como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroii*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides*, entre otros, así como también por *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.*, entre otros.

Las plantas citadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa de acuerdo con la invención con los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) o los agentes de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos anteriormente especificados en los principios activos o agentes también son válidos para el tratamiento de estas plantas. Es de destacar especialmente el tratamiento de plantas con los compuestos o agentes especialmente citados en el presente texto.

Ejemplos de preparación

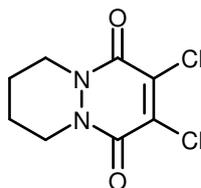
Compuesto nº 2



Se dispone 1 g (4,254 mmoles) de 2,3-dicloro-6,7,8,9-tetrahidropiridazino[1,2-a]piridazin-1,4-diona (II-1) en 20 ml de tetrahidrofurano absoluto. A continuación se añaden 0,869 g (4,254 mmoles) de (Z)-1,2-dicianeten-1,2-bis(tiolato) de sodio y 2 ml de agua y se agita durante 18 horas a 40 °C. Después se filtra con succión, se extrae con cloruro de metileno/agua, se seca y se concentra. Después de la cromatografía en gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo 0-100 %) se obtienen 0,5 g (pureza del 99 %, 38,3 % del teórico) de 5,12-dioxo-5,7,8,9,10,12-hexahidro[1,4]ditiino[2,3-d]piridazino[1,2-a]piridazin-2,3-dicarbonitrilo.

Preparación de las sustancias de partida de fórmula (II)

Compuesto (II-1)



A 8,907 g (56 mmoles) de diclorhidrato de hexahidropiridazina en 25 ml de agua se añaden lentamente 9,349 g (56 mmoles) de anhídrido de ácido dicloromaleico. Se agita 1 hora a temperatura ambiente y a continuación 12 horas a reflujo. Después de enfriarse, los cristales obtenidos se filtran con succión. Se obtienen 11,87 g (pureza del 99 %, 89,3 % del teórico) de 2,3-dicloro-6,7,8,9-tetrahidropiridazino[1,2-a]piridazin-1,4-diona.

Los compuestos de fórmula (I) o (I-a) y (I-b) mencionados en la siguiente Tabla 1 pueden obtenerse análogamente a los ejemplos precedentes, así como correspondientemente a las descripciones generales del procedimiento de acuerdo con la invención.

35

Tabla 1

Nº	Tipo	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Log P
1	(I-a)	CN	CN	Me	Me	-	-	1,39
2	(I-a)	CN	CN	-(CH ₂) ₄ -		-	-	1,74
3	(I-a)	CN	CN	Et	Et	-	-	2,05
4	(I-a)	CN	CN	Pr	Pr	-	-	2,80
5	(I-a)	CN	CN	Et	Pr	-	-	2,46
6	(I-a)	CN	CN	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-	-	1,51
7	(I-a)	CN	CN	Me	Pr	-	-	2,08
8	(I-a)	CN	CN	-(CH ₂) ₃ -		-	-	1,20
9	(I-a)	CN	CN	Me	Et	-	-	1,72
10	(I-b)	-	-	Me	Me	Me	Me	0,74

Me = metilo, Et = etilo, Pr = n-propilo, CN = ciano

5 La determinación de los valores de logP especificados en la tabla y los ejemplos de preparación anteriores se realiza según la directiva 79/831/CEE anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución, de High Performance Liquid Chromatography) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 43 °C.

La determinación con la CL/EM en el intervalo ácido se realiza a pH 2,7 con 0,1 % de ácido fórmico acuoso y acetonitrilo (contiene 0,1 % de ácido fórmico) como eluyente; gradiente lineal de 10 % de acetonitrilo a 95 % de acetonitrilo.

10 El calibrado se realiza con alcan-2-onas sin ramificar (con 3 a 16 átomos de carbono) cuyos valores de logP son conocidos (determinación de los valores de logP mediante los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas). Los valores máximos de lambda se determinaron mediante los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A: Prueba con *Alternaria* (tomate) / protectora

15 Disolvente: 49 partes en peso de *N,N*-dimetilformamida
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

20 Para preparar una preparación de principio activo de manera apropiada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes de tomate con la preparación de principio activo en la dosis especificada. 1 día después del tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* y se dejan luego 24 horas al 100 % de humedad relativa y 22 °C. A continuación, las plantas se dejan a aproximadamente el 96 % de humedad relativa del aire y a una temperatura de 20 °C. La evaluación se realiza 7 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control,

mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación. En esta prueba, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención muestran a una concentración de principio activo de 1500 ppm un grado de acción del 70 % o más.

Tabla A: Prueba con *Alternaria* (tomate) / protectora

Principio activo Ejemplo nº	Dosis en ppm	Grado de acción en %
2	1500	93
3	1500	86
4	1500	93
5	1500	93
6	1500	86
7	1500	93
8	1500	86
9	1500	86

5

Ejemplo B: Prueba con *Phytophthora* (tomate) / protectora

Disolvente: 49 partes en peso de *N,N*-dimetilformamida
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para preparar una preparación de principio activo de manera apropiada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes de tomate con la preparación de principio activo en la dosis especificada. 1 día después del tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión de esporas de *Phytophthora infestans* y se dejan luego 24 h al 100 % de humedad relativa y 22 °C. 15 A continuación, las plantas se colocan en una celda de acondicionamiento a aproximadamente 96 % de humedad relativa del aire y a una temperatura de aproximadamente 20 °C. La evaluación se realiza 7 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación. En esta prueba, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención muestran a una concentración de principio activo de 1500 ppm un grado de acción del 70 % o más.

20 Tabla B: Prueba con *Phytophthora* (tomate) / protectora

Principio activo Ejemplo nº	Dosis en ppm	Grado de acción en %
2	1500	88
3	1500	75
4	1500	94
5	1500	94
6	1500	75
7	1500	88
8	1500	75
9	1500	94

Ejemplo C: Prueba con *Plasmopara* (vid) / protectora

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
 24,5 partes en peso de dimetilacetamida
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para preparar una preparación de principio activo de manera apropiada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la dosis especificada. Después de secarse la capa proyectada, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Plasmopara viticola* y luego permanecen 1 día en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa del aire. A continuación, las plantas se colocan 4 días en el invernadero a aproximadamente 21 °C y aproximadamente 90 % de humedad del aire. Las plantas se mojan luego y se colocan 1 día en una cabina de incubación. La evaluación se realiza 6 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación. En esta prueba, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención muestran a una concentración de principio activo de 250 ppm un grado de acción del 70 % o más.

15 Tabla C: Prueba con *Plasmopara* (vid) / protectora

Principio activo Ejemplo nº	Dosis en ppm	Grado de acción en %
2	250	100
5	250	95
9	250	93

Ejemplo D: Prueba con *Puccinia* (trigo) / protectora

Disolvente: 49 partes en peso de *N,N*-dimetilformamida
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

20 Para preparar una preparación de principio activo de manera apropiada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes de trigo con la preparación de principio activo en la dosis especificada. 1 día después del tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* y se dejan luego 48 h al 100 % de humedad relativa y 22 °C. A continuación, las plantas se dejan al 80 % de humedad relativa del aire y a una temperatura de 20 °C. La evaluación se realiza 7-9 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación. En esta prueba, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención muestran a una concentración de principio activo de 1500 ppm un grado de acción del 70 % o más.

30 Tabla D: Prueba con *Puccinia* (trigo) / protectora

Principio activo Ejemplo nº	Dosis en ppm	Grado de acción en %
1	1500	90
2	1500	95
3	1500	95
4	1500	95
5	1500	95
6	1500	95
7	1500	80
8	1500	95
9	1500	95

Ejemplo E: Prueba con *Venturia* (manzana) / protectora

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
 24,5 partes en peso de dimetilacetamida
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

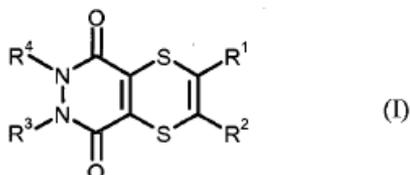
- 5 Para preparar una preparación de principio activo de manera apropiada se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades especificadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para probar la eficacia protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo en la dosis especificada. Después de secarse la capa proyectada, las plantas se inoculan con una disolución acuosa de conidios de la roña del manzano *Venturia inaequalis* y luego permanecen 1 día a
- 10 aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa del aire en una cabina de incubación. Las plantas se colocan después en el invernadero a aproximadamente 21 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 90 %. La evaluación se realiza 10 días después de la inoculación. A este respecto, 0 % significa un grado de acción que se corresponde con el del control, mientras que un grado de acción del 100 % significa que no se observa infestación. En esta prueba, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención muestran a una concentración de principio
- 15 activo de 250 ppm un grado de acción del 70 % o más.

Tabla E: Prueba con *Venturia* (manzana) / protectora

Principio activo Ejemplo nº	Dosis en ppm	Grado de acción en %
2	250	89
5	250	95
9	250	86

REIVINDICACIONES

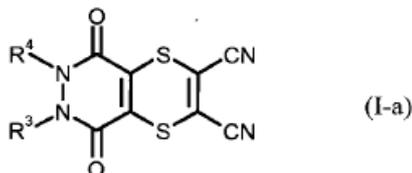
1. Derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I)



en la que

- 5 R¹ y R² o representan simultáneamente ciano o representan conjuntamente el grupo -C(=O)-N(R⁵)-N(R⁶)-C(=O)-, por lo que los compuestos de fórmula (I) contienen un segundo anillo de piridazindiona, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o distintos y representan hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, -OR⁷, -COR⁸, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄, arilo o aril(alquilo C₁-C₄) dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o -COR⁸,
 10 R³ y R⁴ representan además conjuntamente alquileno C₃-C₅ (alcanodífilo), alcoxialquileno C₃-C₆ o alquiltioalquileno C₃-C₆,
 R⁵ y R⁶ representan además conjuntamente alquileno C₃-C₅ (alcanodífilo), alcoxialquileno C₃-C₆ o alquiltioalquileno C₃-C₆,
 15 R⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquil (C₁-C₄) carbonilo o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
 R⁸ representa hidroxilo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

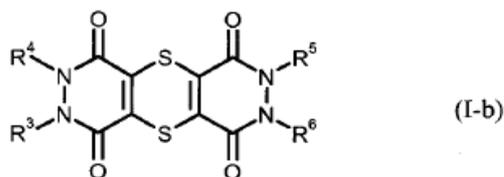
2. Derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I-a)



20 en la que

- R³ y R⁴ son iguales o distintos y representan hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, -OR⁷, -COR⁸, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄, arilo o aril(alquilo C₁-C₄) dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o -COR⁸,
 25 R³ y R⁴ representan además conjuntamente alquileno C₃-C₅ (alcanodífilo), alcoxialquileno C₃-C₆ o alquiltioalquileno C₃-C₆,
 R⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquil (C₁-C₄) carbonilo o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
 R⁸ representa hidroxilo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

30 3. Derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I-b)



en la que

- 35 R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o distintos y representan hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, -OR⁷, -COR⁸, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄, arilo o aril(alquilo C₁-C₄) dado el caso sustituidos respectivamente una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o -COR⁸,
 R³ y R⁴ representan además conjuntamente alquileno C₃-C₅ (alcanodífilo), alcoxialquileno C₃-C₆ o alquiltioalquileno C₃-C₆,

- R⁵ y R⁶ representan además conjuntamente alquileo C₃-C₅ (alcanodílo), alcoialquileo C₃-C₆ o alquiltioalquileo C₃-C₆,
R⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquil (C₁-C₄) carbonilo o representa arilo dado el caso sustituido una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
5 R⁸ representa hidroxilo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.
4. Agente para combatir microorganismos no deseados, **caracterizado por** un contenido de al menos uno de los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, además de diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
- 10 5. Uso de derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir microorganismos no deseados.
6. Uso de derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir hongos fitopatógenos en fitoprotección y protección de materiales.
7. Procedimiento para combatir microorganismos no deseados, **caracterizado por que** se aplican derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 sobre los microorganismos y/o su hábitat.
- 15 8. Procedimiento para preparar agentes para combatir microorganismos no deseados, **caracterizado por que** se mezclan derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
9. Uso de derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de plantas transgénicas.
- 20 10. Agente que contiene al menos uno de los derivados de ditiinopiridazindiona de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, así como al menos otro principio activo seleccionado del grupo de los insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, fertilizantes, protectores selectivos o semioquímicos.