

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 497**

51 Int. Cl.:

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 37/06 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2008 PCT/EP2008/001881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08119439**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2008 E 08716391 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2129223**

54 Título: **Composiciones fungicidas que comprenden un derivado de carboxamida, ciprodinil y ácido graso insaturado**

30 Prioridad:

29.03.2007 EP 07006562

04.04.2007 EP 07007011

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

31.05.2017

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)

Schwarzwaldallee 215

4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

GUYON, FREDERIQUE y

LEUENBERGER, SIMON

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 614 497 T3

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

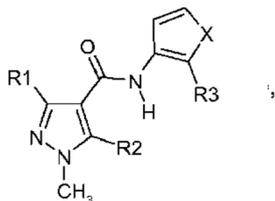
DESCRIPCIÓN

Composiciones fungicidas que comprenden un derivado de carboxamida, ciprodinil y ácido graso insaturado

5 La presente invención se refiere a una composición, tal como una composición acuosa, que comprende (i) una pirazol carboxamida fungicida, más específicamente (i) (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, (ii) ciprodinil y (iii) un ácido graso C₁₈ insaturado seleccionado de ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y al uso de dicha composición para controlar enfermedades en plantas a través de su aplicación a material de propagación de plantas.

10

Se describen pirazol carboxamidas fungicidas de fórmula



15 donde R₁ es CH₃, CHF₂ o CF₃; R₂ es H, F o Cl; X es -S- o -CH=CH-; y R₃ es biciclopropilo, 1,3-dimetilbutilo o 1,3,3-trimetilbutilo; en los documentos WO 03/74491, EP-A-0737682 y WO 03/10149. Dichas pirazol carboxamidas son eficaces contra hongos fitopatógenicos que pertenecen a la clase de ascomicetes, basidiomicetes y deuteromicetes y pueden usarse como fungicidas de tratamiento de semillas. Algunos de los compuestos descritos anteriormente son particularmente eficaces contra *Ustilago* spp., *Rhizoctonia* spp., *Tilletia* spp. y *Microdochium* spp.

20

El documento EP-0-310-550 describe el fungicida ciprodinil ((4-ciclopropil-6-metil-pirimidin-2-il)-fenil-amina), que es eficaz contra varias enfermedades causadas por ascomicetes o deuteromicetes y también puede usarse como fungicida de tratamiento de semillas. El ciprodinil es particularmente eficaz contra *Helminthosporium* spp., *Drechslera* spp., *Botrytis* spp., *Pseudocerosporella* spp. y *Erysiphe* spp.

25

Se describen mezclas fungicidas que comprenden el compuesto descrito anteriormente y ciprodinil en los documentos WO 06/15865, WO 06/105888 y WO 05/41653. Dichas mezclas son de alto interés para la protección de cultivos, especialmente para el tratamiento de semillas, ya que los espectros de enfermedad de ambos fungicidas son complementarios, haciendo que dicha mezcla sea adecuada para controlar un amplio espectro de enfermedades importantes.

30

En el tratamiento de semillas, los fungicidas se usan generalmente en forma de formulaciones sólidas o líquidas. La mayoría de formulaciones sólidas tienen la propiedad desfavorable de soltar polvo durante la manipulación. Por esta razón, generalmente se prefieren formulaciones líquidas por la mayoría de usuarios finales. El usuario final típicamente diluye la formulación con agua. Como las formulaciones acuosas generalmente tienen una mejor miscibilidad en agua en comparación con formulaciones no acuosas, se prefieren adicionalmente las formulaciones acuosas. Además, las formulaciones acuosas típicamente no están asociadas con altos costes de producción.

35

Debido a su amplio espectro de enfermedad, la combinación mencionada anteriormente puede usarse una gran diversidad de cultivos y, por consiguiente, en diversas condiciones climáticas. Por esta razón, es importante proporcionar una formulación con buena estabilidad en almacenamiento en una amplia gama de temperaturas de almacenamiento y niveles de humedad. Como el ciprodinil y el compuesto descrito anteriormente son ambos compuestos sustancialmente insolubles en agua, la preparación de formulaciones acuosas, que tienen dicha buena estabilidad en almacenamiento, es particularmente difícil.

40

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que las composiciones, particularmente las composiciones acuosas, de acuerdo con la invención tienen buena estabilidad en almacenamiento.

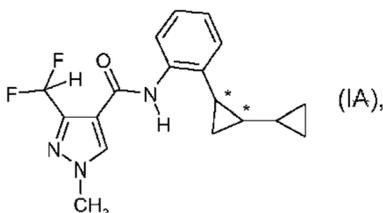
45

Sin embargo, las composiciones de acuerdo con la invención también tienen propiedades ventajosas sorprendentes adicionales. Ejemplos de dichas propiedades ventajosas que pueden mencionarse son: comportamiento ventajoso durante la formulación y/o tras la aplicación, por ejemplo, tras la dilución o mezcla en tanque con otros productos. Otros ejemplos de dichas propiedades ventajosas que pueden mencionarse son características mejoradas de las plantas, incluyendo: rendimientos del cultivo, menos hojas basales muertas, brotes más fuertes, color más verde de las hojas, menor necesidad de fertilizantes, menor necesidad de semillas, menor aclimatación de la planta (alojamiento) y/o vigor mejorado de la planta.

50

El primer compuesto de la composición de acuerdo con la invención es (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-

difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico que tiene la fórmula (I).



5 El compuesto de fórmula (I) se describe en el documento WO 03/74491 y tiene dos centros quirales (resaltados por
 asteriscos anteriormente) y, por consiguiente, se produce en dos "isómeros trans" ([2-((1S,2R)-biciclopropil-2-il)-
 fenil]-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y [2-((1R,2S)-biciclopropil-2-il)-fenil]-amida del
 10 ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico) y en dos "isómeros cis" ([2-((1R,2R)-biciclopropil-2-il)-fenil]-
 amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y [2-((1S,2S)-biciclopropil-2-il)-fenil]-amida del ácido
 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico. Como fungicida de tratamiento de semillas el compuesto de fórmula
 (I) se usa preferiblemente en forma de una mezcla racémica de los cuatro isómeros con un contenido de "isómeros
 trans" del 85 al 99% en peso.

15 El ciprodinil puede usarse en forma libre o como una sal o complejo metálico del mismo. En una realización de la
 invención, el ciprodinil se usa en forma libre.

La expresión "ácido graso C₁₈" significa un ácido graso con 18 átomos de carbono, siendo el ácido graso C₁₈
 preferido el ácido oleico. Una ventaja de esta realización de la invención es que el ácido oleico es menos caro que el
 20 ácido linoleico o el ácido linoléico.

En general, la relación ponderal del compuesto de fórmula (I) a ciprodinil es de 20:1 a 1:20; preferiblemente de 10:1
 a 1:10; más preferiblemente de 5:1 a 1:5; e incluso más preferiblemente de 2:1 a 1:2.

En general, la relación ponderal del ácido graso C₁₈ insaturado a ciprodinil es de 4:1 a 1:4; más preferiblemente de
 25 7:3 a 3:7; incluso más preferiblemente de 3:2 a 2:3, aún incluso más preferiblemente de 3:2 a 1:1. En una
 realización, dicha relación ponderal es de aproximadamente 56:44.

Un aspecto adicional de la invención es una composición acuosa que comprende los compuestos (i), (ii) y (iii) de
 acuerdo con la invención. Dicha composición se usa preferiblemente como una composición de tratamiento de
 30 semillas.

Por consiguiente, la invención se refiere también a una composición acuosa, que comprende:

- (i) (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico;
 (ii) ciprodinil; y
 35 (iii) un ácido graso C₁₈ insaturado seleccionado de ácido oleico, ácido linoleico y ácido linoléico.

La presente invención proporciona una composición como se describe en este documento, donde el compuesto de
 fórmula (I) es (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico.

40 De acuerdo con la invención, la expresión "composición acuosa" se refiere a una composición, que comprende una o
 más fases líquidas, siendo una de ellas acuosa, y puede comprender adicionalmente una o más fases no líquidas,
 tales como fases sólidas. Típicamente, la fase predominante en peso es una fase acuosa y se llama la "fase
 continua".

45 En una realización preferida de la invención, la composición acuosa comprende al menos el 1% en peso, más
 preferiblemente al menos el 2% en peso, del compuesto de fórmula (I) además de al menos el 1% en peso de
 ciprodinil, más preferiblemente al menos el 2% en peso de ciprodinil. De acuerdo con la invención todos los valores
 "de % en peso" se calculan basándose en el peso de la composición total.

- 50 En una realización preferida adicional, la composición acuosa comprende:
 (a) del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 10% en
 peso, y mucho más preferiblemente del 1 al 5% en peso, del compuesto de fórmula (I);
 (b) del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 10% en
 peso, y mucho más preferiblemente del 1 al 5% en peso, de ciprodinil; y
 55 (c) del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 10% en
 peso, y mucho más preferiblemente del 1 al 5% en peso, del ácido graso C₁₈ insaturado.

La expresión "estabilidad en almacenamiento" aplicada a una "composición acuosa" significa, en líneas generales,
 que la composición acuosa no se deteriora durante un periodo típico de almacenamiento, cuando se almacena

dentro de un intervalo de temperaturas, que incluyen temperaturas extremas que pueden experimentarse en condiciones normales de almacenamiento. El término "deteriorar" aplicado a una "composición acuosa" significa que las "características de relevancia para el usuario final" de la composición no diluida o de la composición diluida en agua - para dar concentraciones probables a aplicarse por el usuario final - no empeoran durante las condiciones de almacenamiento mencionadas anteriormente. Las "características de relevancia para el usuario final" son características relacionadas con el uso pretendido. Dicho uso pretendido puede ser, aunque sin limitación, el uso de la composición diluida en agua. Ejemplos de dichas características relevantes son: empeoramiento del aspecto visual de la formulación (por ejemplo, floculación, separación adicional de fases, formación de sedimentos); crecimiento mínimo o ausente de cristales en la composición líquida durante el tiempo de almacenamiento; crecimiento mínimo o ausente de cristales en dilución en agua; redispersión completa de cualquier residuo no emulsionado después de dilución en agua y/o pequeñas gotas uniformes de emulsión en dilución en agua. De acuerdo con la invención "desarrollo de cristales" significa crecimiento no aceptable de cristales según consideraciones comerciales, tales como cualquier crecimiento de cristales que pueda reducir la facilidad de manipulación de la composición por el usuario. Ejemplos de dicho crecimiento no aceptable de cristales son (i) el desarrollo de cristales dentro de la composición, que conduce a sedimentación acelerada y, por lo tanto, a pérdida de ingrediente activo o (ii) desarrollo de cristales cuando la composición se diluye en agua, que puede causar bloqueo del filtro/aparato durante la aplicación por el usuario final.

Los productos comerciales vendidos a los usuarios finales se mencionan típicamente como "concentrados". En muchos casos, el usuario final empleará formulaciones diluidas (tales como, por ejemplo, una dilución 1:4 con agua), pero en muchos casos, los concentrados también pueden usarse sin dilución. Las "formulaciones diluidas", por ejemplo, la forma de aplicación principal de la formulación de acuerdo con la invención, puede contener, por ejemplo, del 0,01 al 5% en peso del compuesto de fórmula (I), del 0,01 al 5% en peso de ciprodinil y del 0,01 al 5% en peso del ácido graso C₁₈ insaturado.

Las composiciones acuosas que comprenden (i) el compuesto de fórmula (I), (ii) ciprodinil y (iii) el ácido graso C₁₈ insaturado seleccionado de ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico pueden ser, por ejemplo, aunque sin limitación, las siguientes formulaciones de tratamiento de semillas: emulsiones, soluciones, suspensiones de cápsulas, suspoemulsiones o microemulsiones. En la industria de tratamiento de semillas, las suspoemulsiones también pueden mencionarse según el término más amplio de "concentrado fluido" o "concentrado dispersable" y las emulsiones también pueden mencionarse como "emulsiones de aceite en agua". Mientras las emulsiones típicamente tienen tamaños de gota de aproximadamente 1 a 10 micrómetros, las microemulsiones típicamente tienen tamaños de gota de menos de 1 micrómetro.

En una realización de la invención, la composición acuosa comprende una fase acuosa continua y al menos una fase dispersada, que se estabiliza por al menos un dispersante. Las fases dispersadas pueden ser fases líquidas o sólidas, en dichos casos el dispersante también puede mencionarse como emulsionante o dispersante de partículas, respectivamente. Ejemplos de esta realización son: emulsiones o microemulsiones (al menos una fase dispersada líquida); suspensiones de cápsulas (al menos una fase dispersada sólida); y suspoemulsiones (al menos una fase dispersada líquida y al menos una fase dispersada sólida). Se prefieren suspoemulsiones, emulsiones o microemulsiones; son más preferidas las suspoemulsiones.

Con esta realización, se prefieren las composiciones que comprenden una fase acuosa continua y al menos una fase líquida dispersada, que es estabilizada por al menos un dispersante.

Dentro de esta realización, se prefieren adicionalmente composiciones donde una fase dispersada líquida comprende ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado. Generalmente, sustancialmente todo el ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado que está presente en la composición está comprendido en dicha fase dispersada líquida.

En composiciones preferidas de acuerdo con la invención está presente una única fase dispersada líquida, que generalmente comprende sustancialmente todo el ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado que está presente en la composición.

Dentro de esta realización, se prefieren adicionalmente composiciones donde una fase dispersada sólida comprende el compuesto de fórmula (I).

Dentro de esta realización, se prefieren composiciones en forma de suspoemulsiones, donde una fase dispersada líquida comprende ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado seleccionado de ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico y donde una fase dispersada sólida comprende el compuesto de fórmula (I).

La presente invención aún proporciona adicionalmente una composición de acuerdo con la reivindicación 2, donde la relación ponderal del ácido graso C₁₈ insaturado a ciprodinil es de 4:1 a 1:4. En una realización particular, la composición comprende al menos el 1% en peso de ciprodinil. En una realización adicional, la composición comprende del 1 al 10% en peso de ciprodinil.

De acuerdo con la invención, un "dispersante" es típicamente un dispersante no iónico, aniónico, catiónico o

anfotérico que tiene buenas propiedades emulsionantes y/o dispersantes de partículas. De acuerdo con la invención puede estar presente un único dispersante o dos o más dispersantes. Si se elige un único dispersante, que tiene buenas propiedades emulsionantes, así como dispersantes de partículas, dicho único dispersante puede ser suficiente incluso en el caso de que esté presente una fase dispersada líquida y una sólida. Si está presentes dos dispersantes, típicamente uno es un dispersante aniónico y uno es un dispersante no iónico. Los dispersantes generalmente aplicables en la tecnología de formulación son bien conocidos para los expertos en la materia. Entre los dispersantes no iónicos se pueden mencionar: alcoholes grasos etoxilados; tristirilfenol etoxilado; nonilfenol alcoxilado; copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; butanol alcoxilado, por ejemplo, "Toximul 8320"®, "Witconol NS-500LQ"®, "Atlas G-5000"®, "Antarox B/848"® o "Emulsogen 3510"®; polímeros de polivinilpirrolidona; trioleato de sorbitán; trioleato de sorbitán etoxilado, oleil-poliglicoléteres, tales como "Genapol O100"® o "Agnique FOH 181-10"®; o dispersantes de políéster modificado, tal como "Hypermer A70"® o "Atlox 4914"®.

Entre los dispersantes aniónicos pueden mencionarse sales de ácidos poliacrílicos; sales de ácido lignosulfónico; sales de ácido fenolsulfónico o (mono- o dialquil)naftalenosulfónico; sales de laurilsulfato; sales de ácido lignosulfónico etoxilado; ácidos grasos etoxilados; fenoles sustituidos (en particular, alquilfenoles o arilfenoles, tales como mono- y dipolioxialquilen alquilfenol) con fosfatos; carboxilatos o sulfatos de alquilfenol alcoxilado; sales de ésteres de ácido sulfosuccínico; tristirilfenoles fosfatados o sulfatados etoxilados, tales como "Soprophor 4D 384"®, "Agnique TSP-16SA-B", "Dispersogen GRTE" o "Steol TSP-16 N"; sales de polímeros de ácido maleico, tales como "Sokalan CP9"®; o sal de calcio de ácido dodecil-bencenosulfónico.

Entre los dispersantes catiónicos pueden mencionarse aminas grasas etoxiladas.

De acuerdo con la invención, "alcoxilado" significa sustituido con unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno.

Un ejemplo de un dispersante que tiene principalmente propiedades emulsionantes es trioleato de sorbitán. Un ejemplo de un dispersante que tiene principalmente propiedades dispersantes de partículas es sal de amonio de sulfato de tristirilfenol etoxilado.

Un ejemplo de un dispersante que tiene propiedades tanto emulsionantes como dispersantes de partículas es un copolímero de óxido etileno/óxido de propileno.

Las composiciones de acuerdo con la invención, que contienen al menos una fase dispersada, típicamente incluyen del 1 al 69% en peso de al menos un dispersante, preferiblemente del 1 al 20% en peso, más preferiblemente del 5 al 20% en peso.

En otra realización de la invención, el compuesto de fórmula (I), ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado se solubilizan por al menos un agente solubilizante en la fase acuosa continua. Un ejemplo típico de esta realización es una solución. Dicho agente solubilizante es capaz de disolver completamente el compuesto de fórmula (I), ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado en la fase acuosa y está presente típicamente en una cantidad del 5 al 40% en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención típicamente comprenden también adyuvantes de formulación adicionales. De acuerdo con la invención, la expresión "adyuvante de formulación adicional" se refiere a un material orgánico o inorgánico natural o sintético con el que los ingredientes activos, el ácido graso C₁₈ insaturado y agua se combinan para facilitar la aplicación de los ingredientes activos al material de propagación de plantas. Estos adyuvantes son, por tanto, generalmente inertes, y deben ser agrícolamente aceptables, en particular para el material de propagación de plantas que se está tratando. Adyuvantes típicos son, por ejemplo, vehículos, diluyentes, disolventes, cargas, biocidas, agentes anticongelantes, adhesivos, espesantes, agentes antiespumantes y pigmentos.

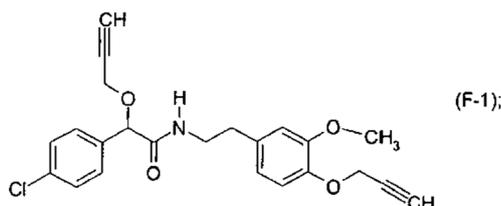
Los "vehículos" son generalmente vehículos líquidos (alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo, hidrocarburos aromáticos o parafínicos, hidrocarburos clorados, gases licuados y similares) o vehículos sólidos. Los vehículos líquidos adecuados son, aunque sin restricción: hidrocarburos aromáticos, en particular las fracciones C₈ a C₁₂, tales como mezclas de xileno o naftalenos sustituidos, ésteres ftálicos tales como dibutil o dioctil ftalato, dibenzoato de dipropilenglicol, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, alcoholes y glicoles, así como sus éteres, ésteres y diésteres, tales como monometil éter de etilenglicol, cetonas tales como ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como, aunque sin restricción, N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido o dimetilformamida y, si fuera apropiado, aceites vegetales epoxidados o aceite de soja. Los vehículos sólidos adecuados son, aunque sin restricción: silicato de aluminio, urea, sulfato sódico, talco, sulfato cálcico o sulfato potásico. De acuerdo con la invención, puede estar presente un único vehículo o dos o más vehículos en las composiciones de acuerdo con la invención. Las composiciones de acuerdo con la invención incluyen del 0 al 69% en peso de un vehículo, preferiblemente del 0 al 50% en peso, más preferiblemente del 0 al 35% en peso, mucho más preferiblemente del 0 al 25% en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más ingredientes activos agroquímicos adicionales, tales como fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, roenticidas y/o reguladores del crecimiento de las plantas. Ejemplos de ingredientes activos adicionales especialmente

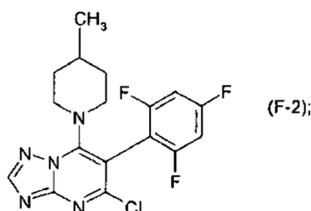
adecuados, que pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención, son compuestos seleccionados del siguiente grupo P:

Grupo P: ingredientes activos adicionales especialmente adecuados que pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención:

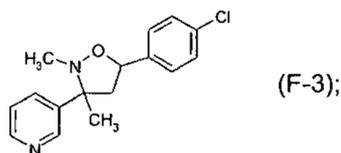
- 5 fludioxonil; azoxistrobin; benalaxil; benalaxil-M; bitertanol; boscalid; carboxina; carpropamid; clorotalonil; cobre; ciazofamid; cimoxanilo; ciproconazol; difenoconazol; dimetomorf; famoxadona; fenamidona; fenhexamida; fenciclonil; fluazinam; fluquinconazol; fluoxastrobin; flutolanil; flutriafol; guazatina; hexaconazol; himexazol; imazalil; ipconazol; iprodiona; mancozeb; metalaxil; mefenoxam; metconazol; metrafenona; miclobutanil; nuarimol; oxpoconazol; paclobutrazol; pencicuron; pentiopirad; picoxistrobina; procloraz; procimidona; protioconazol; piraclostrobina; pirimetanil; piroquilon; siltiofam; tebuconazol; tetraconazol; tiabendazol; tiram; triadimenol; triazoxida; trifloxistrobina; triticonazol; epoxiconazol; propiconazol; fenpropimorf; fenpropidin; un compuesto de fórmula F-1



- 15 un compuesto de fórmula F-2



- 20 un compuesto de fórmula F-3



- 25 N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.1); N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.2); N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-5-cloro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.3); 3-(difluorometil)-N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.4); 3-(trifluorometil)-N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.5); 3-(trifluorometil)-N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-5-cloro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.6); 1,3-dimetil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.7); 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.8); 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.9); 3-(trifluorometil)-1-metil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.10); 3-(trifluorometil)-5-fluor-1-metil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.11); 3-(trifluorometil)-5-cloro-1-metil-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.12); 3-(trifluorometil)-N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (compuesto F-4.13); N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-2-yodobenzamida (compuesto F-4.14); 2-yodo-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-benzamida (compuesto F-4.15); N-[2-(1,3-dimetilbutil)-fenil]-2-(trifluorometil)-benzamida (compuesto F-4.16); 2-(trifluorometil)-N-[2-(1,3,3-trimetilbutil)-fenil]-benzamida (compuesto F-4.16); tiametoxam; clotianidina, imidacloprid, teflutrina; abamectina; acibenzolar-S-metilo y ácido giberélico.

- 40 La mayoría de los compuestos del grupo P son conocidos y están incluidos en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; decimotercera edición; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council]. Dichos compuestos se mencionan anteriormente en este documento por sus nombres llamados comunes, que también se enumeran en el manual de pesticidas. El compuesto de fórmula F-1 se describe en el documento WO 01/87822 y también conocido con el nombre "mandipropamid"; el compuesto de fórmula F-2 está registrado según CAS-214706-53-3; el compuesto de fórmula F-3 se describe en el documento EP-1-035-122 y está registrado según CAS-291771-99-8 y CAS-291771-83-0. Los compuestos F-4.1 a F-4.17 se describen en los documentos WO 03/10149, JP-A-10-251240, DE-A-103-03-589, EP-0-824-099-A1 y DE-A-102-29-595; un compuesto preferido de dichos compuestos es el compuesto F-4.2, que se describe en el documento WO 03/10149.

5 En una realización de la invención, la composición de acuerdo con la invención comprende un ingrediente activo agroquímico adicional seleccionado del grupo P. Un ejemplo es una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente el primer compuesto del grupo P, que es fludioxonil.

10 En otra realización de la invención, la composición de acuerdo con la invención comprende más de un ingrediente activo agroquímico adicional seleccionado del grupo P. Ejemplos son:
 una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente los compuestos fludioxonil y difenoconazol;
 una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente los compuestos fludioxonil, difenoconazol y mefenoxam;
 una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente los compuestos fludioxonil y tiametoxam;
 15 una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente los compuestos fludioxonil, difenoconazol y tiametoxam; y
 una composición de acuerdo con la invención que comprende el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, ácido oleico y adicionalmente los compuestos fludioxonil, difenoconazol, mefenoxam y tiametoxam.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden producirse de un modo convencional, por ejemplo, mezclando el compuesto de fórmula (I), ciprodinil, el ácido graso C₁₈ insaturado, agua y opcionalmente el dispersante o dispersantes, el agente o agentes solubilizantes, ingredientes activos adicionales y/o adyuvantes de formulación adicionales.

25 Preferiblemente, en una primera etapa, se produce una mezcla que comprende ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado. Esto se consigue típicamente mezclando ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado a temperaturas donde el ciprodinil es sólido y el ácido graso C₁₈ insaturado es líquido. Preferiblemente, todo el ciprodinil se disuelve en el ácido graso C₁₈ insaturado obteniendo de ese modo un aceite que comprende ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado. Los dispersantes, ingredientes activos y/o adyuvantes de formulación adicionales pueden estar
 30 presentes en dicha mezcla, generalmente al menos un dispersante está presente en dichas mezclas. Dicha mezcla después puede combinarse con agua, el compuesto de fórmula (I) y opcionalmente dispersantes, ingredientes activos y/o adyuvantes de formulación adicionales.

Un modo para producir composiciones de acuerdo con la invención, que son suspoemulsiones, es:
 35 (a) producir una mezcla de ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado;
 (b) añadir al menos un dispersante a dicha mezcla;
 (c) producir una suspensión acuosa del compuesto de fórmula (I) con al menos un dispersante, donde dicho dispersante puede ser el mismo que el usado en la etapa b) y donde la suspensión opcionalmente comprende ingredientes activos adicionales;
 40 (d) reducir el tamaño de partícula de las partículas sólidas presentes en dicha suspensión acuosa, preferiblemente por molienda en húmedo; y
 (e) añadir la mezcla a la suspensión acuosa en agitación.

Otro modo para producir las composiciones de acuerdo con la invención, que son suspoemulsiones, es:
 45 (a) producir una mezcla de ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado;
 (b) añadir al menos un dispersante a dicha mezcla;
 (c) preparar una emulsión añadiendo dicha mezcla a agua en agitación;
 (d) producir una suspensión acuosa del compuesto de fórmula (I) con al menos un dispersante, donde dicho dispersante puede ser el mismo que el usado en la etapa b) y donde la suspensión opcionalmente comprende
 50 ingredientes activos adicionales;
 (e) reducir el tamaño de partícula de las partículas sólidas presentes en dicha suspensión acuosa, preferiblemente por molienda en húmedo; y
 (f) añadir la emulsión a la suspensión acuosa.

55 La invención se refiere adicionalmente a un método de control de enfermedades en plantas que comprende aplicar al material de propagación de las mismas una composición de acuerdo con la invención o una formulación diluida de una composición de acuerdo con la invención.

60 La invención se refiere adicionalmente a un método de control de enfermedades en plantas y/o el material de propagación de las mismas, que comprende aplicar a la planta y/o al material de propagación de las mismas una composición de acuerdo con la invención o una formulación diluida de una composición de acuerdo con la invención.

65 Las plantas típicamente comprenden las siguientes especies de plantas: cereales, tales como trigo, cebada, centeno o avena; remolacha, tal como remolacha azucarera o remolacha forrajera; plantas leguminosas, tales como alubias, lentejas, guisantes o soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapola, girasol, plantas de aceite de ricino o cacahuetes; plantas cucurbitáceas, tales como calabacines, pepinos o melones; plantas fibrosas, tales como

algodón, lino, cáñamo o yute; hortalizas, tales como espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, cucurbitáceas o pimentón; lauráceas, tales como aguacates o alcanfor; maíz; tabaco; arroz; césped u ornamentales, tales como flores, arbustos, árboles frondosos o perennes, por ejemplo coníferas. Esta lista no representa ninguna limitación.

El término planta también incluye plantas modificadas genéticamente incluyendo aquellas plantas que se han vuelto resistentes a herbicidas, insecticidas, fungicidas o se han modificado de algún otro modo tal como para potenciar el rendimiento, la tolerancia a sequía o la calidad. Dichas plantas modificadas genéticamente pueden haberse modificado a través de técnicas ácido nucleico recombinante bien conocidas por los expertos en la materia.

Se entiende que la expresión "material de propagación de plantas" indica partes generativas de la planta, tales como semillas, que pueden usarse para la multiplicación de las últimas, y material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Pueden mencionarse, por ejemplo, semillas (en sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También pueden mencionarse plantas germinadas y plantas jóvenes que tienen que trasplantarse después de la germinación o después de surgir del suelo. Estas plantas jóvenes pueden protegerse antes de trasplantarse por un tratamiento total o parcial por inmersión. Preferiblemente, se entiende que "material de propagación de plantas" indica semillas.

En una realización de la invención, la composición de acuerdo con la invención se coaplica junto con uno o más ingredientes activos agroquímico adicionales, tales como fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, bactericidas, moluscicidas, rodenticidas y/o reguladores del crecimiento de las plantas. Ejemplos de dichos ingredientes activos agroquímicos adicionales se enumeran dentro del grupo P anterior.

De acuerdo con la invención, "coaplicado" incluye todas las combinaciones de composiciones de acuerdo con la invención y el ingrediente o ingredientes activos agroquímicos adicionales; por ejemplo, en una forma individual "premezclada"; en una mezcla combinada compuesta de formulaciones diferentes, tal como una "mezcla en tanque"; en un uso combinado de tratamiento de semillas de las formulaciones diferentes cuando se aplican de un modo secuencial, es decir, uno después de otro (el orden de aplicación no es esencial para que funcione la presente invención); y en un uso combinado de tratamiento de semillas/aplicación foliar, donde la composición de acuerdo con la invención se usa para el tratamiento de semillas y el otro ingrediente activo agroquímico se usa en aplicación foliar sobre el mismo cultivo. En dicho uso combinado de tratamiento de semillas/aplicación foliar, el ingrediente activo agroquímico adicional puede ser un herbicida.

La cantidad de una composición de la invención o su formulación diluida a aplicar, dependerá de diversos factores, tales como el objeto de tratamiento o el tipo de hongos a controlar.

El método de acuerdo con la presente invención es particularmente eficaz para proteger a plantas o material de propagación de plantas de las mismas contra enfermedades transmitidas por las semillas y transmitidas por el suelo, tales como *Alternaria* spp., *Ascochyta* spp., *Botrytis cinerea*, *Cercospora* spp., *Claviceps purpurea*, *Cochliobolus sativus*, *Colletotrichum* spp., *Diplodia maydis*, *Epicoccum* spp., *Erysiphe* spp., *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium solani*, *Fusarium subglutinans*, *Gäumannomyces graminis*, *Helminthosporium* spp., *Microdochium nivale*, *Penicillium* spp., *Phakospora* spp., *Phakospora pachyrhizi*, *Phoma* spp., *Phomopsis* spp., *Pseudocercospora* spp., *Puccinia* spp., *Pyrenophora graminea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Rhizoctonia cerealis*, *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp., *Sphacelotheca reilliana*, *Thielaviopsis basicola*, *Tilletia* spp., *Typhula incarnata*, *Urocystis occulta*, *Ustilago* spp. o *Verticillium* spp.; en particular contra patógenos de cereales, tales como trigo, cebada, centeno o avena; maíz; arroz; algodón; soja; césped; remolacha azucarera; colza oleaginosa; patatas; cultivos de legumbres, tales como guisantes, lentejas o garbanzos; y girasol.

Las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente útiles para controlar las siguientes enfermedades de plantas en las siguientes plantas: especies *Ascochyta* en cultivos de legumbres; *Botrytis cinerea* (moho gris) en girasol; *Cochliobolus sativus* en cereales y arroz; especies *Colletotrichum* en cultivos de legumbres; *Diplodia maydis* en maíz; *Erysiphe* spp. en cereales y hortalizas; *Fusarium graminearum* en cereales, algodón, soja, hortalizas y maíz; *Gäumannomyces graminis* en cereales y césped; *Helminthosporium maydis* en maíz; *Helminthosporium oryzae* en arroz; *Helminthosporium solani* en patatas; *Helminthosporium graminearum* en cereales; *Microdochium nivale* en trigo y centeno; *Phakospora pachyrhizi* en soja; *Phoma* spp. en girasol, remolacha azucarera, hortalizas y colza oleaginosa; *Phomopsis* spp. en soja, algodón y hortalizas; *Puccinia* spp. en cereales y hortalizas; *Pyrenophora graminea* en cebada; *Pyricularia oryzae* en arroz; especies *Rhizoctonia* en algodón, soja, cereales, maíz, patatas, arroz, remolacha azucarera, girasol, hortalizas, colza oleaginosa y césped; *Sclerotinia homeocarpa* en césped; *Sphacelotheca reilliana* en maíz; *Thielaviopsis basicola* en algodón; especies *Tilletia* en cereales; *Typhula incarnata* en cebada; *Urocystis occulta* en centeno; y especies *Ustilago* en cereales y maíz.

Cuando se aplica a semillas, el compuesto de fórmula (I) se aplica a una tasa de 0,001 a 10 g de a.i. por kg de semillas, preferiblemente de 0,01 a 1 g por kg de semillas, el ciprodinil se aplica a una tasa de 0,001 a 10 g de a.i. por kg de semillas, preferiblemente de 0,01 a 1 g por kg de semillas, y el ácido graso C₁₈ insaturado se aplica a una tasa de 0,001 a 10 g de compuesto por kg de semillas, preferiblemente de 0,01 a 1 g por kg de semillas.

La combinación de acuerdo con la invención también puede usarse ventajosamente para preparar otros tipos de formulación, tales como un polvo para tratamiento seco de semillas (DS), un polvo dispersable en agua para tratamiento de semillas (WS), un gel para tratamiento de semillas (GF), un concentrado de emulsión (EC), un concentrado de suspensión (SC), un gránulo dispersable en agua (WG), un gránulo emulsionable (EG), una dispersión oleosa (OD), un fluido miscible en aceite (OF), un líquido miscible en aceite (OL), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (UL), un concentrado técnico (TK) o un polvo humectable (WP). Dichos otros tipos de formulación comprenden típicamente uno o más dispersantes y/o otros adyuvantes de formulación como se ha descrito anteriormente.

10 Los siguientes ejemplos que sirven para ilustrar la invención.

Composiciones de formulación

Composición en % en peso por volumen		P1	P2
		con ácido oleico	sin ácido oleico
1	El compuesto de fórmula (I)	5	5
2	Fludioxonil	2,5	2,5
3	Ciprodinil	2,5	2,5
4	Ácido oleico	2,8	0
5	1,2-propilenglicol	8	8
6	copolímero de butanol y PO/EO	2	2
7	tensioactivo no iónico de poliéster modificado	2	2
8	oleil-poliglicoléter 10	8	8
9	sulfato de tristirilfenol etoxilado, sal de amonio	2	2
10	polímero basado en ácido maleico, sal sódica	1	1
11	sal de calcio de pigmento monoazo	8	8
12	emulsión acuosa basada en aceite de dimetilpolisiloxano, no iónico	0,5	0,5
13	heteropolisacárido (goma xantana)	0,15	0,15
14	1,2-bencisotiazol-3-ona en sol. aprox. 20%	0,1	0,1
15	agua corriente	62,44	65,24
	Total (corresponde a 100 ml)	107	107

15 Preparación

Formulación P1: suspoemulsión para tratamiento de semillas

Se mezclaron 25 g de ciprodinil (3) con 28,1 g de ácido oleico (4) por agitación a 50°C. Después de completarse la disolución de ciprodinil, la solución formada de ciprodinil se puso aparte para enfriar hasta temperatura ambiente. En otro recipiente, se mezclaron 80 g de 1,2-propilenglicol (5), 20 g de un sulfato de tristirilfenol etoxilado ("Soprophor 4D 384"®) (9) y 20 g de un copolímero de butanol y polioxipropileno/polioxietileno ("Toximul 8320"®) (6) a 40°C. Se añadieron posteriormente 525 g de agua (15) en agitación. Se añadieron 5 g de agente antiespumante ("Rhodorsil 426 R"®) (12) y 1 g de una solución al 20% de 1,2-bencisotiazol-3-ona ("Proxel GXL"®) (14). Después de formarse una solución acuosa, se suspendieron 50 g de SYN524464 (1), 25 g de Fludioxonil (2) y 80 g de un pigmento ("pigmento rojo 48:2"®) (11) en la solución, formando una suspensión. La suspensión se molió en húmedo hasta alcanzar una suspensión con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1-5 micrómetros. Después se añadieron 20 g de dispersante no iónico de poliéster modificado ("Atlox 4914"®) (12), 10 g de sal sódica de polímero de ácido maleico ("Sokalan CP9"®) (10) y 80 g de oleil-poliglicoléter fundido ("Genapol O-100"®) (8) en agitación. Posteriormente, la solución de ciprodinil en ácido oleico (3+4) se añadió en mezcla de alto corte (Polytron, 5000 rpm), formando una suspoemulsión. En una etapa final, se añadieron 3 g goma xantana (en forma de un gel acuoso al 3%) (13) para formar 1070 ml de suspoemulsión de acuerdo con su densidad de 1,07 g/ml.

Esta suspoemulsión puede usarse sin diluir o diluido hasta 1:10 con agua para aplicaciones de tratamiento de semillas. Como "sulfato de tristirilfenol etoxilado, sal de amonio" puede usarse: "Soprophor 4D 384"®, "Agnique TSP-16SA-B", "Dispersogen GRTE" o "Steol TSP-16 N". Como "copolímero de butanol-polioxipropileno/polioxietileno" puede usarse: "Toximul 8320"®, "Witconol NS-500LQ"®, "Atlas G-5000"®, "Antarox B/848"® o "Emulsogen 3510"®. Como "sal sódica de un polímero de ácido maleico" puede usarse: "Sokalan CP9"®. Como "dispersante no iónico de poliéster modificado" puede usarse: "Hypermer A70"® o "Atlox 4914"®. Como oleil-poliglicoléter puede usarse "Genapol O100"® o "Agnique FOH 181-10"®.

Formulación P2:

La misma preparación proporcionada anteriormente, pero se reemplazó ácido oleico (4) con la cantidad correspondiente de agua corriente.

Ensayo de almacenamiento

Después de la preparación, las formulaciones se dividieron en tarros de vidrio de 100 ml y se mantuvieron a ciertas temperaturas como se indica con los resultados, a continuación.

5 Comparación de muestras almacenadas

Las muestras del almacenamiento a diferentes temperaturas se ensayaron para restos en tamiz húmedo de acuerdo con métodos convencionales conocidos para los expertos en la materia.

10 Resultados

15 Ambas formulaciones se ensayaron después de un tiempo de almacenamiento de 3 meses donde se mantuvo una temperatura de -10°C y 50°C durante un día (24 h) cada una y se repitió en ciclos. Aunque ambas formulaciones tenían un tamaño medio de partícula de $2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ después de la fabricación, la formulación sin ácido oleico mostró un tamaño medio de partícula significativamente más grande ($9,1 \mu\text{m}$) después del almacenamiento, mientras que la formulación con ácido oleico desarrolló un tamaño medio de partícula de solamente $7,3 \mu\text{m}$.

	Con ácido oleico	Sin ácido oleico
TA (20-25°C)	0,002%	0,002%
35°C	0,015%	0,35%
45°C	0,005%	0,31%

20 Los restos en tamiz húmedo (en porcentaje de la cantidad de formulación tamizada) después de un tiempo de almacenamiento de 5 meses mostraron incluso mayor diferencia a temperaturas elevadas (pero constantes). La caracterización microscópica de los residuos secos mostró que se habían formado cristales de ciprodinil. Esto conduce a la conclusión de que el ácido oleico reduce el crecimiento de cristales de ciprodinil.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende (i) (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico; (ii) ciprodinil y (iii) un ácido graso C18 insaturado seleccionado de ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación ponderal del ácido graso C18 insaturado a ciprodinil es de 4:1 a 1:4.
- 10 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que es una composición acuosa.
- 15 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la composición comprende una fase acuosa continua y al menos una fase dispersada, que se estabiliza por al menos un dispersante.
- 15 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que al menos una fase dispersada en una fase líquida.
- 20 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que una fase dispersada líquida comprende ciprodinil y el ácido graso C₁₈ insaturado.
- 20 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la composición es una suspoemulsión y en la que una fase dispersada sólida comprende la (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico.
- 25 8. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 7, en la que la relación ponderal del ácido graso C18 insaturado a ciprodinil es de 4:1 a 1:4.
- 30 9. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 7, en la que la composición comprende al menos el 1% en peso de ciprodinil.
- 30 10. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 7, en la que la composición comprende del 1 al 10% en peso de ciprodinil.
- 35 11. Un método de control de enfermedades en plantas, que comprende aplicar al material de propagación de las mismas una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o una dilución de dicha composición.
12. Un método de control de enfermedades en plantas, que comprende aplicar al material de propagación de las mismas una composición de acuerdo con la reivindicación 3 o una dilución de dicha composición.