

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 246**

51 Int. Cl.:

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 35/02 (2006.01)

A01N 47/38 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2012 E 12710795 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2685822**

54 Título: **Composición fungicida**

30 Prioridad:

17.03.2011 ZA 201102048

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

03.08.2015

73 Titular/es:

**ICA LABORATORIES CC (100.0%)
28 Planken Street Plankenbrug Industrial
7600 Stellenbosch, ZA**

72 Inventor/es:

**SCHREUDER, WOUTER y
ALBELDAS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

COCA TORRENS, Manuela

ES 2 542 246 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

Composición fungicida

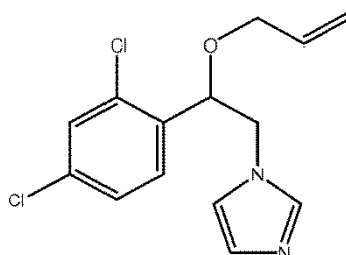
5 Esta invención se refiere al tratamiento de enfermedades de las plantas. Concretamente se refiere a composiciones fungicidas sinérgicas para el tratamiento o control de enfermedades de las plantas causadas por organismos fitopatógenos o asociadas a estos, y a métodos para el tratamiento o control de enfermedades de las plantas causadas por organismos fitopatógenos o asociadas a estos.

10 Una composición sinérgica es una composición en la que el efecto combinado de dos componentes es sustancialmente mayor que la suma del efecto de cada componente solo. Las composiciones fungicidas sinérgicas de la invención se producen mediante la combinación de compuestos activos fungicidas de la familia de los conazoles seleccionados de imazalilo, procloraz, complejos metálicos de estos, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos con n-hexanal.

15 El efecto fungicida de la composición sinérgica de la invención es sustancialmente mayor que el efecto que se obtiene de cada componente por sí mismo.

20 Los compuestos fungicidas de la familia de los conazoles, utilizados en la composición de la invención son imidazoles que contienen un grupo fenilo halogenado. Estos compuestos también son conocidos como conazoles inhibidores de la desmetilación de esteroides. Los compuestos fungicidas de tipo conazol utilizados en la preparación de la composición sinérgica de la invención son imazalilo, procloraz y sus complejos metálicos, en particular, los complejos de manganeso o cobre. La estructura del imazalilo se muestra en el Esquema 1.

25



30

Esquema 1

35

40 Por sí mismos, los compuestos fungicidas de la composición de la invención, como imidazalilo y procloraz, tienen un alcance limitado y no son muy eficaces en el control de algunas de las enfermedades de las plantas e infecciones por hongos más importantes. De hecho, en la última década, se ha producido un aumento alarmante de la resistencia de los hongos al imazalilo y el procloraz. En este sentido, el solicitante conoce solicitudes de patentes que divulgan las combinaciones de estos compuestos fungicidas con otros compuestos activos como fungicidas. También se han descrito combinaciones fungicidas que comprenden los agentes antifúngicos postcosecha imazalilo, pirimetanilo, procloraz o tiabendazol por ejemplo en WO99/12422, que describe composiciones sinérgicas de imazalilo y epoxiconazol y en WO03/011030, que describe composiciones fungicidas que comprenden pirimetanilo e imazalilo. Asimismo, se han realizado investigaciones sobre el uso de imazalilo con otros compuestos orgánicos denominados ecológicos como describe, por ejemplo, Jianjun Luo y Qunfang Weng (2009), en Control of citrus postharvest green and blue mold by tea saponin combined with imazalil and procloraz, Postharvest Biology 56 (2010) 39-43. WO03/15605 describe mezclas fungicidas sinérgicas que comprenden procloraz y 4-metilcatecol o ácido cítrico.

55 Algunos aceites fungicidas volátiles son metabolitos secundarios naturales que tienen, por sí mismos, actividad fungicida errática. El uso de la mayoría de estos aceites no es comercialmente viable debido a su limitada eficacia, especificidad, fitotoxicidad, protección tras la aplicación y la necesidad de grandes dosis para que tengan algún efecto sustancial sobre la población del patógeno en aplicaciones comerciales, véase por ejemplo Lisa J. Skog (2000), Use of natural fruit volatiles for reduction of postharvest rot of stonefruits and pears, University of Guelph, Ontario, Tripathi P y Dubey NK (2004); Exploitation of natural products as an alternative strategy to control postharvest fungal rotting of fruit and vegetables, Postharvest Biology and Technology 2004: 32:235-245", y Mohini Sharma, Jissy K. Jacob (2010), Hexanal and 1-MCP treatments for enhancing the shelf life and quality of sweet cherry (Prunus avium.), Department of Plant Agriculture, University of Guelph, Guelph, Ontario. Las patentes que tratan sobre aceites esenciales incluyen JP2004208558-A (2004), A method for retaining freshness of fruit and

60

vegetables and preserving fruits and vegetables in presence of preset concentration of the essential oil allyl-isothiocyanate y US 6045844 (2000) A method for increasing aroma and reducing fungal growth in vegetables and fruits, que describe un método en el que se utiliza hexanal en una atmósfera controlada para el tratamiento de fruta cosechada para combatir las especies *Penicillium* y *Botrytis*. Además, WO/1993/006735, Post harvest fruit protection using components of natural essential oils in combinations with coating waxes describe el uso de grandes dosis de hexanal en combinación con ceras para eliminar poblaciones de hongos de *Botrytis cinerea*, *Rhizopus stolonifer*, *Pythium ultimum*, *Aspergillus niger* y *Penicillium digitatum*.

10 Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que hay efectos sinérgicos muy potentes entre los fungicidas de imazalilo o procloraz y n-hexanal. El efecto fungicida de esta combinación es más del doble que el que cabría esperar por el uso de cualquiera de los dos componentes solos. El hexanal no se utiliza en la agricultura comercial debido a su capacidad muy limitada para combatir hongos y también porque se requieren dosis excesivamente grandes que pueden causar fitotoxicidad a las paredes celulares de las plantas. Aun así se han obtenido resultados muy deficientes. Sin embargo, el hexanal tiene la ventaja de no ser tóxico para los humanos en las dosis recomendadas y está aprobado para su uso en alimentos.

20 Los mercados tradicionales de frutas también demandan cada vez más productos con niveles más bajos de plaguicidas con el fin de satisfacer las exigencias de seguridad del público general. Además, han aparecido nuevos mercados de mayor valor basados en productos agrícolas procedentes de cultivos orgánicos, sostenibles, respetuosos con el medio ambiente, ecológicos o "verdes" que se están haciendo cada vez más populares. En consecuencia, existe una necesidad clara y creciente de nuevos productos que sean más "ecológicos" y, sin embargo, comercialmente viables. Esto, a su vez, requiere una reducción de las dosis de proceso de productos químicos fuertes aplicadas a las frutas. Además, como consecuencia de la utilización generalizada y continua de imazalilo y procloraz, se ha producido una proliferación de biotipos resistentes de hongos y un aumento de aislados resistentes, que llegan a ser incluso el doble o triple de resistentes, en la población de agentes patógenos en envasadoras comerciales que comprometen seriamente la eficacia de los tratamientos actuales.

30 Un primer objeto de la presente invención es proporcionar composiciones fungicidas sinérgicas que posean un amplio espectro de actividad contra enfermedades fúngicas sin aumentar la toxicidad global de la composición en seres humanos y sin causar fitotoxicidad a la planta o producto vegetal. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición fungicida sinérgica que pueda controlar eficazmente cepas de hongos resistentes a la familia de los conazoles de los compuestos. Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones fungicidas que posean tanto un efecto preventivo como un efecto curativo, en particular un efecto curativo mejorado en comparación con las composiciones fungicidas actualmente utilizadas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones fungicidas que puedan combatir eficazmente cepas de hongos resistentes a las composiciones fungicidas conocidas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones fungicidas que sean eficaces a dosis más bajas en comparación con las dosis actualmente aplicadas. Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones fungicidas que sean más respetuosas con el medio ambiente. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición que posea propiedades preventivas, curativas, erradicantes y antiesporulantes. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición útil para combatir organismos fitopatógenos de plantas después de la cosecha, en particular en la fruta cosechada. Se deducirán otros objetos de la invención de la descripción que se expone a continuación. En base al descubrimiento inesperado de la fuerte sinergia entre los compuestos de la familia de los conazoles y los aceites volátiles fungicidas, se ha descubierto que los objetivos anteriores se pueden lograr usando las composiciones fungicidas sinérgicas que son objeto de la presente invención.

50 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición fungicida sinérgica para su uso en el tratamiento o control de enfermedades de las plantas causadas por hongos fitopatógenos o asociadas a estos, la composición comprendiendo: al menos un fungicida a base de conazol, en el que el fungicida a base de conazol se selecciona de imazalilo, procloraz, complejos de metales de estos y mezclas de cualquiera de los dos o más de estos; y al menos un compuesto fungicida que es un aceite volátil fungicida, en el que el aceite volátil fungicida es n-hexanal.

60 En la composición según la invención, la relación de las cantidades de imazalilo o procloraz y n-hexanal generalmente oscila de 1 a 5, a 1 o a 0,25, preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente de 1 a 2, y aún más preferiblemente de 1 a 1. Por lo general, las composiciones según la invención comprenden entre 0,1 y 100 %, preferiblemente entre 1 y 80 %, de los compuestos activos, ya sea si se combinan estos compuestos o si están en forma de dos ingredientes activos utilizados por separado. A menos que se indique lo contrario, las proporciones y porcentajes usados aquí son proporciones o porcentajes en peso, es decir, peso-peso (o (w/w)).

- La relación entre los pesos del fungicida a base de conazol seleccionado de imazalilo, procloraz, complejos de metales de estos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos y n-hexanal puede variar de 1 a 5, a 1 o a 0,25, más preferiblemente de 1 a 3, aún más preferiblemente de 1 a 2, y con mayor preferencia de 1 a 1.
- 5 En la práctica, los ingredientes activos de las composiciones de la invención raramente se utilizan solas. Los ingredientes activos se combinan normalmente con un vehículo sólido o un vehículo líquido. El vehículo será del tipo que sea adecuado para su uso, en particular, en el campo agrícola, y puede incluir, opcionalmente, uno o más tensioactivos y uno o más agentes de formulación.
- 10 En una forma de realización de la presente invención, los componentes fungicidas de las composiciones según la invención pueden estar en forma de mezclas de tanque. Estas están, por lo general, en forma de composiciones fungicidas diluidas. Generalmente, estas composiciones fungicidas de mezclas de tanque se preparan mezclando los diferentes componentes de la composición en un depósito del dispositivo de aplicación.
- 15 Las composiciones según la invención pueden comprender hasta el 99 % de vehículo y/o hasta aproximadamente el 25 % de los uno o más tensioactivos y/o hasta aproximadamente el 25 % de uno o más agentes de formulación. El término "vehículo" designa un material natural o sintético, orgánico o inorgánico con el que el (los) ingrediente(s) activo(s) se combina(n) en las composiciones según la invención, en particular para facilitar su aplicación a las plantas, frutas, semillas o al suelo. Este vehículo es, por tanto, generalmente inerte y debe ser agrícolamente aceptable y ampliamente compatible con la planta o con el fruto de la planta tratada.
- 20 La composición de la invención puede incluir, por lo tanto, un vehículo sólido, seleccionado de resinas naturales, resinas sintéticas, ceras, silicatos, polvos de arcilla, gránulos de arcilla, tierra de diatomeas, bentonita ácida, talcos de hidrato de óxido de silicio sintético, cerámica, sericita, cuarzo, azufre, carbón activo, carbonato cálcico, sílice hidratada, fertilizantes industriales y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- 25 La arcilla puede ser un polvo fino y puede ser, en particular, arcilla caolínica. Los fertilizantes industriales pueden ser sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea o cloruro de amonio.
- 30 La composición de la invención puede incluir así, en su lugar, un vehículo líquido seleccionado entre agua, alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos no aromáticos, ésteres, nitrilos, éteres, amidas, hidrocarburos halogenados, sulfóxido de dimetilo, aceites vegetales, ceras de recubrimiento de frutas y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- 35 Los alcoholes pueden ser metanol o etanol. La cetona puede ser, en particular, acetona, metilacetona o ciclohexanona. Los hidrocarburos aromáticos pueden ser benceno, tolueno, xileno, etilbenceno o metilnaftaleno. Los hidrocarburos no aromáticos pueden ser hexano, ciclohexano, queroseno, gasóleo o gas licuado. Los ésteres pueden ser acetato de etilo o acetato de butilo. Los nitrilos pueden ser acetonitrilo o isobutironitrilo. Los éteres pueden ser éter diisopropílico o dioxano. La amida puede ser N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida. Los hidrocarburos halogenados pueden ser diclorometano, tricloroetano o tetracloruro de carbono. Los aceites vegetales pueden ser aceite de soja o aceite de semilla de algodón.
- 40 En general, al menos un tensioactivo estará presente, ya que un tensioactivo es generalmente esencial cuando al menos uno de los ingredientes activos y/o el vehículo inerte no es soluble, concretamente en agua, en el caso en el que el vehículo para la aplicación sea agua. El (los) tensioactivo(s) puede(n) ser agentes emulsionantes, dispersantes o humectantes de tipo iónico o no iónico.
- 45 La composición puede por lo tanto, además, incluir un tensioactivo seleccionado entre agentes emulsionantes, dispersantes, humectantes iónicos, humectantes no iónicos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos. En particular, los tensioactivos pueden seleccionarse de sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos, sales de ácidos naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con ácidos grasos, policondensados de óxido de etileno con aminas grasas, fenoles sustituidos, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados de taurina, ésteres fosfóricos de alcoholes polioxietilados, ésteres fosfóricos de fenoles polioxietilados, sales de sulfonato de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éteres de alquilarilo, derivados polioxietilénicos, éteres de polietilenglicol, ésteres de polialcohol, derivados de azúcares, derivados de alcoholes y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- 50 La composición puede por lo tanto, además, incluir un tensioactivo seleccionado entre agentes emulsionantes, dispersantes, humectantes iónicos, humectantes no iónicos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos. En particular, los tensioactivos pueden seleccionarse de sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos, sales de ácidos naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con ácidos grasos, policondensados de óxido de etileno con aminas grasas, fenoles sustituidos, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados de taurina, ésteres fosfóricos de alcoholes polioxietilados, ésteres fosfóricos de fenoles polioxietilados, sales de sulfonato de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éteres de alquilarilo, derivados polioxietilénicos, éteres de polietilenglicol, ésteres de polialcohol, derivados de azúcares, derivados de alcoholes y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- 55 En las composiciones según la invención, también es posible combinar con los compuestos activos otros compuestos activos o agentes como, por ejemplo, disolventes, coloides protectores, adhesivos, agentes
- 60

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
- espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, agentes estabilizantes, incluyendo fosfato de hidrógeno isopropílico, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4-metoxifenol y 3-terc-butil-4-metoxifenol, aceites vegetales o minerales, ácidos grasos o ésteres de los mismos, agentes secuestrantes, agentes dispersantes incluyendo caseína, gelatina, sacáridos y, en particular, almidón en polvo, goma arábiga, ciertos derivados de celulosa o ácido alginico, derivados de lignina, bentonita, polímeros sintéticos hidrosolubles, en particular alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácidos poliacrílicos, y similares, así como otros ingredientes activos conocidos por sus propiedades pesticidas, en particular insecticidas o fungicidas; o propiedades promotoras del crecimiento de la planta, en particular fertilizantes, y o propiedades reguladoras del crecimiento de la planta.
- Las composiciones fungicidas de la invención pueden proporcionarse en una variedad de formas. La composición de la invención puede estar en una forma seleccionada de entre aerosoles, suspensiones, concentrados de nebulización en frío, concentrados de nebulización en caliente, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones acuosas, emulsiones de tipo acuoso, emulsiones de tipo inversas de aceite, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados en suspensión, gases comprimidos, productos de generación de gas, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, líquidos miscibles en aceite, pastas, barritas cilíndricas para plantas, velas de humo, cartuchos de humo, generadores de humo, pastillas de humo, barritas cilíndricas de humo, comprimidos de humo, botes de humo concentrados solubles, polvos solubles, concentrados en suspensión, concentrados fluidos, polvos de rastreo, líquidos de volumen ultrabajo, suspensiones de volumen ultrabajo, productos liberadores de vapor, soluciones, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, polvos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, comprimidos hidrosolubles, polvos hidrosolubles, polvos humectables y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- La suspensión para aerosol puede estar en un dispensador de aerosol. La suspensión puede ser una suspensión para cápsulas. El concentrado de suspensión se utilizará normalmente para el tratamiento de semillas. Los polvos se utilizarán normalmente para el tratamiento de semillas en seco. La composición puede estar en forma de semilla revestida con un pesticida. La solución se utilizará normalmente para el tratamiento de semillas. El polvo dispersable en agua se utilizará normalmente para el tratamiento de purines. El polvo hidrosoluble se utilizará normalmente para el tratamiento de semillas.
- Para el polvo espolvoreable o las formulaciones del tipo de dispersión, el contenido de compuestos activos puede ser de hasta el 100%. Asimismo, en las formulaciones en forma de gránulos, en particular los obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un soporte granular, o granulación usando un polvo, el contenido de los compuestos fungicidas en los gránulos está preferiblemente entre el 0,5 y el 80 %.
- Las composiciones fungicidas que son composiciones concentradas pueden incluir el compuesto activo en forma de concentrados emulsionables o solubles, en una cantidad de entre el 20 y el 100 % de los ingredientes activos. Las emulsiones o soluciones listas para su aplicación pueden contener desde el 0,001 hasta el 40 % de ingredientes activos. Debe entenderse que la expresión "ingredientes activos" en esta invención, en su caso, significa un ingrediente activo o un compuesto fungicida solos y también una combinación de estos dos ingredientes activos.
- Además del disolvente, los concentrados emulsionables pueden contener, cuando sea necesario, del 2 al 20 % de aditivos adecuados, como agentes estabilizadores, tensioactivos, agentes de penetración, inhibidores de corrosión, agentes colorantes o adhesivos.
- Las composiciones según la invención en forma de concentrados en suspensión, que también pueden ser aplicados por aspersion, se preparan en forma de productos estables y fluidos que no forman depósitos. Generalmente contienen del 2 al 75 % de ingredientes activos, del 0,5 al 15 % de tensioactivos, del 0,1 al 10 % de agentes tixotrópicos, del 0 al 10% de aditivos adecuados, como agentes antiespumantes, inhibidores de corrosión, agentes estabilizantes, agentes de penetración y adhesivos y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el que el ingrediente activo sea escasamente soluble o insoluble, o mezclas de varios de estos disolventes, orgánicos o de otro tipo.
- Algunas sustancias orgánicas sólidas o sales inorgánicas pueden disolverse en el vehículo para retardar o prevenir la sedimentación. Como alternativa, pueden utilizarse dichas sustancias como agente anticongelante para el agua.
- Las composiciones fungicidas según la invención, que tienen la forma de polvos humectables o polvos espolvoreables muy finos, generalmente se preparan de manera que contengan del 20 al 95 % de ingredientes activos. Estos pueden contener, además de un vehículo sólido, del 0 al 5 % de agente humectante, del 3 al 10 % de un agente de dispersión y en su caso, del 0 al 10 % de uno o más agentes

- estabilizantes y otros aditivos, como agentes de penetración, adhesivos, o agentes antiaglomerantes, colorantes y similares. Para obtener estos polvos espolvoreables o polvos humectables, el ingrediente activo es íntimamente mezclado en mezcladores adecuados con sustancias adicionales, y molido en molinos u otros trituradores adecuados. Así se obtienen polvos espolvoreables finos cuya humectabilidad y suspensión son particularmente ventajosas. Estos se pueden suspender con agua en cualquier concentración deseada. En lugar de polvos humectables, es posible preparar las composiciones fungicidas de la invención en forma de pastas. Las condiciones y modalidades para la preparación y uso de estas pastas son similares a las de los polvos humectables o polvos espolvoreables finos.
- 5
- 10 Como ya se ha indicado, las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones fungicidas obtenidas diluyendo con agua un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención, están incluidos en el contexto general de la presente invención. Las emulsiones pueden ser de tipo agua en aceite o aceite en agua y tener una consistencia espesa o bastante espesa.
- 15 Las distintas variantes para realizar los métodos de la invención también pueden combinarse o asociarse, total o parcialmente, unas con otras, y los expertos en la materia sabrán fácilmente cómo determinar las asociaciones o combinaciones de los modos de aplicación según la invención que sean los más adecuados para el uso de los compuestos activos concebidos.
- 20 Además de los compuestos fungicidas de la familia de los conazoles y los compuestos volátiles antes mencionados, las composiciones de la invención pueden comprender también otros compuestos activos y en particular uno o más compuestos activos útiles para proteger a las plantas de las plagas. Entre estos compuestos activos, las composiciones pueden incluir uno o más compuestos de cera de recubrimiento de frutas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas o fungicidas o compuestos de regulación del crecimiento.
- 25
- Los ingredientes activos adicionales insecticidas, acaricidas o nematocidas que pueden utilizarse solos o en combinación con otros ingredientes activos, en particular pesticidas, en la composición según la invención pueden incluir abamectina, acefato, acetamiprida, ácido oleico, acrinatrina, aldicarb, alanicarb, aletrina [isómeros(1R)], α -cipermetrina amitraz, azadiractina, azamétifós, etilazinfós, metilazinfós, Bacillus thuringiensis, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifentrina, bioaltrina, bioaletrina (isómero s-ciclopentenilo), bioresmetrina, bórax, buprofezina, butocarboxim, butoxicarboxim, butóxido de piperonilo, cadusafós, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, cartap, hidrocloreto de cartap, clordano, cloretóxifós, clorfenapir, clorfenvinfós, clorfluazuron, clormefós, cloropiricarb, clorpirifós, metilclorpirifós, cloruro de mercurio, cumafós, criolita, criomazina, cianofós, cianuro de calcio, cianuro de sodio, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina [isómeros (1R) trans], dazomet, DDT, deltametrina, demeton-s-metilo, diafentiurón, diazinón, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, diclorvos, dicrotofós, diflubenzurón, dimetoato, dimetilvinfós, diofenolano, disulfotonsulfona, DNOC, empertrina [isómeros(EZ)-(1R)], endosulfano, esfenvalerato, etiofencarb, etión, etiprol con el nombre químico 5-amino-3-ciano-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsufinilpirazol, etoprosfós, etofenprox, etrimfós, fanfur, fenitrotión, fenobucarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fentión, fenvalerato, fipronilo, flucicloxurón, flucitrinato, flufenoxurón, flufenprox, flumetrina, fluofenprox, fluoruro de sodio, fluoruro de sulfuro, fonofós, formetanato, clorhidrato de formetanato, formotión, furatiocarb, HCH gamma, halofenozida, heptacloro, heptenofós, hexaflumurón, hexafluorosilicato de sodio, aceites de alquitrán, petróleo, hidrametilnon, cianuro de hidrógeno, hidropreno, imidacloprid, isazofós, isofenofós, isoprocarb, metilisotiocianal, isoxatión, lambdacialotrina, laurato de pentaclorofenilo, lufenurón, malatión, mecarbam, metacrifós, metamidofós, metidatión, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxicloro, metolcarb, mevinfós, milbemectina, monocrotofós, naled, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, ometoato, oxamilo, metiloxidemetón, Paecilomyces fumosoroseus, paratión, metilparatión, pentaclorofenol, pentaclorofenóxido de sodio, permetrina, fenotrin [isómero(1R) trans], fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidón, fosfina, fosfuro de aluminio, fosfuro de magnesio, fosfuro de zinc, foxim, pirimicarb, etilpirimifós, metilpirimifós, polisulfuro de calcio, praletrina, profenofós, propafós, propetamfós, propoxur, protiofós, piraclófós, piretrinas (crisantematos, piretratos, piretro), piretrozina, piridaben, piridafentión, piriproxifeno, quinalfós, resmetrina, rolenona, silafluofeno, sulcofuron-sodio, sulfotep, sulfuramida, sulprofós, α -fluvalinato, tebufenozida, tebupirifós, teflubenzurón, teflutrina, temefós, terbufós, tetraclorvinfós, tetrametrina, tetrametrina [isómeros (1R)], theta-cipermetrina, tiociclam, oxalato de hidrógeno tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometón, tralometrina, transflutrina, triazamato, triazofós, triclorfón, triflumurón, trimetacarb, vamidotión, xililcarb, zeta-cipermetrina, 3-acetil-5aminol-[2,6-dicloro-4(trifluorometil)fenil]-4-metil-sulfinilpirazol y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- Los ingredientes fungicidas activos adicionales que se pueden usar solos o en combinación con otros ingredientes activos, concretamente pesticidas, en la composición según la invención puede incluir 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, Ampelomyces quisqualis, azaconazol, azoxistrobina, Bacillus subtilis, benalaxil, benomilo, bifenilo, bitertanol, blastocidina s, caldo bordeles, bórax, bromuconazol,

bupirimato, carboxina, polisulfuro de calcio, captafol, captano, carbendazim, carpropamida, carpropamida, quinometionato, clorotalonilo, clozolinato, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclóruo de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, dazomet, debacarb, diclofluanida, diclomezina, diclorofeno, diclocimet, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazole, dinobuton, dinocap, difenilamina, ditianón, dodemorf, acetato de dodemorf, dodina, dodina de base libre, edifenfós, epoxiconazol, etasulfocarb, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfin, fenfuram, fenhexamida, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flouroimida, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fosetil aluminio, fuberidazol, furalaxil, Fusarium oxysporum, Gliocladium virens, guazatina, acetatos de guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris[albesilato] de iminoctadina, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, kasugamicina, kasugamicina, hidrocloreuro hidrato, kresomix-metilo, manganeso-cobre, mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronilo, cloruro de mercurio (II), óxido de mercurio (II), cloruro de mercurio (I), metalaxilo, metalaxilom, metam, metam-sodio, metconazol, metasulfocarb, isotiocianato de metilo, metiram, metominostrobina, miclotbutanilo, nabam, ácido nafténico, natamicina, nickelbis (dimetiliditiocarbamato), nitrotal-isopropilo, nuarimol, octilnona, ofurace, ácido oleico (ácidos grasos), oxadixilo, oxina-cobre, oxicarboxina, penconazol, pencicurón, pentaclorofenol, laurato pentaclorofenilo, perfurazoato, acetato de fenilmercurio, Phlebiopsis gigante, ftalida, piperalina, polioxina b, polioxinas, polioxorim, sulfato potásico de hidroxiquinolina, probenazol, procloraz, procimidona, clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, pirazofós, piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, piroquilón, quinoxifeno, quintoceno, sec-butilamina, 2-fenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, espiroxamina, Streptomyces griseoviridis, azufre, aceites de alquitrán, tebuconazol, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tolclofós-metilo, tolilfluanida, triadimefón, triadimefón, triadimenol, triazóxido, Trichoderma harzianum, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina, vinclozolina, naftenato de zinc, zineb, ziram.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para controlar enfermedades de las plantas causadas por organismos fitopatógenos o asociadas a estos en plantas o productos vegetales, el método comprendiendo la etapa de exponer a la planta o al producto vegetal a una composición como la que se ha descrito arriba.

La invención también se extiende a la aplicación secuencial de los compuestos fungicidas. Este modo de aplicación secuencial puede, en particular, adoptar la forma de una o más aplicaciones del aceite volátil, seguidas de una o más aplicaciones de, por ejemplo, imazalilo o procloraz. Obviamente, la secuencia inversa consistente en una o más aplicaciones de imazalilo o procloraz seguidas de una o más aplicaciones del aceite volátil se puede aplicar en su lugar.

Por lo tanto, en un aspecto preferido de la presente invención, en el que el microorganismo fitopatógeno es un hongo fitopatógeno, el método comprende las etapas de aplicar a las plantas o productos vegetales, ya sea secuencial o simultáneamente, al menos un fungicida a base de conazol seleccionado de imazalilo, procloraz, complejos de metales de estos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos, y al menos un compuesto fungicida que es un aceite volátil fungicida, en el que el aceite volátil fungicida es n-hexanal.

La composición fungicida de la invención se puede aplicar de diferentes maneras incluyendo, en particular, espolvoreo, aplicación con brocha, inmersión, pulverización, humo o nebulización.

Durante la aplicación de los compuestos activos de la composición según la invención por inmersión, en particular de la fruta, la solución utilizada ventajosamente comprende del 0,05 al 3 % de ingredientes activos, preferiblemente del 0,1 al 2 %. Otras variantes dependerán de la(s) parte(s) de la planta o vegetal que sean tratadas o que deban ser tratadas.

Por lo tanto, los métodos según la invención pueden llevarse a cabo para el tratamiento o protección de plantas o semillas frente a propagaciones, en particular de granos, semillas, tubérculos o rizomas, para el tratamiento de raíces, o como alternativa, de la fruta u otras partes de la planta que posean un valor económico o agronómico sustancial. Además, los métodos de la invención pueden llevarse a cabo en numerosas etapas del desarrollo de las plantas, en particular para el tratamiento de las semillas, plantones, plantas de semillero para el trasplante, plantas o frutas antes o después de la cosecha.

Los cultivos tratados ventajosamente según la presente invención incluyen frutas de pepita como manzanas y peras; cítricos como naranjas, limones, limas, mandarinas y pomelos; fruta de hueso, como

melocotones, ciruelas, nectarinas, cerezas y albaricoques; así como también uvas, patatas, cucurbitáceas, kiwis, plátanos, fresas, tomates, melones y piñas.

5 Algunas de las clases de hongos tratados ventajosamente utilizando las composiciones y métodos de la invención para diferentes cultivos se exponen a continuación:
frutas de pepita (manzanas, peras): *Penicillium expansum*, *Gloeosporium* sp, *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructigena*, *Mucor* spp.

10 cítricos (naranjas, limones, limas, mandarinas, pomelos): *Penicillium italicum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium digitatum*, *Geotrichum candidum*, *Phomopsis citri*, *Diplodia natalensis*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Alternaria citri*;

kiwi: *Botrytis cinerea*;

15 mango: *Colletotrichum gloeosporioides*, *Diplodia natalensis*;

plátanos: *Thielaviopsis paradoxa*, *Fusarium semitectum*, *Colletotrichum musae*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium paleo-roseum*, *Acremonium* sp., *Botryodiplodia theobromae*, *Seratocystis paradoxa*, *Nigrospora sphaerica*;

20

tomates: *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*;

melones: *Botrytis cinerea*, *Alternaria solani*, *Alternaria alternata*, *Fusarium* sp. (*oxysporum*, *roseum*, *solani*), *Colletotrichum gloeosporioides*, *Penicillium* sp., *Phomopsis* sp.;

25

aguacates: *Colletotrichum gloeosporioides*, *Botryodiplodia theobromae*;

piñas: *Ceratocystis paradoxa*.

30 Es importante señalar que las diversas variantes o realizaciones de las composiciones y de los métodos de tratamiento o protección según la invención forman parte integrante de la presente invención, siendo posible, además, combinar o asociar dichas variantes diferentes entre sí.

35 La parte de la planta puede ser una fruta y el método puede llevarse a cabo después de la cosecha. Las plantas o partes de la planta pueden ser sumergidas, rociadas, cepilladas o incorporadas en cera de frutas en una solución de la composición. Las plantas o partes de la planta pueden ser sumergidas, rociadas, cepilladas o incorporadas en cera de frutas en una solución de la composición comprendiendo del 0,01 al 2 % de la composición. La fruta o parte de la planta puede ser seleccionada del grupo consistente en frutas de pepita, cítricos, mangos, kiwis, plátanos, patatas, cucurbitáceas, tomates,
40 aguacates, melones y piñas.

La composición puede consistir en un compuesto fungicida de la familia de los conazoles seleccionado de imazalilo y procloraz, por lo menos un aceite volátil lineal que es n-hexenal y hasta un 99 % de vehículo y/o hasta un 25 % de uno o más tensioactivos y/o hasta un 25 % de uno o más agentes de formulación, en donde la relación de las cantidades de compuestos fungicidas y el aceite volátil varía de
45 0,05 a 10.

En un aspecto preferido, el método de la presente invención puede utilizarse para el tratamiento de organismos fitopatógenos de fruta, que comprende poner en contacto dicha fruta con una composición que consiste, esencialmente, en un compuesto fungicida de la familia de los conazoles seleccionado de imazalilo y procloraz, al menos un aceite volátil lineal que es n-hexenal y hasta el 99 % de vehículo o hasta el 25 % de uno o más tensioactivos o hasta el 25 % de uno o más agentes de formulación, en donde la relación entre las cantidades o el compuesto fungicida y el aceite volátil varía entre 0,05 y 10, en donde dicho método se lleva a cabo después de la cosecha y en donde la fruta se sumerge en una
55 solución que comprende de 0,01 % a 2 % de la composición.

La invención se ilustra a continuación con referencia a los siguientes ejemplos que ilustran los diversos aspectos de la presente invención. No obstante, estos ejemplos no pretende limitar en modo alguno el alcance de la invención.

60

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la eficacia de la composición según la invención para controlar el *Penicillium italicum*. El ensayo se llevó a cabo in vitro.

Las composiciones fungicidas se utilizaron en forma de producto formulado en un medio PDA en superfusión en dosis de 6 ml de soluciones fungicidas junto con 1000 ml de PDA por pocillo de 20 mm de diámetro de una placa de microtitulación (cuatro repeticiones/producto). Un día después, se colocó una microgota de una suspensión acuosa de *Penicilium italicum* complementada con 400 ppm de Tween 20 en la superficie de cada pocillo de la placa de microtitulación. Entonces se incubaron los cultivos a 22 °C con una humedad relativa del 60 % en una luz tenue hasta que el cultivo de control (sin fungicida) cubrió toda la superficie del pocillo. Luego se midió el diámetro de cada colonia y, en comparación con el control sin tratamiento, se calculó el porcentaje de eficacia utilizando la fórmula

$$(\text{diámetro del control} - \text{diámetro del ensayo}) / \text{diámetro del control} \times 100$$

Los resultados se presentan en la Tabla 1, a continuación:

TABLA 1

	Crecimiento radial del hongo (mm)	Eficacia (%)
Control	20	-
procloraz a 60 ppm	18	10
hexanal 60 ppm	19	5
hexanal + procloraz a 60 + 60 ppm	12	40

Las aplicaciones tanto de solo procloraz (60 ppm), como de solo hexanal (60 ppm) mostraron resultados deficientes. Cuando se combinó procloraz (60 ppm) y hexanal (60 ppm), la composición demostró una sinergia muy potente, proporcionando un nivel significativo de control sobre el crecimiento del hongo.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la eficacia de la composición según la invención para combatir el *Penicillium expansum* en manzanas. El ensayo se llevó a cabo in vivo.

Las composiciones fungicidas se usaron en solución con las dosis detalladas en la Tabla 2. Se trataron manzanas de la variedad Golden, que no se habían tratado después de la cosecha, rociándoles una solución de fungicida hasta empezar a gotear con las dosis descritas en la Tabla 2 (10 manzanas por producto). Seis horas más tarde, la fruta fue inoculada rociándole una suspensión acuosa de 150000 esporas/ml de *Gloeosporium* spp obtenida de un precultivo en un medio PDA. Esta inoculación por rociado se realizó hasta que la fruta empezó a gotear. Entonces se almacenó la fruta en un lugar oscuro a 20 °C y con una humedad relativa del 100 % y los resultados de la enfermedad se midieron tres semanas más tarde, durante un período de dos semanas. Se contó el número de muestras de fruta afectadas por podredumbre y, en comparación con el control sin tratamiento, se calculó el porcentaje de eficacia utilizando la fórmula

$$(\text{diámetro del control} - \text{diámetro del ensayo}) / \text{diámetro del control} \times 100$$

TABLA 2

	Eficacia (%)
Tratamiento de control	0
Hexanal a 1000 ppm	12
Imazilo a 250 ppm	28
Hexanal a 1000 ppm + imazilo a 250 ppm	65

De nuevo, cada composición fungicida de hexanal (1000 ppm) e imidazalilo (250 ppm) tomadas por separado no controlaron el crecimiento del hongo, mientras que la composición demostró una sinergia significativa y proporcionó un alto nivel de control (hexanal, 1000 ppm e imidazalilo, 250 ppm).

EJEMPLO 3

Este ejemplo muestra la eficacia de una composición según la invención para combatir *Geotrichum candidum* en cítricos. Este ensayo se llevó a cabo in vivo.

5

Las composiciones fungicidas se usaron en solución con las dosis detalladas en la Tabla 3. Se trataron cítricos de la variedad Valencia, que no se habían tratado después de la cosecha, rociándoles una solución de fungicida hasta empezar a gotear con las dosis descritas en la Tabla 3 de resultados (10 cítricos por producto). Se efectuó una primera inoculación mediante unos raspados previos con una suspensión de 150000 esporas/ml de *Geotrichum candidum*, obtenida de un precultivo en un medio PDA. Seis horas más tarde, se aplicó el producto en ensayo hasta que la fruta empezó a gotear. Entonces se almacenó la fruta en un lugar oscuro a 5 °C y con una humedad relativa del 100 % y los resultados de la enfermedad se midieron 28 días más tarde.

10

15

Se contó el número de muestras de fruta afectadas por podredumbre y, en comparación con el control sin tratamiento, se calculó el porcentaje de eficacia que se muestra en la siguiente Tabla 3:

TABLA 3

20

	Eficacia (%)
Tratamiento de control	0
Hexanal a 1500 ppm	20
Imazilo a 500 ppm	0
Hexanal a 1500 ppm + imazilo a 500 ppm	55

25

De nuevo, cada fungicida tomado por separado no controló el crecimiento del hongo, mientras que la combinación demostró una sinergia muy potente y proporcionó un nivel de control significativo.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Composición fungicida sinérgica para su uso en el tratamiento o control de enfermedades de las plantas causadas por hongos fitopatógenos o asociadas a estos, la composición comprendiendo: al menos un fungicida a base de conazol, en el que el fungicida a base de conazol se selecciona de imazalilo, procloraz, complejos de metales de éstos y mezclas de cualquiera de dos o más de éstos; y al menos un compuesto fungicida que es un aceite volátil fungicida, en el que el aceite volátil fungicida es n-hexanal.
2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el fungicida a base de conazol es imazalilo.
3. Composición, según la reivindicación 1, en la que la relación entre los pesos de el al menos un fungicida a base de conazol y el al menos un aceite volátil es entre 1:5 y 1:0,25 (w/w).
4. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un vehículo sólido seleccionado de resinas naturales, resinas sintéticas, ceras, silicatos, polvos de arcilla, gránulos de arcilla, tierra de diatomeas, bentonita ácida, talcos de hidrato de óxido de silicio sintético, cerámica, sericita, cuarzo, azufre, carbón activo, carbonato cálcico, sílice hidratada, fertilizantes industriales y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
5. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 inclusive, que comprende un vehículo líquido seleccionado entre agua, alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos no aromáticos, ésteres, nitrilos, éteres, dioxanos, amidas, hidrocarburos halogenados, sulfóxido de dimetilo, aceites vegetales, ceras de recubrimiento de frutas y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
6. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un tensioactivo seleccionado entre agentes emulsionantes, dispersantes, humectantes iónicos, humectantes no iónicos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
7. Composición, según la reivindicación 6, en la que el tensioactivo es seleccionado de sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos, sales de ácidos naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con ácidos grasos, policondensados de óxido de etileno con aminas grasas, fenoles sustituidos, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados de taurina, ésteres fosfóricos de alcoholes polioxietilados, ésteres fosfóricos de fenoles polioxietilados, sales de sulfonato de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éteres de alquilarilo, derivados polioxietilénicos, éteres de polietilenglicol, ésteres de polialcohol, derivados de azúcares, derivados de alcoholes y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
8. Composición, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está en una forma seleccionada de entre aerosoles, suspensiones, concentrados de nebulización en frío, concentrados de nebulización en caliente, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones acuosas, emulsiones de tipo acuoso, emulsiones de tipo inversas de aceite, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados en suspensión, gases comprimidos, productos de generación de gas, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, líquidos miscibles en aceite, pastas, barritas cilíndricas para plantas, velas de humo, cartuchos de humo, generadores de humo, pastillas de humo, barritas cilíndricas de humo, comprimidos de humo, concentrados solubles, polvos solubles, concentrados en suspensión, concentrados fluidos, polvos de rastreo, líquidos de volumen ultrabajo, suspensiones de volumen ultrabajo, productos liberadores de vapor, soluciones, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, polvos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, comprimidos hidrosolubles, polvos hidrosolubles, polvos humectables y mezclas de cualquiera de dos o más de estos.
9. Método para controlar enfermedades de las plantas causadas por organismos fitopatógenos o asociadas a estos en plantas o productos vegetales, el método comprendiendo la etapa de exponer la planta o producto vegetal a una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 inclusive.
10. Método para controlar enfermedades de las plantas causadas por un hongo fitopatógeno o asociadas a este, el método comprendiendo las etapas de aplicar a las plantas o productos vegetales, ya sea secuencial o simultáneamente, al menos un fungicida a base de conazol seleccionado de imazalilo, procloraz, complejos de metales de estos y mezclas de cualquiera de dos o más de estos, y al menos un compuesto fungicida que es un aceite volátil fungicida, en el que el aceite volátil fungicida es n-hexanal.

11. Método, según la reivindicación 10, en el que el fungicida a base de conazol es seleccionado de imazalilo y procloraz.
12. Método, según la reivindicación 10 u 11, en el que la relación de los pesos entre el al menos un fungicida a base de conazol y el al menos un aceite volátil es entre 1:5 y 1:0,25.
- 5