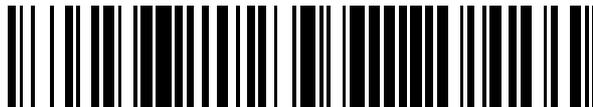


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 977**

51 Int. Cl.:

<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/56</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/653</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/54</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/50</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/24</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)
<b>A01N 45/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2011 PCT/EP2011/066809**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12041874**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2011 E 11776380 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2621277**

54 Título: **Composiciones fungicidas**

30 Prioridad:

**04.11.2010 EP 10189918**  
**01.10.2010 EP 10185310**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2018**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**  
**Schwarzwaldallee 215**  
**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**WALTER, HARALD y**  
**STIERLI, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 661 977 T3

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

## DESCRIPCIÓN

## Composiciones fungicidas

La presente invención se refiere a composiciones fungicidas novedosas para el tratamiento de enfermedades fitopatógenas de plantas útiles, especialmente hongos fitopatógenos, y a un método para controlar enfermedades fitopatógenas en plantas útiles.

En los documentos WO 2010/063700, WO 2010/084078 y WO 2008/151828 se describe que ciertos derivados de pirazolilcarboxamida presentan actividad biológica contra hongos fitopatógenos. Por otro lado, existe constancia de varios compuestos fungicidas de diferentes clases químicas, los cuales son fungicidas vegetales que se aplican a varios cultivos de plantas cultivadas. Sin embargo, la tolerancia de los cultivos y la actividad contra los hongos fitopatógenos que atacan a las plantas no siempre satisfacen las necesidades de las prácticas agrícolas en muchos casos y aspectos.

Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención se propone un método para controlar enfermedades fitopatógenas en plantas útiles o en material de propagación de estas, el cual comprende aplicar a las plantas útiles, el emplazamiento de estas o el material de propagación de estas, una combinación de componentes (A) y (B), en una cantidad sinérgicamente eficaz, donde el componente (A) es la metoxi-[1-metil-2-(2, 4, 6-triclorofenil)etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico

y sales/isómeros/isómeros estructurales/ estereoisómeros/diastereoisómeros/enantiómeros/tautómeros y *N*-óxidos agroquímicamente aceptables de este compuesto;

y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo constituido por

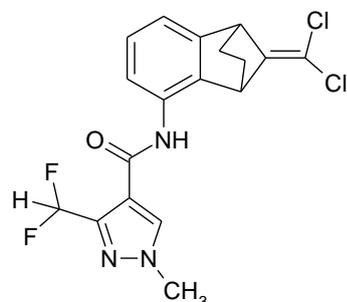
(B1) un fungicida estrobilurínico,

(B2) un fungicida azólico,

(B3) un fungicida anilinoimidinico seleccionado del grupo constituido por ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo;

(B4) el fungicida fluazinam

(B5) isopirazam, y el compuesto de fórmula (VII)



(VII).

Preferentemente, el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo constituido por

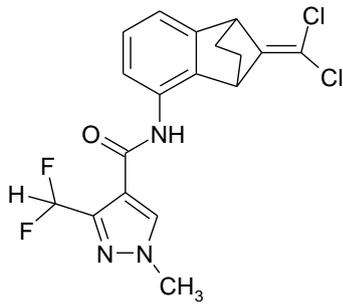
(B1) un fungicida estrobilurínico,

(B2) un fungicida azólico,

(B3) un fungicida anilinoimidinico, seleccionado del grupo constituido por ciprodinilo, mapnipirim y pirimetanilo

(B4) el fungicida fluazinam,

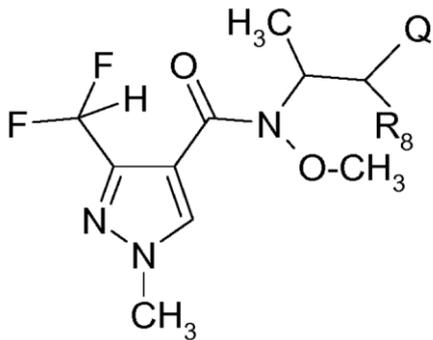
isopirazam, y el compuesto de fórmula (VII)



(VII).

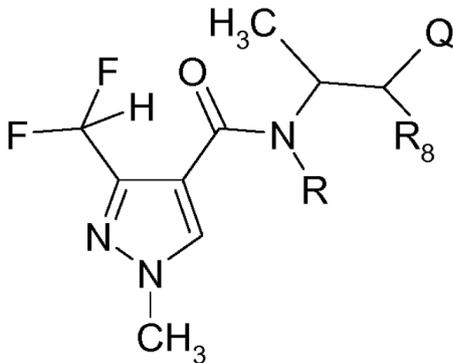
De acuerdo con la presente invención, un "compuesto racémico" se refiere a una mezcla de al menos dos enantiómeros con una proporción de sustancialmente 50 : 50.

5 El componente (A) es un compuesto de fórmula (Ic) que se indica como el compuesto 1.001 en la Tabla 1 a continuación



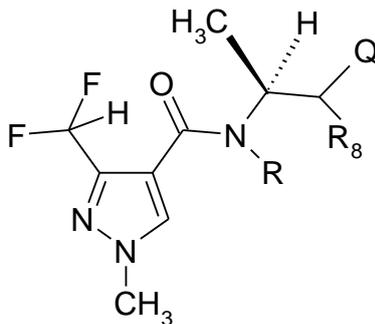
(Ic).

La fórmula (Ic) es un compuesto de fórmula I

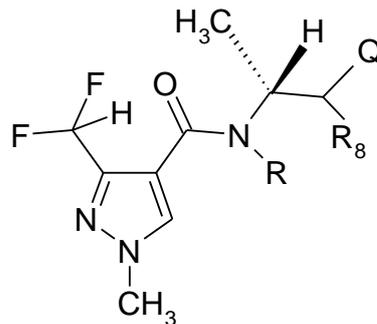


, donde R es O-CH<sub>3</sub>.

Los compuestos de fórmula I pueden existir en las dos formas enantioméricas de fórmula Ia y Ib:



(Ia) y



(Ib).

La invención engloba ambas formas enantioméricas del componente A. Los compuestos de fórmula I y su preparación se describen en WO 2010/063700, WO 2010/084078 y WO 2008/151828.

Se ha descubierto que el uso del componente (B) combinado con el componente (A) puede mejorar sorprendente y considerablemente la eficacia de este último contra hongos y viceversa. Además, el método de la invención es eficaz contra una gama más amplia de tales hongos que se pueden combatir con los principios activos de este método, cuando se usan por sí solos.

En general, la relación ponderal del componente (A) frente al componente (B) es de 2000 : 1 a 1 : 1000. Un ejemplo no limitante de dichas relaciones ponderales para el compuesto de metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico: compuesto de fórmula B-2 es 10:1. La relación ponderal del componente (A) frente al componente (B) es preferentemente de 100 : 1 a 1 : 100; más preferentemente de 20 : 1 a 1 : 50.

La mezcla de principios activos del componente (A) respecto al componente (B) comprende metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y otras composiciones o principios activos como biocidas adicionales preferentemente en una relación de mezcla de 1000:1 a 1:1000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una relación de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 10:1 a 1:10, muy especialmente de 5:1 y 1:5, con especial preferencia por una relación de 2:1 a 1:2 y siendo igualmente preferida una relación de 4:1 a 2:1, sobre todo en una relación de 1:1, o 5:1, o 5:2, o 5:3, o 5:4, o 4:1, o 4:2, o 4:3, o 3:1, o 3:2, o 2:1, o 1:5, o 2:5, o 3:5, o 4:5, o 1:4, o 2:4, o 3:4, o 1:3, o 2:3, o 1:2, o 1:600, o 1:300, o 1:150, o 1:35, o 2:35, o 4:35, o 1:75, o 2:75, o 4:75, o 1:6000, o 1:3000, o 1:1500, o 1:350, o 2:350, o 4:350, o 1:750, o 2:750, o 4:750. Se sobreentenderá que estas relaciones de mezcla incluyen, por un lado, relaciones ponderales y además, por otro lado, relaciones molares.

Sorprendentemente se ha descubierto que ciertas relaciones ponderales entre el componente (A) y el componente (B) son capaces de producir actividad sinérgica. Por lo tanto, otro aspecto de la invención son composiciones en las que el componente (A) y el componente (B) están presentes en la composición en cantidades que producen un efecto sinérgico. Esta actividad sinérgica se refleja en que la actividad fungicida de la composición que comprende el componente (A) y el componente (B) es mayor que la suma de las actividades fungicidas del componente (A) y del componente (B). Esta actividad sinérgica amplía el rango de acción del componente (A) y el componente (B) de dos formas. En primer lugar, las tasas de aplicación del componente (A) y el componente (B) se reducen mientras la acción sigue siendo igualmente buena, esto significa que la mezcla de los principios activos sigue ofreciendo un alto grado de control de fitopatógenos incluso cuando los dos componentes individuales se han vuelto totalmente ineficaces en un rango de tasa de aplicación tan bajo. En segundo lugar, existe una ampliación considerable del espectro de fitopatógenos que se puede controlar.

Existe un efecto sinérgico siempre que la acción de una combinación de principios activos sea superior a la suma de las acciones de los componentes individuales. La acción que cabe esperar E para una combinación determinada de principios activos sigue la denominada fórmula de COLBY y se puede calcular según se indica a continuación (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". *Weeds*, Vol. 15, páginas 20-22; 1967):

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

X = % de acción por parte del principio activo (A) empleando p ppm de principio activo

Y = % de acción por parte del principio activo (B) empleando q ppm de principio activo.

Según COLBY, la acción (aditiva) esperada de los principios activos (A) + (B) empleando p + q ppm de principio

$$\text{activo es } E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Si la acción realmente observada (O) es mayor que la acción esperada (E), entonces la acción de la combinación será superaditiva, es decir, existe un efecto sinérgico. En términos matemáticos, la sinergia se corresponde con un valor positivo de la diferencia (O-E). En el caso de la adición puramente complementaria de actividades (actividad esperada), dicha diferencia (O-E) es cero. Un valor negativo de dicha diferencia (O-E) indica una pérdida de actividad en comparación con la actividad esperada.

Sin embargo, además de la propia acción sinérgica con relación a la actividad fungicida, las composiciones de acuerdo con la invención también pueden presentar otras propiedades beneficiosas sorprendentes. Algunos ejemplos que se pueden mencionar de estas propiedades beneficiosas son: una degradabilidad más favorable; un comportamiento toxicológico y/o ecotoxicológico mejorado; o características mejoradas de las plantas útiles, que incluyen: emergencia, rendimientos de los cultivos, un sistema de raíces más desarrollado, mayor ahijamiento, aumento de la altura de la planta, mayor limbo, menos hojas basales muertas, vástagos más resistentes, color de las hojas más verde, menor necesidad de fertilizantes, menor necesidad de semillas, vástagos más productivos, floración más temprana, madurez del grano temprana, menor vuelco de la planta (encamado), mayor crecimiento de los brotes, mayor resistencia de la planta y germinación temprana.

Algunas composiciones de acuerdo con la invención presentan una acción sistémica y se pueden emplear como fungicidas para el tratamiento de semillas, tierra y follaje.

5 Con las composiciones de acuerdo con la invención es posible inhibir o exterminar los microorganismos fitopatógenos que se desarrollan en las plantas o en partes de las plantas (frutos, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) en diferentes plantas útiles, a la vez que también se protegen las partes de las plantas que crecen más tarde frente al ataque de microorganismos fitopatógenos.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a los microorganismos fitopatógenos, a las plantas útiles, al emplazamiento de estas, a su material de propagación, a productos almacenados o materiales técnicos expuestos a sufrir el ataque de microorganismos.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar antes o después de la infección por parte de los microorganismos de las plantas útiles, el material de propagación de estas, productos almacenados o materiales técnicos.

15 Otro aspecto de la presente invención es un método para controlar enfermedades provocadas por fitopatógenos en plantas útiles o en el material de propagación de estas que comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o a su material de propagación una composición de acuerdo con la invención. Se prefiere un método que comprende aplicar una composición de acuerdo con la invención a las plantas útiles o al emplazamiento de estas, más preferentemente a las plantas útiles. Se prefiere aún más un método que comprende aplicar al material de propagación de las plantas útiles una composición de acuerdo con la invención.

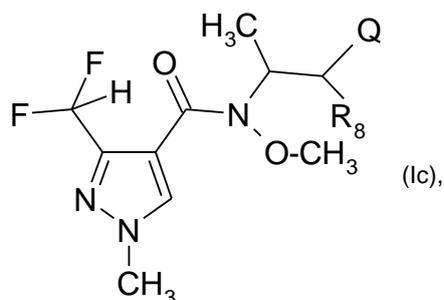
20 Los componentes (B) son conocidos. Cuando los componentes (B) están incluidos en el manual de pesticidas [*The Pesticide Manual - A World Compendium*; decimotercera edición; editor: C. D. S. Tomlin; el Consejo Británico para la Protección de Cultivos], se describen en este con el número de entrada que se indica entre paréntesis anteriormente en la presente para el componente (B) particular, por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Se hace referencia a la mayoría de los componentes (B) descritos anteriormente en la presente mediante el denominado "nombre común", utilizándose el "nombre común ISO" u otro  
25 "nombre común" relevante en casos individuales. Si la denominación no es un "nombre común", la naturaleza de la denominación empleada en su lugar se indica entre paréntesis para el componente (B) particular; en este caso, se emplea el nombre de la IUPAC, el nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre del compuesto" o un "código de desarrollo" o, si no se emplea ninguna de estas denominaciones ni ningún "nombre común", se empleará un "nombre alternativo".

30 A lo largo de este documento, el término "composición" se refiere a las diferentes mezclas o combinaciones de componentes (A) y (B), por ejemplo, en una forma única "ya mezclada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones diferentes de cada uno de los componentes que son principios activos, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de cada principio activo cuando estos se aplican de manera  
35 secuencial, es decir, uno después del otro en un periodo razonablemente corto tal como unas horas o días. El orden de aplicación de los componentes (A) y (B) no es esencial para realizar la presente invención.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender más de uno de los componentes activos (B) si, por ejemplo, se desea ampliar el espectro del control de enfermedades. Por ejemplo, puede ser beneficioso en la práctica agrícola combinar dos o tres componentes (B) con el componente (A). Un ejemplo  
40 consiste en una composición que comprende metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, azoxistrobina y ciproconazol.

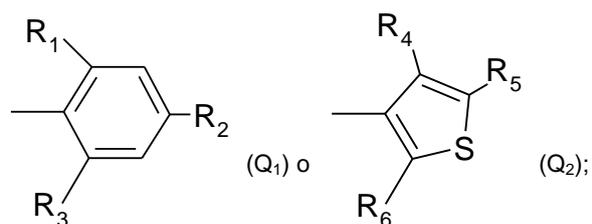
El componente (A) es un compuesto de fórmula (Ic) que se indica comp el compuesto 1.001 en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1: Compuestos de fórmula Ic:



45 donde

Q es

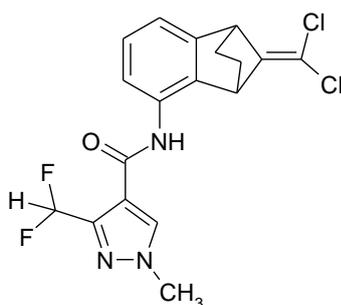


Compuesto N.º	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Q	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>
1.001	Cl	Cl	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.002	Cl	H	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.003	Cl	Cl	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.004	Cl	Br	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.005	Br	Br	Br	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.006	H	Cl	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.007	H	Br	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.008	H	CF <sub>3</sub>	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	H
1.009	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	Cl	Cl	H
1.010	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H
1.011	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	Cl	H
1.012	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	Cl	Br	H
1.013	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	Br	H
1.014	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	Br	H
1.015	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	H	H
1.016	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	H	H
1.017	Cl	Cl	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.018	Cl	H	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.019	Cl	Cl	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.020	Cl	Br	Cl	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.021	Br	Br	Br	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.022	H	Cl	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.023	H	Br	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.024	H	CF <sub>3</sub>	H	Q <sub>1</sub>	-	-	-	OCH <sub>3</sub>
1.025	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>
1.026	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	OCH <sub>3</sub>
1.027	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	Cl	OCH <sub>3</sub>
1.028	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	Cl	Br	OCH <sub>3</sub>

Compuesto N.º	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Q	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>
1.029	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	Br	OCH <sub>3</sub>
1.030	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	Br	OCH <sub>3</sub>
1.031	-	-	-	Q <sub>2</sub>	H	Cl	H	OCH <sub>3</sub>
1.032	-	-	-	Q <sub>2</sub>	Cl	H	H	OCH <sub>3</sub>

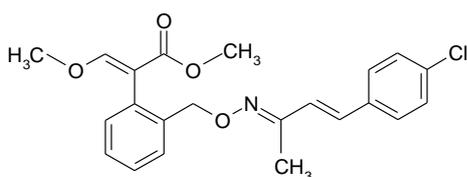
En la presente se describen compuestos de fórmula (Ic) con componentes (B) preferidos. La abreviatura "TX" se refiere a: "un compuesto seleccionado del grupo constituido por los compuestos descritos específicamente en la Tabla 1:

- 5 (B1) un fungicida estrobilurínico + TX,  
 (B2) un fungicida azólico + TX,  
 (B3) un fungicida anilinoimidazólico + TX,  
 (B4) el fungicida fluazinam + TX,  
 (B5) isopirazam + TX, y un compuesto de fórmula (VII) + TX



10 (VII).

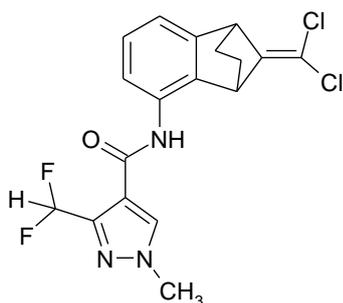
Las mezclas específicas descritas en la presente incluyen un fungicida estrobilurínico seleccionado del grupo constituido por azoxistrobina + TX, dimoxistrobina + TX, fluoxastrobina + TX, kresoxim-metilo + TX, metominostrobin + TX, orisastrobina + TX, picoxistrobina + TX, piraclostrobina; trifloxistrobina y un compuesto de fórmula B-1.1



- 15 un fungicida azólico seleccionado del grupo constituido por azaconazol + TX, bromuconazol + TX, ciproconazol + TX, difenoconazol + TX, diniconazol + TX, diniconazol-M + TX, epoxiconazol + TX, fenbuconazol + TX, fluquinconazol + TX, flusilazol + TX, flutriafol + TX, hexaconazol + TX, imazalilo + TX, imibenconazol + TX, ipconazol + TX, metconazol + TX, miclobutanilo + TX, oxpoconazol + TX, pefurazoato + TX, penconazol + TX, procloraz + TX, propiconazol + TX, protioconazol + TX, simeconazol + TX, tebuconazol + TX, tetraconazol + TX, triadimefón + TX, triadimenol + TX, triflumizol + TX, triticonazol + TX, diclobutrazol + TX, etaconazol + TX, furconazol + TX, furconazol-cis y quinconazol;

- 20 un fungicida anilinoimidazólico seleccionado del grupo constituido por ciprodinilo + TX, mepanipirim y pirimetanilo (705);

- 25 un fungicida seleccionado del grupo constituido por  
 (B5) isopirazam + TX, sedaxane + TX y un compuesto de fórmula (VII) + TX



(VII).

Las combinaciones de principios activos son eficaces contra microorganismos perjudiciales, tales como microorganismos, que provocan enfermedades fitopatógenas, en particular contra bacterias y hongos fitopatógenos.

5 Las combinaciones de principios activos son eficaces especialmente contra hongos fitopatógenos que pertenecen a las siguientes clases: Ascomicetos (p. ej., *Venturia*, *Podospaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); Basidiomicetos (p. ej., el género *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); Hongos imperfectos (también conocidos como Deuteromicetos; p. ej., *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* y *Pseudocercospora*); Oomicetos (p. ej., *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pseudoperonospora*, *Albugo*, *Bremia*, *Pythium*, *Pseudosclerospora*, *Plasmopara*).

10 De acuerdo con la invención, las "plantas útiles" suelen comprender las siguientes especies de plantas: vides; cereales tales como trigo, cebada, centeno o avena; remolacha tal como la remolacha azucarera o remolacha forrajera; frutas tales como pomos, drupas o frutas del bosque, por ejemplo, manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras; plantas leguminosas tales como alubias, lentejas, guisantes o soya; plantas oleosas tales como colza, mostaza, amapola, aceitunas, girasoles, coco, plantas de aceite de ricino, granos de cacao o maníes; plantas cucurbitáceas tales como calabazas, pepinos o melones; plantas que producen fibras tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutas cítricas tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; hortalizas tales como espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, papas, cucurbitáceas o pimientos; lauráceas tales como aguacates, canela o alcanfor; maíz; tabaco; frutos secos; café; caña de azúcar; té; vides; lúpulos; durián; bananas; plantas de goma natural; pasto o plantas ornamentales tales como flores, arbustos, árboles latifolios o perennifolios, por ejemplo, coníferas. Esta lista no representa ninguna limitación.

25 Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" también incluye plantas útiles que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas, tales como bromoxinilo, o a clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enolpirovil-shikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina-sintetasa)), como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o de ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen las variedades de maíz resistentes a glufosinato y glifosato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" también incluye plantas útiles que se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, las cuales permiten sintetizar una o más toxinas que actúan selectivamente tales como, por ejemplo, las conocidas por proceder de bacterias que producen toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

35 Las toxinas que pueden ser expresadas por estas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis* tales como  $\delta$ -endotoxinas, por ejemplo, CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; o proteínas insecticidas de nematodos que colonizan bacterias, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas tales como lectinas de guisante, lectinas de cebada o lectinas de la campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina-proteasa, inhibidores de patatina, cistatina, papaína; proteínas que desactivan ribosomas (RIP) tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas que participan en el metabolismo de esteroides tales como 3-hidroxiesteroide-oxidasa, ecdiesteroide-UDP-glicosil-transferasa, colesterol-oxidasa, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de canales iónicos tales como bloqueadores de canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbeno-sintasa, bibencil-sintasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención, por  $\delta$ -endotoxinas se entenderá, por ejemplo, CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A, también expresamente toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen por recombinación mediante una nueva combinación de diferentes dominios de estas proteínas (remítase, por ejemplo, a WO 02/15701). Un ejemplo de una toxina truncada es una CryIA(b) truncada, que se expresa en el maíz Bt11 de Syngenta Seed SAS, como se describe a continuación. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplaza uno o más aminoácidos de la toxina natural. En tales reemplazos de aminoácidos, preferentemente se insertan secuencias de reconocimiento de proteasas artificiales en la toxina, como, por ejemplo, en el caso de CryIIIA055, en el que una secuencia de reconocimiento de catepsina-D se inserta en una toxina CryIIIA (remítase a WO 03/018810).

Se describen ejemplos de estas toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar estas toxinas en, por ejemplo, EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073.

Los procesos para preparar estas plantas transgénicas son generalmente conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas previamente. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación se describen, por ejemplo, en WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas les confiere tolerancia a insectos dañinos. Estos insectos pueden pertenecer a cualquier grupo taxonómico de insectos, pero suelen pertenecer especialmente al grupo de los escarabajos (coleópteros), insectos con dos alas (dípteros) y mariposas (lepidópteros).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas se pueden adquirir de proveedores comerciales. Algunos ejemplos de estas plantas son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIA(b)); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIIIB(b1)); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIA(b) y una toxina CryIIIB(b1)); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9(c)); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIF(a2) y la enzima fosfinotricina-*N*-acetiltransferasa (PAT) para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c) y una toxina CryIIA(b)); VIPCOT® (variedad de algodón que expresa una toxina VIP); NewLeaf® (variedad de papa que expresa una toxina CryIIIA); NatureGard® y Protecta®.

Otros ejemplos de estos cultivos transgénicos son los siguientes:

1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b) truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b). El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en maíz que se ha modificado para que sea resistente a insectos mediante la expresión transgénica de una toxina CryIIIA modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de la proteasa catepsina D. La preparación de estas plantas de maíz transgénicas se describe en WO 03/018810.

4. **Maíz MON 863** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina CryIIIB(b1) y presenta resistencia a ciertos insectos coleópteros.

5. **Algodón IPC 531** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Consiste en maíz modificado genéticamente para que exprese la proteína Cry1F, con el fin de obtener resistencia a ciertos insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, con el fin de obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

7. **Maíz NK603 x MON 810** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbridas cultivadas de forma selectiva con métodos convencionales mediante el cruce de las variedades modificadas genéticamente NK603 y MON 810. El maíz NK603 x MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de la cepa CP4 de *Agrobacterium* sp., la cual confiere tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también expresa una toxina CryIA(b) obtenida de *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki*, la cual proporciona tolerancia a ciertos lepidópteros, incluido el gusano barrenador del maíz europeo.

También se describen cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos en el Informe del BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basilea, Suiza) de 2003 (<http://bats.ch>).

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" también incluye las plantas útiles que se han transformado utilizando técnicas de ADN recombinante, las cuales permiten sintetizar sustancias antipatógenas con una acción selectiva tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, remítase, p. ej., a EP-A-0 392 225). Algunos ejemplos de estas sustancias antipatógenas y de plantas transgénicas capaces de sintetizar estas sustancias antipatógenas se describen, por ejemplo, en EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Generalmente, los expertos en la técnica estarán familiarizados con los métodos de producción de este tipo de plantas transgénicas y estos se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

Las sustancias antipatógenas que pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales iónicos, tales como bloqueadores de canales de sodio y calcio, por ejemplo, las toxinas víricas KP1, KP4 o KP6; estilbeno-sintasas; bibencil-sintasas; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP; remítase, por ejemplo, a EP-A-0 392 225); sustancias antipatógenas producidas por microorganismos, por ejemplo, antibióticos peptídicos o antibióticos heterocíclicos (remítase, por ejemplo, a WO 95/33818) o factores proteicos o polipeptídicos que participan en la defensa de la planta contra patógenos (denominados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", como se describe en WO 03/000906).

Las plantas útiles de gran interés en relación con la presente invención son cereales; soya; arroz; colza oleaginosa; pomos; drupas; maníes; café; té; frutillas; pasto; vides y hortalizas, tales como tomates, papas, cucurbitáceas y lechuga.

Se pretende que el término "emplazamiento" de una planta útil, tal como se emplea en la presente, abarque el lugar en el que se cultivan las plantas útiles, donde se siembran los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles o donde se colocarán los materiales de propagación vegetal de las plantas útiles en el suelo. Un ejemplo de este emplazamiento es un campo en el que se producen plantas de cultivo.

Se sobreentenderá que la expresión "material de propagación vegetal" se refiere a partes generativas de la planta, tales como las semillas, las cuales se pueden emplear para la multiplicación de la última, y a material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, papas. Se pueden mencionar, por ejemplo, semillas (en el sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se pueden mencionar plantas germinadas y plántulas que se van a trasplantar después de su germinación o después de que emerjan del suelo. Estas plántulas se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferentemente, se sobreentenderá que el "material de propagación vegetal" se refiere a las semillas.

Otro aspecto de la presente invención consiste en un método para proteger sustancias naturales de origen animal y/o vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas contra el ataque de hongos, el cual comprende aplicar a dichas sustancias naturales de origen animal y/o vegetal o a sus formas procesadas una combinación de componentes (A) y (B) en una cantidad sinérgicamente eficaz, con la condición de que dicha aplicación de la combinación de componentes (A) y (B) no constituya una aplicación al cuerpo de un animal vivo.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "sustancias naturales de origen vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural" se refiere a plantas o partes de estas que se han recolectado apartándolas de su ciclo vital natural y que están en forma recién recolectada. Algunos ejemplos de estas sustancias naturales de origen vegetal son tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutos o granos. De acuerdo con la presente invención, se sobreentenderá que la expresión "forma procesada de una sustancia natural de origen vegetal" se refiere a una forma de una sustancia natural de origen vegetal que es el resultado de un proceso de modificación. Estos procesos de modificación se pueden emplear para transformar la sustancia natural de origen vegetal en una forma de dicha sustancia que se pueda almacenar mejor (un producto de almacenamiento). Algunos ejemplos de dichos procesos de modificación son presecado, humidificación, trituración, molienda, pulverización, compresión o tostado. Dentro de la definición de una forma procesada de una sustancia natural de origen vegetal también se incluye la madera, ya sea en forma de madera cruda, tal como la madera para la construcción, barreras y postes eléctricos, o en forma de artículos acabados tales como objetos o muebles hechos de madera.

De acuerdo con la presente invención, se sobreentenderá que la expresión "sustancias naturales de origen animal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas" se refiere a material de origen animal tal como pieles, curtidos, cueros, pelo y similares.

Las combinaciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos desfavorables tales como descomposición, decoloración o moho.

5 Una realización preferida consiste en un método para proteger sustancias naturales de origen vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas contra el ataque de hongos, el cual comprende aplicar a dichas sustancias naturales de origen animal y/o vegetal o a sus formas procesadas una combinación de componentes (A) y (B) en una cantidad sinérgicamente eficaz.

10 Otra realización preferida consiste en un método para proteger frutas, preferentemente pomos, drupas, bayas y cítricos, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas, el cual comprende aplicar a dichas frutas y/o a sus formas procesadas una combinación de componentes (A) y (B) en una cantidad sinérgicamente eficaz.

15 Las combinaciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de material industrial contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, la expresión "material industrial" se refiere a material inerte que ha sido preparado para utilizarlo en la industria. Por ejemplo, los materiales industriales que se desea proteger contra el ataque de hongos pueden ser pegamentos, rellenos gelatinosos, papel, paneles, productos textiles, alfombras, cuero, madera, construcciones, pinturas, artículos de plástico, lubricantes refrigerantes, fluidos hidráulicos acuosos y otros materiales que pueden ser infestados o descompuestos por microorganismos. Entre los materiales que se han de proteger, también se pueden mencionar los sistemas de calefacción y refrigeración, sistemas de ventilación y aire acondicionado y partes de plantas de producción, por ejemplo, circuitos de agua para refrigerar, que se pueden ver afectados por la multiplicación de microorganismos. 20 Las combinaciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos desfavorables tales como descomposición, decoloración o moho.

25 Las combinaciones de la presente invención también se pueden emplear en el campo de la protección de material técnico contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, la expresión "material técnico" incluye papel, alfombras, construcciones, sistemas de calefacción y refrigeración, sistemas de ventilación y aire acondicionado, y similares. Las combinaciones de acuerdo con la presente invención pueden prevenir efectos desfavorables tales como descomposición, decoloración o moho.

30 Las combinaciones de acuerdo con la presente invención son particularmente eficaces contra oídios; royas; especies de manchas foliares; mohos y añublos tempranos; especialmente contra *Septoria*, *Puccinia*, *Erysiphe*, *Pyrenophora* y *Tapesia* en cereales; *Phakopsora* en soja; *Hemileia* en café; *Phragmidium* en rosas; *Alternaria* en papas, tomates y cucurbitáceas; *Sclerotinia* en pasto, hortalizas, girasol y colza oleaginosa; podredumbre negra de las raíces, hormiga roja de fuego, oídio, moho gris y enfermedad de brazo muerto en vides; *Botrytis cinerea* en frutas; *Monilinia* spp. en frutas y *Penicillium* spp. en frutas.

35 Las combinaciones de acuerdo con la presente invención son, además, particularmente eficaces contra enfermedades que se transmiten a través de las semillas y el suelo tales como *Alternaria* spp., *Ascochyta* spp., *Botrytis cinerea*, *Cercospora* spp., *Claviceps purpurea*, *Cochliobolus sativus*, *Colletotrichum* spp., *Epicoccum* spp., *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium solani*, *Fusarium subglutinans*, *Gäumannomyces graminis*, *Helminthosporium* spp., *Microdochium nivale*, *Phoma* spp., *Pyrenophora graminea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Rhizoctonia cerealis*, *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp., *Sphacelotheca reilliana*, *Tilletia* spp., *Typhula incarnata*, *Urocystis occulta*, *Ustilago* spp. o *Verticillium* spp.; en particular contra patógenos de cereales tales como trigo, cebada, centeno o avena; maíz; arroz; algodón; soja; 40 pasto; remolacha azucarera; colza oleaginosa; papas; legumbres tales como arvejas, lentejas o garbanzos; y girasol.

45 Las combinaciones de acuerdo con la presente invención son, además, particularmente eficaces contra enfermedades que se producen tras la recolección tales como *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum musae*, *Curvularia lunata*, *Fusarium semitectum*, *Geotrichum candidum*, *Monilinia fructicola*, *Monilinia fructigena*, *Monilinia laxa*, *Mucor piriformis*, *Penicillium italicum*, *Penicillium solitum*, *Penicillium digitatum* o *Penicillium expansum*, en particular contra patógenos de frutas tales como pomelos, por ejemplo, manzanas y peras, drupas, por ejemplo, duraznos y ciruelas, cítricos, melones, papaya, kiwi, mango, bayas, por ejemplo, frutillas, aguacates, granadas y plátanos, y frutos secos.

50 La cantidad que se debe aplicar de una combinación de la invención dependerá de varios factores tales como los compuestos empleados; el sujeto del tratamiento tal como, por ejemplo, plantas, suelo o semillas; el tipo de tratamiento tal como, por ejemplo, pulverización, espolvoreación o revestimiento de semillas; el propósito del tratamiento tal como, por ejemplo, profiláctico o terapéutico; el tipo de hongo que se desea controlar o el tiempo de aplicación.

55 Se ha descubierto que el uso de componentes (B) combinados con metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico mejora sorprendentemente y considerablemente la eficacia de este último contra hongos y viceversa. Además, el método de la invención es eficaz contra una gama más amplia de tales hongos que se pueden combatir con los principios activos de este método, cuando se usan por sí solos.

5 La mezcla de principios activos de metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico con los principios activos (B) descritos previamente comprende metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y un principio activo según se describe previamente preferentemente con una relación de mezcla de 1000:1 a 1:1000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente con una relación de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 10:1 a 1:10, muy especialmente de 5:1 a 1:5, dando especial preferencia a una relación de 2:1 a 1:2, y a una relación de 4:1 a 2:1, siendo igualmente preferida sobre todo una relación de 1:1, o 5:1, o 5:2, o 5:3, o 5:4, o 4:1, o 4:2, o 4:3, o 3:1, o 3:2, o 2:1, o 1:5, o 2:5, o 3:5, o 4:5, o 1:4, o 2:4, o 3:4, o 1:3, o 2:3, o 1:2, o 1:600, o 1:300, o 1:150, o 1:35, o 2:35, o 4:35, o 1:75, o 2:75, o 4:75, o 1:6000, o 1:3000, o 1:1500, o 1:350, o 2:350, o 4:350, o 1:750, o 2:750, o 4:750. Se  
10 sobreentenderá que estas relaciones de mezcla incluyen, por un lado, relaciones ponderales y además, por otro lado, relaciones molares.

15 Las mezclas de la invención según se describen anteriormente se pueden aplicar, por ejemplo, en una forma única "ya mezclada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones diferentes de cada uno de los componentes que son principios activos, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de cada principio activo cuando estos se aplican de manera secuencial, es decir, uno después del otro en un periodo razonablemente corto tal como unas horas o días. El orden de aplicación de los componentes A y B no es esencial para llevar a la práctica la presente invención.

La actividad sinérgica de la combinación se pone de manifiesto por el hecho de que la actividad fungicida de la composición de (A) + (B) es mayor que la suma de las actividades fungicidas de (A) y (B).

20 El método de la invención comprende aplicar a las plantas útiles, al emplazamiento de estas o al material de propagación de estas, en una mezcla o por separado, una cantidad total sinérgicamente eficaz de un componente (A) y un componente (B).

Algunas de dichas combinaciones de acuerdo con la invención presentan una acción sistémica y se pueden emplear como fungicidas para el tratamiento de semillas, tierra y follaje.

25 Con las combinaciones de acuerdo con la invención, es posible inhibir o exterminar los microorganismos fitopatógenos que se desarrollan en las plantas o en partes de las plantas (frutos, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) en diferentes plantas útiles, a la vez que también se protegen las partes de las plantas que crecen más tarde frente al ataque de microorganismos fitopatógenos.

30 Las combinaciones de la presente invención son de particular interés para el control de un gran número de hongos en varias plantas útiles o sus semillas, especialmente en cultivos de campo tales como papas, tabaco y remolachas azucareras, y trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, algodón, soya, colza oleaginosa, legumbres, girasol, café, caña de azúcar, fruta y plantas ornamentales en horticultura y viticultura, en verduras tales como pepinos, alubias y cucurbitáceas.

35 Las combinaciones de acuerdo con la invención se aplican tratando los hongos, las plantas útiles, el emplazamiento de estas, el material de propagación de estas, las sustancias naturales de origen animal y/o vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas, o los materiales industriales amenazados por el ataque de hongos, con una combinación de componentes (A) y (B) en una cantidad sinérgicamente eficaz.

40 Las combinaciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar antes o después de la infección por parte de los hongos de las plantas útiles, el material de propagación de estas, las sustancias naturales de origen animal y/o vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas, o los materiales industriales.

Las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para controlar las siguientes enfermedades de plantas:

- especies de *Alternaria* en frutas y hortalizas,
- 45 especies de *Ascochyta* en legumbres,
- Botrytis cinerea* en frutillas, tomates, girasol, legumbres, hortalizas y uvas,
- Cercospora arachidicola* en maníes,
- Cochliobolus sativus* en cereales,
- especies de *Colletotrichum* en legumbres,
- 50 especies de *Erysiphe* en cereales,
- Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas,
- especies de *Fusarium* en cereales y maíz,

- Gäumannomyces graminis* en cereales y césped,  
 especies de *Helminthosporium* en maíz, arroz y papas,  
*Hemileia vastatrix* en café,  
 especies de *Microdochium* en trigo y centeno,
- 5 especies de *Phakopsora* en soya,  
 especies de *Puccinia* en cereales, cultivos latifolios y plantas perennes,  
 especies de *Pseudocercospora* en cereales,  
*Phragmidium mucronatum* en rosas,  
 especies de *Podosphaera* en frutas,
- 10 especies de *Pyrenophora* en cebada,  
*Pyricularia oryzae* en arroz,  
*Ramularia collo-cygni* en cebada,  
 especies de *Rhizoctonia* en algodón, soya, cereales, maíz, papas, arroz y césped,  
*Rhynchosporium secalis* en cebada y centeno,
- 15 especies de *Sclerotinia* en césped, lechuga, hortalizas y colza oleaginosa,  
 especies de *Septoria* en cereales, soya y hortalizas,  
*Sphacelotheca reilliana* en maíz,  
 especies de *Tilletia* en cereales,  
*Uncinula necator*, *Guignardia bidwellii* y *Phomopsis viticola* en vides,
- 20 *Urocystis occulta* en centeno,  
 especies de *Ustilago* en cereales y maíz,  
 especies de *Venturia* en frutas,  
 especies de *Monilinia* en frutas,  
 especies de *Penicillium* en cítricos y manzanas.
- 25 Las combinaciones de acuerdo con la invención son principios activos valiosos a nivel preventivo y/o curativo en el campo del control de plagas, incluso con tasas de aplicación bajas, que tienen un espectro biocida muy favorable y son bien toleradas por especies de sangre caliente, peces y plantas. Los principios activos de acuerdo con la invención que son particularmente conocidos por su acción insecticida actúan contra todas o alguna de las etapas del desarrollo de plagas animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o
- 30 representantes del orden de los ácaros. La actividad insecticida o acaricida de las combinaciones de acuerdo con la invención puede manifestarse directamente, es decir, en la destrucción de las plagas, la cual se produce inmediatamente o poco tiempo después, por ejemplo, durante la ecdisis, o indirectamente, por ejemplo, en una tasa reducida de oviposición y/o eclosión, correspondiendo una actividad satisfactoria a una tasa de destrucción (mortalidad) de al menos un 50-60%.
- 35 Algunos ejemplos de las plagas de animales mencionadas previamente son:  
 del orden de los ácaros, por ejemplo,  
*Acarus siro*, *Aceria sheldoni*, *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus carpini*, *Eriophyes* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus pratensis*, *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp. y *Tetranychus* spp.;
- 40 del orden de los anopluros, por ejemplo,  
*Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp. y *Phylloxera* spp.;

del orden de los coleópteros, por ejemplo,

5 *Agriotes* spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Oryzaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. y *Trogoderma* spp.;

del orden de los dípteros, por ejemplo,

10 *Aedes* spp., *Antherigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis pomonella*, *Sciara* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. y *Tipula* spp.;

del orden de los heterópteros, por ejemplo,

*Cimex* spp., *Distantiella theobroma*, *Dysdercus* spp., *Euchistus* spp., *Eurygaster* spp., *Leptocoris* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophara* spp. y *Triatoma* spp.;

15 del orden de los homópteros, por ejemplo,

20 *Aleurothrix floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Aonidiella* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci*, *Ceroplaster* spp., *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Coccus hesperidum*, *Empoasca* spp., *Eriosoma larigerum*, *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Laodelphax* spp., *Lecanium corni*, *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphus* spp., *Myzus* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidotus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza erytrae* y *Unaspis citri*;

del orden de los himenópteros, por ejemplo,

25 *Acromyrmex*, *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae*, *Gilpinia polytoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion* spp., *Solenopsis* spp. y *Vespa* spp.;

del orden de los isópteros, por ejemplo,

*Reticulitermes* spp.;

del orden de los lepidópteros, por ejemplo,

30 *Acleris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliothis* spp., *Hellula undalis*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* e *Yponomeuta* spp.;

40 del orden de los malófagos, por ejemplo,

*Damalinea* spp. y *Trichodectes* spp.;

del orden de los ortópteros, por ejemplo,

*Blatta* spp., *Blattella* spp., *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Periplaneta* spp. y *Schistocerca* spp.;

45 del orden de los psocópteros, por ejemplo,

*Liposcelis* spp.;

del orden de los sifonápteros, por ejemplo,

*Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides* spp. y *Xenopsylla cheopis*;

del orden de los tisanópteros, por ejemplo,

*Frankliniella* spp., *Hercinothrips* spp., *Scirtothrips aurantii*, *Taeniothrips* spp., *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*;

del orden de los tisanuros, por ejemplo,

*Lepisma saccharina*;

5 nematodos, por ejemplo, nematodos noduladores de las raíces, anguílulas del tallo y nematodos foliares;

especialmente *Heterodera* spp., por ejemplo, *Heterodera schachtii*, *Heterodera avenae* y *Heterodera trifolii*; *Globodera* spp., por ejemplo, *Globodera rostochiensis*; *Meloidogyne* spp., por ejemplo, *Meloidogyne incognita* y *Meloidogyne javanica*; *Radopholus* spp., por ejemplo, *Radopholus similis*; *Pratylenchus*, por ejemplo, *Pratylenchus neglectans* y *Pratylenchus penetrans*; *Tylenchulus*, por ejemplo, *Tylenchulus semipenetrans*; *Longidorus*, *Trichodorus*, *Xiphinema*, *Ditylenchus*, *Aphelenchoides* y *Anguina*;

10

pulguillas de las crucíferas (*Phyllotreta* spp.);

larvas de las raíces (*Delia* spp.) y

gorgojo de la vaina de la col (*Ceutorhynchus* spp.).

15

Las combinaciones de acuerdo con la invención se pueden emplear para controlar, es decir, contener o exterminar, plagas animales de los tipos mencionados previamente que se desarrollan en plantas útiles en agricultura, en horticultura y en bosques, o en órganos de plantas útiles tales como frutos, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces, y en algunos casos incluso los órganos de las plantas útiles que se forman posteriormente se mantienen protegidos contra estas plagas animales.

20

Cuando el compuesto metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico se aplica a las plantas útiles, se aplica con una tasa de 5 a 2000 g de p.a./ha, particularmente de 10 a 1000 g de p.a./ha, p. ej., 50, 75, 100 o 200 g de p.a./ha, junto con de 1 a 5000 g de p.a./ha, particularmente de 2 a 2000 g de p.a./ha, p. ej., 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g de p.a./ha de un compuesto del componente (B), dependiendo de la clase de agente químico empleado como componente (B).

25

En la práctica agrícola, las tasas de aplicación de la combinación de acuerdo con la invención dependen del tipo de efecto deseado y habitualmente están comprendidas entre 20 y 4000 g de combinación total por hectárea.

Cuando las combinaciones de la presente invención se emplean para el tratamiento de semillas, en general, son suficientes una tasas de 0.001 a 50 g de metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico por kg de semillas, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semillas y de 0.001 a 50 g de un compuesto del componente (B) por kg de semillas, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semillas.

30

La invención también proporciona composiciones fungicidas que comprenden una combinación de componentes (A) y (B) mencionada previamente, en una cantidad sinérgicamente eficaz, junto con un portador aceptable en agricultura y opcionalmente un surfactante. En dichas composiciones, la relación ponderal de (A) frente a (B) está comprendida preferentemente entre 1000 : 1 y 1 : 1000.

35

Las composiciones de la invención se pueden emplear en cualquier forma convencional, por ejemplo, en forma de un paquete doble, un polvo para el tratamiento de semillas en seco (SS), una emulsión para el tratamiento de semillas (ES), un concentrado fluido para el tratamiento de semillas (CF), una solución para el tratamiento de semillas (LS), un polvo dispersable en agua para el tratamiento de semillas (DS), una suspensión de cápsulas para el tratamiento de semillas (CF), un gel para el tratamiento de semillas (GF), un concentrado emulsionable (CE), un concentrado en suspensión (CS), una suspoemulsión (SE), una suspensión de cápsulas (SC), un gránulo dispersable en agua (GD), un gránulo emulsionable (GE), una emulsión de agua en aceite (EAc), una emulsión de aceite en agua (EAg), una microemulsión (ME), una dispersión oleosa (DO), un fluido miscible en aceite (FAC), un líquido miscible en aceite (LAC), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (LU), un concentrado técnico (CT), un concentrado dispersable (CD), un polvo humectable (PH) o cualquier formulación técnicamente factible combinada con adyuvantes aceptables en agricultura.

45

Estas composiciones se pueden producir empleando métodos convencionales, p. ej., mezclando los principios activos con materiales inertes de formulación adecuados (diluyentes, disolventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de formulación tales como surfactantes, biocidas, anticongelantes, adherentes, espesantes y compuestos que proporcionen efectos adyuvantes). Cuando se desee obtener una eficacia de larga duración, también se pueden emplear formulaciones de liberación lenta convencionales. En particular, las formulaciones que se van a aplicar en formas de pulverización, tales como los concentrados dispersables en agua (p. ej., CE, CS, CD, DO, SE, EAg, EAc y similares), polvos humectables y gránulos, pueden contener surfactantes tales como agentes humectantes y dispersantes y otros compuestos que proporcionen efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación del formaldehído con sulfonato de naftaleno, un sulfonato de alquilarilo, un sulfonato de lignina, un sulfato de alquilo graso, alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

50

5 Una formulación de revestimiento de semillas se aplica con métodos conocidos *per se* a las semillas, empleando la combinación de la invención y un diluyente en una forma de formulación de revestimiento de semillas adecuada, p. ej., como una suspensión acuosa o en una forma de polvo seco que tenga una adherencia satisfactoria a las semillas. Estas formulaciones de revestimiento de semillas son de uso común en la técnica. Las formulaciones de revestimiento de semillas pueden contener los principios activos individuales o la combinación de principios activos en forma encapsulada, p. ej., como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta.

10 En general, las formulaciones incluyen de un 0.01 a un 90% en peso de agente activo, de un 0 a un 20% de surfactante aceptable en agricultura y de un 10 a un 99.99% de materiales inertes y adyuvantes de formulación sólidos o líquidos, estando constituido el agente activo por al menos metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, junto con un compuesto del componente (B) y opcionalmente otros agentes activos, particularmente microbicidas, conservantes o análogos. Las formas concentradas de las composiciones contienen generalmente entre aproximadamente un 2 y un 80%, preferentemente entre aproximadamente un 5 y un 70% en peso de agente activo. Las formas de aplicación de la formulación pueden contener, por ejemplo, entre un 0.01 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0.01 y un 5% en peso de agente activo. Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

15 Los ejemplos que se presentan a continuación sirven para ilustrar la invención; en ellos "principio activo" denota una mezcla del componente (A) y un compuesto del componente (B) en una relación de mezcla específica.

Ejemplos de formulaciones

Polvos humectables

	a)	b)	c)
principio activo [comp. (A) : comp. (B) = 1:3(a), 1:2(b), 1:1(c)]	25%	50%	75%
lignosulfonato de sodio	5%	5%	-
laurilsulfato de sodio	3%	-	5%
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6%	10%
éter fenólico de polietilenglicol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2%	-
ácido silícico muy disperso	5%	10%	10%
caolín	62%	27%	-

20 El principio activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

Polvos para el tratamiento de semillas en seco

	a)	b)	c)
principio activo [comp. (A) : comp. (B) = 1:3(a), 1:2(b), 1:1(c)]	25%	50%	75%
aceite mineral ligero	5%	5%	5%
ácido silícico muy disperso	5%	5%	-
caolín	65%	40%	-
talco	-	-	20

El principio activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos que se pueden utilizar directamente para el tratamiento de semillas.

Concentrado emulsionable

principio activo (comp. (B) : comp. (B) = 1:6)	10%
éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3%
dodecylbencenosulfonato de calcio	3%
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4%

## ES 2 661 977 T3

ciclohexanona	30%
mezcla de xileno	50%

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

<u>Polvos finos</u>	a)	b)	c)
principio activo [comp. (A) : comp. (B) = 1:6(a), 1:2(b), 1:10(c)]	5%	6%	4%
talco	95%	-	-
caolín	-	94%	-
relleno mineral	-	-	96%

5 Los polvos listos para usar se obtienen mezclando el principio activo con el portador y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Los polvos de este tipo también se pueden emplear en revestimientos en seco para semillas.

### Gránulos extrusores

principio activo (comp. (A) : comp. (B) = 2:1)	15%
lignosulfonato de sodio	2%
carboximetilcelulosa	1%
caolín	82%

El principio activo se mezcla y muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extrude y posteriormente se seca en una corriente de aire.

### Gránulos recubiertos

principio activo (comp. (A) : comp. (B) = 1:10)	8%
polietilenglicol (peso molecular 200)	3%
caolín	89%

El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen los gránulos no recubiertos con polvo.

### 10 Concentrado en suspensión

principio activo (comp. (A) : comp. (B) = 1:8)	40%
propilenglicol	10%
éter nonilfenólico de polietilenglicol (15 mol de óxido de etileno)	6%
lignosulfonato de sodio	10%
carboximetilcelulosa	1%
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1%
agua	32%

Se crea una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Utilizando estas diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal y se pueden proteger contra infestaciones de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

### 15 Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

principio activo (comp. (A) : comp. (B) = 1:8)	40%
propilenglicol	5%

copolímero de OE/OP en butanol	2%
triestirenofenol con 10-20 moles de OE	2%
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0.5%
sal cálcica de pigmento monoazo	5%
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0.2%
agua	45.3%

Se crea una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Utilizando estas diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal y se pueden proteger contra infestaciones de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

5 Suspensión de cápsulas de liberación lenta

28 partes de una combinación del componente (A) y un compuesto del componente (B), o de cada uno de estos compuestos por separado, se mezclan con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de diisocianato de tolueno/mezcla de polimetileno-poliisocianato de fenilo (8:1). Esta mezcla se emulsiona en una mezcla de 1.2 partes de alcohol polivinílico, 0.05 partes de un desespumante y 51.6 partes de agua, hasta que se obtiene el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2.8 partes de 1,6-diaminohexano en 5.3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que la reacción de polimerización finaliza.

La suspensión de cápsulas obtenida se estabiliza añadiendo 0.25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de suspensión de cápsulas contiene un 28% de los principios activos. El diámetro medio de una cápsula es de 8-15 micras.

15 La formulación resultante se aplica a las semillas como una suspensión acuosa en un aparato adecuado para dicho fin.

Ejemplos biológicos

Existe un efecto sinérgico siempre que la acción de una combinación de principios activos sea superior a la suma de las acciones de los componentes individuales.

20 La acción que cabe esperar E para una combinación determinada de principios activos sigue la denominada fórmula de COLBY y se puede calcular según se indica a continuación (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, Vol. 15, páginas 20-22; 1967):

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

X = % de acción por parte del principio activo (A) empleando p ppm de principio activo

25 Y = % de acción por parte del principio activo (B) empleando q ppm de principio activo.

Según COLBY, la acción (aditiva) esperada de los principios activos (A) + (B) empleando p + q ppm de principio

activo es 
$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

30 Si la acción realmente observada (O) es mayor que la acción esperada (E), entonces la acción de la combinación será superaditiva, es decir, existe un efecto sinérgico. En términos matemáticos, el factor sinérgico FS equivale a O/E. En la práctica agrícola, un  $FS \geq 1.2$  indica una mejora significativa con relación a la adición puramente complementaria de las actividades (actividad esperada), mientras que un  $FS \leq 0.9$  en la rutina de aplicación práctica indica una pérdida de actividad en comparación con la actividad esperada.

Ensayos de cultivos líquidos en placas de pocillos:

35 Se mezclaron directamente en un caldo de nutrientes fragmentos de micelas o suspensiones de conidias de un hongo, recién preparados a partir de cultivos líquidos del hongo o preparados a partir de un depósito criogénico. Se diluyeron soluciones en DMSO del compuesto de ensayo (máx. de 10 mg/ml) con Tween20 al 0.025% en un factor de 50 y se pipetearon 10 µl de esta solución a una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos). A continuación, se añadió el caldo de nutrientes que contenía los fragmentos de micelas/espores fúngicas para obtener la concentración final del compuesto de ensayo. Las placas de ensayo se incubaron en la oscuridad a 24 °C y un 96% de HR. La inhibición del crecimiento fúngico se determinó visualmente después de 2-7 días, dependiendo del patosistema, y se calculó el porcentaje de actividad antifúngica con relación a la muestra de referencia no tratada.

**Ejemplo B1: Acción fungicida contra *Botryotinia fuckeliana* (*Botrytis cinerea*) / cultivo líquido (moho gris)**

5 Se mezclaron conidias del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de Vogels). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 3-4 días después de la aplicación.

**Ejemplo B2: Acción fungicida contra *Pythium ultimum* / cultivo líquido (marchitamiento fúngico de las plántulas):**

10 Se mezclaron directamente fragmentos de micelas y oosporas de un cultivo líquido recién cultivado del hongo en caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía la mezcla de micelas/esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 2-3 días después de la aplicación.

**Ejemplo B3: Acción fungicida contra *Sclerotinia sclerotiorum* / cultivo líquido (podredumbre algodonosa) :**

15 Se mezclaron directamente fragmentos de micelas de un cultivo líquido recién cultivado del hongo en caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía el material fúngico. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 3-4 días después de la aplicación.

**Ejemplo B4: Acción fungicida contra *Mycosphaerella arachidis* (*Cercospora arachidicola*) / cultivo líquido (mancha foliar temprana)**

20 Se mezclaron conidias del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 4-5 días después de la aplicación.

**Ejemplo B5: Acción fungicida contra *Tapesia yellundae* de origen natural (*Pseudocercospora herpotrichoides*) / cultivo líquido (cercosporosis):**

30 Se mezclaron conidias del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 3-4 días después de la aplicación.

**Ejemplo B6: Acción fungicida contra *Mycosphaerella graminicola* (*Septoria tritici*) / cultivo líquido (manchas de *Septoria*):**

35 Se mezclaron conidias del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 4-5 días después de la aplicación.

**Ejemplo B7: Acción fungicida contra *Fusarium culmorum* / cultivo líquido (golpe blanco):**

40 Se mezclaron conidias del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 3-4 días después de la aplicación.

**Ejemplo B8: Acción fungicida contra *Thanatephorus cucumeris* (*Rhizoctonia solani*) / cultivo líquido (gomosis, marchitamiento fúngico):**

50 Se mezclaron directamente fragmentos de micelas de un cultivo líquido recién cultivado del hongo en caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa PDB). Después de colocar una solución (DMSO) de los compuestos de ensayo en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añadió el caldo de nutrientes que contenía el material fúngico. Las placas de ensayo se incubaron a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determinó visualmente 3-4 días después de la aplicación.

**Ensayos de disco foliar o segmento foliar en placas de pocillos:**

5 Se cortaron discos foliares o segmentos foliares de varias especies de plantas cultivadas en un invernadero. Los discos o segmentos foliares cortados se colocaron en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) sobre agua-agar. Los discos foliares se pulverizaron con una solución de ensayo antes (prevención) o después (curación) de la inoculación. Los compuestos que se tenían que evaluar se prepararon como soluciones en DMSO (máx. de 10 mg/ml), que se diluyeron hasta la concentración adecuada con Tween20 al 0.025% justo antes de la pulverización. Los discos o segmentos foliares inoculados se incubaron en condiciones definidas (temperatura, humedad relativa, luz, etc.) de acuerdo con el sistema de ensayo respectivo. Se llevó a cabo una única evaluación del nivel de la enfermedad 3-9 días después de la inoculación, dependiendo del patosistema. A continuación, se calculó el porcentaje de control de la enfermedad respecto a los discos o segmentos foliares de muestras de referencia no tratadas.

**Ejemplo B9. Acción fungicida contra *Plasmopara viticola* / uva / disco foliar, prevención (añublo tardío):**

15 Se colocaron discos foliares de vid en agar-agua en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado diluido en agua. Los discos foliares se inocularon con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Los discos foliares inoculados se incubaron a 19 °C y un 80% de HR con un régimen de luz que consistía en 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climática, y la actividad de un compuesto se determinó como el porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los discos foliares no tratados cuando se observó un nivel adecuado de daños debidos a la enfermedad en discos foliares de muestras de referencia no tratadas (6 – 8 días después de la aplicación).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar enfermedades fitopatógenas en plantas útiles o en material de propagación de estas, el cual comprende aplicar a las plantas útiles, el emplazamiento de estas o el material de propagación de estas, una combinación de componentes (A) y (B), en una cantidad sinérgicamente eficaz, donde el componente (A) es metoxi-  
5 [1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y sales/isómeros/isómeros estructurales/ estereoisómeros/diastereoisómeros/enantiómeros/tautómeros y *N*-óxidos agroquímicamente aceptables de estos compuestos;

y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo constituido por

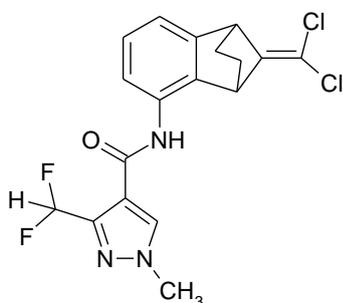
(B1) un fungicida estrobilurínico,

(B2) un fungicida azólico,

10 (B3) un fungicida anilinoimidazólico seleccionado del grupo constituido por ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo,;

(B4) el fungicida fluazinam,

(B5) isopirazam, y el compuesto de fórmula (VII)



(VII)

15 2. Una composición fungicida que comprende una combinación de componentes (A) y (B) según se define en la reivindicación 1 en una cantidad sinérgicamente eficaz.

3. Un método para proteger sustancias naturales de origen animal y/o vegetal, las cuales se han apartado de su ciclo vital natural, y/o sus formas procesadas, donde dichas sustancias naturales de origen vegetal se seleccionan del grupo constituido por plantas o partes de estas recién recolectadas, y dichas sustancias naturales de origen animal se seleccionan del grupo de materiales por piel, curtido cuero y pelo, donde el método comprende aplicar a  
20 dichas sustancias naturales de origen animal y/o vegetal o a sus formas procesadas una combinación de componentes (A) y (B) de acuerdo con la reivindicación 1 en una cantidad sinérgicamente eficaz, con la condición de que dicha aplicación de la combinación de componentes (A) y (B) no constituya una aplicación al cuerpo de un animal vivo.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde las sustancias naturales de origen vegetal son frutas.