

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 803**

51 Int. Cl.:

**A01P 3/00** (2006.01)  
**A01N 37/52** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)  
**A01N 43/30** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01N 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2015 PCT/EP2015/062640**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2015 E 15726203 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3154351**

54 Título: **Combinaciones de compuestos activos que comprenden ciflufenamida y espiroxamina**

30 Prioridad:

**11.06.2014 EP 14172044**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.01.2019**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 50  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**GÖHLICH, FRANK;  
KRIEG, ULRICH;  
DAHMEN, PETER y  
GÖRTZ, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 697 803 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

Combinaciones de compuestos activos que comprenden ciflufenamida y espiroxamina

La invención se refiere a combinaciones de compuestos activos, en particular en una composición fungicida, que comprende (A) ciflufenamida y (B) espiroxamina. La ciflufenamida, que tiene el nombre químico (Z)-N-[ $\alpha$ -(ciclopropilmetoxiimino)-2,3-difluoro-6-(trifluorometil)bencil]-2-fenilacetamida (Compuesto A) y su procedimiento de fabricación a partir de compuestos conocidos y disponibles comercialmente se describe en el documento EP 805 148 A1.

El bixafeno, que tiene el nombre químico N-(3' 4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (Compuesto B) y su procedimiento de fabricación a partir de compuestos conocidos y disponibles comercialmente se describe en el documento WO-A 03/070705.

La espiroxamina, que tiene el nombre químico 8-terc-butil-1,4-dioxaspiro [4.5]decan-2-ilmetil(etil)(propil)amina 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4.5]decano-2-metanamina (Compuesto B) y su procedimiento de fabricación a partir de compuestos conocidos y disponibles comercialmente se describe en el documento EP-A 0 281 842.

El protioconazol, que tiene el nombre químico 2-[2-(1-clorociclopropil)-3-(2-clorofenil)-2-hidroxiopropil]-1,2-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona (Compuesto C) y su procedimiento de fabricación a partir de compuestos conocidos y disponibles comercialmente se describe en el documento WO-A 96/16048.

Las combinaciones de compuestos activos que comprenden bixafeno y otros fungicidas se desvelan en los documentos WO-A 2005/034628 y WO-A 2007/110173. Las combinaciones de compuestos activos que comprenden espiroxamina y otros fungicidas se desvelan en los documentos EP-A 0 627 163, EP-A 0 833 561, EP-A 0 831 702 y WO-A 01/37666. Las combinaciones de compuestos activos que comprenden protioconazol y otros fungicidas se desvelan en los documentos WO-A 98/47367, WO-A 03/073850, WO-A 03/073851 y WO-A 03/073852. Las combinaciones de compuestos activos que comprenden ciflufenamida y otros fungicidas se desvelan en el documento EP 805 148 A1. Sin embargo, ninguna de las referencias de la técnica anterior enseña a combinar ciflufenamida y espiroxamina. El documento CN 102 308 808 desvela una composición fungicida que comprende ciflufenamida y protioconazol en una relación en peso de 90:1 a 1:90, preferentemente de 60:3 a 2:70. La composición presenta un efecto sinérgico en el tratamiento del oídio en vides.

En el artículo "Advantageous combinations of proquinazid and cyflufenamid for control of powdery mildew diseases of cereals, grapes and other plants" (RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 515, N.º. 22, 1 de marzo de 2007 (2007-03-01), página 251) se desvela una combinación de proquinazid y ciflufenamida para el control del mildiú pulverulento. Sin embargo, este artículo tampoco desvela ni enseña a combinar ciflufenamida y espiroxamina. Dado que los requisitos ambientales y económicos impuestos a los fungicidas de hoy en día aumentan continuamente, con respecto, por ejemplo, al espectro de acción, toxicidad, selectividad, tasa de aplicación, formación de residuos y capacidad de preparación favorable, y dado que además pueden existir problema, por ejemplo, con resistencias, una tarea constante es desarrollar nuevos agentes fungicidas que en algunas áreas al menos tengan ventajas sobre sus contrapartes conocidas.

La invención proporciona combinaciones o composiciones de compuestos activos que en algunos aspectos al menos logran los objetivos señalados. Sorprendentemente, las combinaciones de compuestos activos de acuerdo con la presente invención proporcionan un espectro más amplio de acción y tasas de aplicación reducidas.

Se ha encontrado adicionalmente, sorprendentemente, que las combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención no solo producen la mejora aditiva del espectro de acción con respecto a los fitopatógenos a controlar que se esperaba en principio, sino que también logran un efecto sinérgico que amplía el rango de acción del componente (A) y del componente (B) de dos maneras. Las tasas de aplicación del componente (A) y del componente (B) se reducen, mientras que la acción sigue siendo igualmente buena.

Sin embargo, además de la acción sinérgica real con respecto a la actividad fungicida, las combinaciones fungicidas de acuerdo con la invención también tienen propiedades ventajosas sorprendentes adicionales que también pueden describirse, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Ejemplos de tales propiedades ventajosas que pueden mencionarse son: una ampliación del espectro de la actividad fungicida a otros fitopatógenos, por ejemplo a cepas resistentes; una reducción en la tasa de aplicación de los principios activos; control fungicida adecuado con la ayuda de las composiciones de acuerdo con la invención, incluso a una velocidad de aplicación a la que los compuestos individuales son menos eficaces o totalmente ineficaces; comportamiento ventajoso durante la formulación o en la aplicación, por ejemplo al triturar, tamizar, emulsionar, disolver o dispensar; mayor estabilidad de almacenamiento; estabilidad mejorada frente a la luz; degradabilidad más ventajosa; mejor comportamiento toxicológico o ecotoxicológico; características mejoradas de las plantas útiles que incluyen: emergencia, rendimientos de los cultivos, sistema de raíces más desarrollado, aumento del número de brotes, aumento de la altura de la planta, superficie foliar más grande, hojas basales menos muertas, brotes más fuertes, color de la hoja más verde, menos fertilizantes necesarios, menos semillas necesarias, brotes más productivos, floración más temprana, madurez temprana del grano, menos encamado de la planta, mayor crecimiento de los brotes, mayor vigor de la planta y germinación temprana o cualquier otra ventaja familiar para un experto en la materia.

La combinación de acuerdo con la invención también puede proporcionar una sistemicidad mejorada a los compuestos activos que se usan. De hecho, incluso si algunos de los compuestos fungicidas usados no poseen ninguna o una sistemicidad satisfactoria, dentro de la composición de acuerdo con la invención, estos compuestos pueden exhibir tal propiedad.

Además, y preferentemente, la combinación de principios activos de acuerdo con la presente invención permite un excelente control del mildiu pulverulento.

De una manera similar, la combinación de acuerdo con la invención puede permitir una persistencia incrementada de la eficacia fungicida de los compuestos activos que se emplean.

- 5 Otra ventaja de la combinación de acuerdo con la invención se basa en que se puede lograr una mayor capacidad de curación.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una combinación de compuestos activos que comprende:

- (A) ciflufenamida y  
(B) espiroxamina

- 10 en la que la relación en peso de A:B es de 1:10 a 1:30.

Las combinaciones de compuestos activos de acuerdo con la presente invención no comprenden proquinazid.

En particular, esta invención proporciona una combinación de compuestos activos que consiste en (A) ciflufenamida y (B) espiroxamina y adyuvantes, disolventes, vehículos, tensioactivos o extensores adecuados.

- 15 En las combinaciones de acuerdo con la invención, los compuestos (A) y (B) están presentes en una relación en peso sinérgicamente eficaz de A:B o A:C o B:C.

En realizaciones preferidas de la invención en las que (B) está representado por espiroxamina, la relación en peso de A:B es de 1:1 a 1:28, preferentemente de 1:5 a 1:25, más preferentemente de 1:10 a 1:22.

- 20 Cuando un compuesto (A) o un compuesto (B) puede estar presente en forma tautomérica, dicho compuesto se entiende en la presente memoria tanto en lo anterior como en lo sucesivo que incluye, cuando sea aplicable, formas tautoméricas correspondientes, incluso cuando no se mencionan específicamente en cada caso.

- 25 Los compuestos (A) o los compuestos (B) que tienen al menos un centro básico son capaces de formar, por ejemplo, sales de adición de ácido, p. ej., con ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácidos minerales, p. ej. ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido fosfórico, ácido hidrohálico, como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno, o sales ácidas, como NaHSO<sub>4</sub> y KHSO<sub>4</sub>, con ácidos orgánicos fuertes, ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcanóicos, tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, y también ácido glicólico, ácido tiocianico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido sórbico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos que tienen radicales alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o ácidos arildisulfónicos (radicales aromáticos, tales como fenilo y naftilo, que llevan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos que tienen radicales alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o ácidos arildifosfónicos (radicales aromáticos, tales como fenilo y naftilo, que llevan uno o dos radicales de ácido fosfónico), donde los radicales alquilo y arilo pueden llevar otros sustituyentes, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, ácido 1,5-naftalenodisulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

- 35 Los compuestos (A) o compuestos (B) que tienen al menos un grupo ácido son capaces de formar, por ejemplo, sales con bases, p. ej. sales de metales, tales como sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, p. ej. sales de sodio, potasio o magnesio, o sales con amoníaco o una amina orgánica, como morfolina, piperidina, pirrolidina, una mono-, di- o tri-alquilamina inferior, p. ej. etil-, dietil-, trietil- o dimetil-propil-amina, o una mono-, di- o tri-hidroxi-alquilamina inferior, p.ej., mono, di o trietanolamina. Además, opcionalmente pueden formarse las sales internas correspondientes. En el contexto de la invención, se da preferencia a las sales agroquímicamente ventajosas. En vista de la estrecha relación entre los compuestos (A) o los compuestos (B) en forma libre y en forma de sus sales, en la presente memoria tanto en lo anterior como en lo sucesivo, cualquier referencia a los compuestos libres (A) o compuestos libres (B) o a sus sales debe entenderse que incluye también las sales correspondientes o los compuestos libres (A) o los compuestos libres (B), respectivamente, cuando sea apropiado y conveniente. El equivalente también se aplica a los tautómeros de los compuestos (A) o compuestos (B) y a sus sales.

- 50 De acuerdo con la invención, la expresión "combinación" representa las diversas combinaciones de los compuestos (A) y (B), por ejemplo en una sola forma de "mezcla preparada", en una mezcla combinada en aerosol compuesta de formulaciones separadas de los compuestos activos únicos, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de manera secuencial, es decir, uno tras otro dentro de un período razonablemente corto, como algunas horas o días. Preferentemente, el orden de aplicación de los compuestos (A) y (B) no es esencial para el funcionamiento de la presente invención.

- 55 En un aspecto adicional, se proporciona una composición que comprende una combinación de acuerdo con esta invención. Preferentemente, la composición fungicida comprende un soporte, vehículo o relleno agrícolamente aceptable.

De acuerdo con la invención, el término "soporte" denota un compuesto natural o sintético, orgánico o inorgánico con el que el compuesto activo (A) y (B) se combina o asocia para facilitar su aplicación, en particular a las partes de la planta. Por lo tanto, este soporte es generalmente inerte y debería ser agrícolamente aceptable. El soporte puede ser un sólido o un líquido. Los ejemplos de soportes adecuados incluyen arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, en particular butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales y sus derivados. También se pueden usar mezclas de tales soportes.

La composición de acuerdo con la invención también puede comprender componentes adicionales. En particular, la composición puede comprender además un tensioactivo. El tensioactivo puede ser un emulsionante, un agente dispersante o un agente humectante de tipo iónico o no iónico o una mezcla de tales tensioactivos. Se pueden mencionar, por ejemplo, sales de ácido poliacrílico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o naftalensulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, fenoles sustituidos (en particular alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (en particular alquil tauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polioxietilados, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de los presentes compuestos que contienen funciones sulfato, sulfonato y fosfato. La presencia de al menos un tensioactivo es generalmente esencial cuando el compuesto activo y/o el soporte inerte son insolubles en agua y cuando el agente vector para la aplicación es agua. Preferentemente, el contenido de tensioactivo puede estar comprendido entre el 5 % y el 40 % en peso de la composición.

Se pueden usar agentes colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y pigmentos orgánicos como alizarina, azo y metaloftalocianina, y oligoelementos tales como hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Opcionalmente, también se pueden incluir otros componentes adicionales, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, estabilizantes, agentes secuestrantes. Más generalmente, los compuestos activos se pueden combinar con cualquier aditivo sólido o líquido, que cumpla con las técnicas de formulación habituales.

En general, la composición de acuerdo con la invención puede contener de 0,05 a 99 % en peso de compuestos activos, preferentemente de 10 a 70 % en peso.

La combinación o composición de acuerdo con la invención se puede usar como tal, en forma de sus formulaciones o como formas de uso preparadas a partir de las mismas, tales como dispensador de aerosol, suspensión en cápsulas, concentrado de nebulización en frío, polvo para espolvoreo, concentrado emulsionable, emulsión de aceite en agua, emulsión de agua en aceite, gránulo encapsulado, gránulo fino, concentrado fluido para el tratamiento de semillas, gas (a presión), producto generador de gas, gránulo, concentrado de nebulización caliente, macrogránulo, microgránulo, polvo dispersable en aceite, concentrado fluido miscible en aceite, líquido miscible en aceite, pasta, varilla vegetal, polvo para el tratamiento de semillas secas, semillas recubiertas con un pesticida, concentrado soluble, polvo soluble, solución para el tratamiento de semillas, concentrado de suspensión (concentrado fluido), líquido de volumen ultra bajo (ULV), suspensión de volumen ultra bajo (ULV), gránulos o comprimidos dispersables en agua, polvo dispersable en agua para el tratamiento de lodos, gránulos o comprimidos solubles en agua, polvo soluble en agua para el tratamiento de semillas y polvo humectable.

El tratamiento de plantas y partes de plantas con la combinación de compuestos activos de acuerdo con la invención se lleva a cabo directamente o por acción en su entorno, hábitat o área de almacenamiento por medio de los métodos de tratamiento normales, por ejemplo, por riego (empapado), riego por goteo, pulverización, atomización, difusión, espolvoreo, espumación, esparcimiento y en polvo para el tratamiento de semillas secas, una solución para el tratamiento de semillas, un polvo soluble en agua para el tratamiento de semillas, un polvo soluble en agua para el tratamiento de lodos o incrustaciones.

Estas combinaciones o composiciones incluyen no solo composiciones que están listas para ser aplicadas a la planta o semilla a tratar por medio de un dispositivo adecuado, como un dispositivo de pulverización o espolvoreo, sino también composiciones comerciales concentradas que deben diluirse antes de la aplicación al cultivo.

Los compuestos activos en las combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención tienen una potente actividad microbicida y pueden emplearse para controlar microorganismos no deseados, tales como hongos o bacterias, en la protección de cultivos o en la protección de materiales.

En las combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención, se pueden emplear compuestos fungicidas en la protección de cultivos, por ejemplo, para controlar Plasmodiiformicetos, Oomicetos, Quitridiomicetos, Zigomicetos, Ascomicetos, Basidiomicetos, y Deuteromicetos.

Las combinaciones o composiciones fungicidas de acuerdo con la invención se pueden usar para controlar de forma curativa o preventiva los hongos fitopatógenos de plantas o cultivos. La combinación o composición de la invención también es adecuada para el tratamiento de semillas. Una gran parte del daño causado por enfermedades en los cultivos ocurre por infestación de la semilla durante el almacenamiento y después de sembrar la semilla en el suelo, así como durante y después de la germinación de las plantas. Esta fase es especialmente crítica, ya que las raíces y brotes de la planta en crecimiento son particularmente sensibles e incluso una pequeña cantidad de daño puede

provocar el marchitamiento de toda la planta.

El método de tratamiento que usa combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención también puede ser útil para tratar material de propagación como tubérculos o rizomas, pero también semillas, plántulas o plántulas que se arrancan y plantas o plantas que se arrancan. Este método de tratamiento también puede ser útil para tratar las raíces. El método de tratamiento utilizando combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención también puede ser útil para tratar las partes de la planta sobre el suelo, tales como troncos, tallos o cañas, hojas, flores y frutos de la planta en cuestión.

Las plantas que pueden tratarse con la combinación o composiciones de la invención incluyen las siguientes plantas de cultivo principales: maíz, soja, alfalfa, algodón, girasol, semillas oleaginosas de *Brassica* como *Brassica napus* (por ejemplo, canola, colza), *Brassica rapa*, *B. juncea* (por ejemplo, mostaza (de campo) y *Brassica carinata*, *Arecaceae* sp. (por ejemplo, aceite de oliva, coco), arroz, trigo, remolacha azucarera, caña de azúcar, avena, centeno, cebada, mijo y sorgo, triticale, lino, nueces, vid y varias frutas y hortalizas de diversos taxones botánicos, p. ej. *Rosaceae* sp. (por ejemplo, frutas pomáceas como manzanas y peras, pero también frutas de hueso como albaricoques, cerezas, almendras, ciruelas y melocotones y bayas como fresas, frambuesas, grosellas rojas y negras y grosellas silvestres), *Ribesioideae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp., *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp. (por ejemplo, olivo), *Actinidaceae* sp., *Lauraceae* sp. (por ejemplo, aguacate, canela, alcanfor), *Musaceae* sp. (por ejemplo, árboles y plantaciones de plátano), *Rubiaceae* sp. (por ejemplo, café), *Theaceae* sp. (por ejemplo, té), *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (por ejemplo, limones, naranjas, mandarinas y pomelos); *Solanaceae* sp. (por ejemplo, tomates, patatas, pimientos, pimienta, berenjenas, tabaco), *Liliaceae* sp., *Compositae* sp. (por ejemplo, lechuga, alcachofas y achicoria, incluidas la achicoria de raíz, la endibia o la achicoria común), *Umbelliferae* sp. (por ejemplo, zanahorias, perejil, apio y apio nabo), *Cucurbitaceae* sp. (por ejemplo, pepinos, incluidos pepinillos, calabazas, sandías, calabazas de peregrino y melones), *Alliaceae* sp. (por ejemplo, puerros y cebollas), *Cruciferae* sp. (por ejemplo, col blanca, col roja, brócoli, coliflor, coles de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábanos, rábano picante, berro y col china), *Leguminosae* sp. (por ejemplo, cacahuets, guisantes, lentejas y judías, por ejemplo, judías comunes y habas), *Chenopodiaceae* sp. (por ejemplo, acelga suiza, remolacha forrajera, espinaca, remolacha), *Linaceae* sp. (por ejemplo, cáñamo), *Cannabaceae* sp. (por ejemplo, cannabis), *Malvaceae* sp. (por ejemplo, okra, cacao), *Papaveraceae* (por ejemplo, amapola), *Asparagaceae* (por ejemplo, espárragos); plantas útiles y plantas ornamentales en el jardín y bosques, incluyendo pasto, césped, hierba y *Stevia rebaudiana*; y en cada caso los tipos modificados genéticamente de estas plantas.

Preferentemente, las plantas que pueden tratarse con la combinación o composiciones de la invención incluyen cereales tales como trigo, centeno, cebada y triticale. *Cucurbitaceae* sp. (por ejemplo, pepinos, incluidos pepinillos, calabazas, sandías, calabazas del peregrino y melones), *Solanaceae* sp. (por ejemplo, tomates, pimientos, pimienta, berenjenas), *Rosaceae* sp. (por ejemplo, frutas pomáceas como manzanas y peras, pero también bayas como fresas), *Compositae* sp. (por ejemplo, lechuga, alcachofas y achicoria, incluidas la achicoria de raíz, la endibia o la achicoria común), *Umbelliferae* sp. (por ejemplo, zanahorias, perejil, apio y apio nabo), *Cucurbitaceae* sp. (por ejemplo, pepinos, incluidos pepinillos, calabazas, sandías, calabazas y melones), *Alliaceae* sp. (por ejemplo, puerros y cebollas), *Cruciferae* sp. (por ejemplo, col blanca, col roja, brócoli, coliflor, coles de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábanos, rábano picante, berro y col china), *Leguminosae* sp. (por ejemplo, cacahuets, guisantes, lentejas y judías (por ejemplo, judías comunes y habas), soja, vides, remolacha azucarera y flores cortadas.

En una realización preferida de la presente solicitud, las plantas preferidas que pueden tratarse con una combinación de compuestos activos que comprende (A) ciflufenamida y (B) espiroxamina incluyen cereales tales como trigo, centeno, cebada y triticale, *Cucurbitaceae* sp. (por ejemplo, pepinos, incluidos pepinillos, calabazas, sandías, calabazas de peregrino y melones), *Solanaceae* sp. (por ejemplo, tomates, pimientos, pimienta, berenjenas), *Rosaceae* sp. (por ejemplo, frutas pomáceas como manzanas y peras, pero también bayas como fresas), *Compositae* sp. (por ejemplo, lechuga, alcachofas y achicoria, incluidas la achicoria de raíz, la endibia o la achicoria común), *Umbelliferae* sp. (por ejemplo, zanahorias, perejil, apio y apio nabo), *Cucurbitaceae* sp. (por ejemplo, pepinos, incluidos pepinillos, calabazas, sandías, calabazas de peregrino y melones), *Alliaceae* sp. (por ejemplo, puerros y cebollas), *Cruciferae* sp. (por ejemplo, col blanca, col roja, brócoli, coliflor, coles de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábanos, rábano picante, berro y col china), *Leguminosae* sp. (por ejemplo, cacahuets, guisantes, lentejas y judías (por ejemplo, judías comunes y habas), soja, vides, remolacha azucarera y flores cortadas).

En una realización preferida de la presente solicitud, las plantas preferidas que pueden tratarse con una combinación de principios activos que comprende (A) ciflufenamida y (B) espiroxamina y (C) protioconazol incluyen cereales tales como trigo, centeno, cebada y triticale.

El método de tratamiento que usa combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención se puede usar en el tratamiento de organismos modificados genéticamente, p. ej. plantas o semillas. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo gen heterólogo que codifica una proteína de interés se ha integrado de manera estable en el genoma. La expresión "gen heterólogo que codifica una proteína de interés" significa esencialmente genes que confieren a la planta transformada nuevas propiedades agronómicas, o genes para mejorar la calidad agronómica de la planta modificada.

El método que usa combinaciones o composiciones de acuerdo con la invención para controlar hongos no deseados también se puede emplear para proteger productos de almacenamiento. Por productos de almacenamiento se

entienden las sustancias naturales de origen vegetal o animal o sus productos procesados que son de origen natural y para los cuales se desea una protección a largo plazo. Los productos de almacenamiento de origen vegetal, por ejemplo, plantas o partes de plantas, como tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutas, granos, pueden protegerse recién cosechados o después del procesamiento mediante (pre)secado, humedecimiento, trituración, molienda, prensado o tostado. . Los productos de almacenamiento también incluyen madera, tanto sin procesar, como madera para construcción, postes de electricidad y barreras, o en forma de productos terminados, como muebles. Los productos de almacenamiento de origen animal son, por ejemplo, pellejos, cueros, pieles y pelos. Los principios activos pueden prevenir efectos adversos, como la podredumbre, la descomposición, la decoloración o la formación de moho. Preferentemente, por “productos de almacenamiento” se entiende sustancias naturales de origen vegetal y sus formas procesadas, más preferentemente frutas y sus formas procesadas, tales como frutas pomáceas, frutas de hueso, frutas blandas y frutas cítricas y sus formas procesadas. Los ejemplos de patógenos de enfermedades fúngicas que pueden tratarse de acuerdo con la invención incluyen:

enfermedades causadas por patógenos del mildiú pulverulento, por ejemplo especies de *Blumeria*, por ejemplo *Blumeria graminis*; especies de *Podosphaera*, por ejemplo *Podosphaera leucotricha*; especies de *Sphaerotheca*, por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*; especies de *Uncinula*, por ejemplo *Uncinula necator*; especies de *Microsphaera*, por ejemplo *Microsphaera diffusa*; especies de *Leveillula*, por ejemplo *Leveillula taurica*; especies de *Erysiphe*, por ejemplo *Erysiphe cichoracearum*;

enfermedades causadas por patógenos de la enfermedad de la roya, por ejemplo especies de *Gymnosporangium*, por ejemplo *Gymnosporangium sabiniae*; especies de *Hemileia*, por ejemplo *Hemileia vastatrix*; especies de *Phakopsora*, por ejemplo *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomia*; especies de *Puccinia*, por ejemplo *Puccinia recondita*, *P. triticina*, *P. graminis* o *P. striiformis*; especies de *Uromyces*, por ejemplo *Uromyces appendiculatus*;

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

enfermedades de la mancha foliar y enfermedades del marchitamiento foliar causadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, por ejemplo *Alternaria solani*; especies de *Cercospora*, por ejemplo *Cercospora beticola*; especies de *Cladosporium*, por ejemplo *Cladosporium cucumerinum*; especies de *Cochliobolus*, por ejemplo *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*), *Cochliobolus miyabeanus*; especies de *Colletotrichum*, por ejemplo *Colletotrichum lindemuthianum*; especies de *Cicloconium*, por ejemplo *Cicloconium oleaginum*; especies de *Diaporthe*, por ejemplo *Diaporthe citri*; especies de *Elsinoe*, por ejemplo *Elsinoe fawcettii*; especies de *Gloeosporium*, por ejemplo *Gloeosporium laeticolor*; especies de *Glomerella*, por ejemplo *Glomerella cingulata*; especies de *Guignardia*, por ejemplo *Guignardia bidwellii*; especies de *Leptosphaeria*, por ejemplo *Leptosphaeria maculans*, *Leptosphaeria nodorum*; especies de *Magnaporthe*, por ejemplo *Magnaporthe grisea*; especies de *Marssonina*, por ejemplo *Marssonina coronaria*; especies de *Microdochium*, por ejemplo *Microdochium nivale*; especies de *Mycosphaerella*, por ejemplo *Mycosphaerella graminicola*, *M. arachidicola* y *M. fijiensis*; especies de *Phaeosphaeria*, por ejemplo *Phaeosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, por ejemplo *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici repentis*; especies de *Ramularia*, por ejemplo *Ramularia collo-cygni*, *Ramularia areola*; especies de *Rhynchosporium*, por ejemplo *Rhynchosporium secalis*; especies de *Septoria*, por ejemplo *Septoria apii*, *Septoria lycopersii*; especies de *Typhula*, por ejemplo *Typhula incarnata*; especies de *Venturia*, por ejemplo *Venturia inaequalis*; enfermedades de la raíz y el tallo causadas, por ejemplo, por especies de *Corticium*, por ejemplo *Corticium graminearum*; especies de *Fusarium*, por ejemplo *Fusarium oxysporum*; especies de *Gaeumannomyces*, por ejemplo *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Rhizoctonia*, como por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; enfermedades causadas por *Sarocladium*, por ejemplo por *Sarocladium oryzae*; enfermedades causadas por *Sclerotium*, por ejemplo por *Sclerotium oryzae*; especies de *Tapesia*, por ejemplo *Tapesia acuformis*; especies de *Thielaviopsis*, por ejemplo *Thielaviopsis basicola*;

enfermedades de la mazorca y la panícula (mazorcas de maíz) causadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, por ejemplo *Alternaria* spp.; especies de *Aspergillus*, por ejemplo *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium*, por ejemplo *Cladosporium cladosporioides*; especies de *Claviceps*, por ejemplo *Claviceps purpurea*; especies de *Fusarium*, por ejemplo *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, por ejemplo *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, por ejemplo *Monographella nivalis*; especies de *Septoria*, por ejemplo *Septoria nodorum*;

enfermedades causadas por hongos tizón, por ejemplo especies de *Sphacelotheca*, por ejemplo *Sphacelotheca reiliana*; especies de *Tilletia*, por ejemplo *Tilletia caries*, *T. controversa*; especies de *Urocystis*, por ejemplo *Urocystis odculata*; especies de *Ustilago*, por ejemplo *Ustilago nuda*, *U. nuda tritici*;

podrición de la fruta causada, por ejemplo, por especies de *Aspergillus*, por ejemplo *Aspergillus flavus*; especies de *Botrytis*, por ejemplo *Botrytis cinerea*; especies de *Penicillium*, por ejemplo *Penicillium expansum* y *P. purpurogenum*; especies de *Sclerotinia*, por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*; especies de *Verticillium*, por

ejemplo *Verticillium alboatrum*;

5 enfermedades de descomposición de la semilla y del suelo, moho, marchitamiento, podredumbre y enfermedades causadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, causadas por ejemplo por *Alternaria brassicicola*; especies de *Aphanomyces*, causadas por ejemplo por *Aphanomyces euteiches*; especies de *Ascochyta*, causadas por ejemplo por *Ascochyta lentis*; especies de *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium herbarum*; especies de *Cochliobolus*, causadas por ejemplo por *Cochliobolus sativus*; (en forma de conidios: *Drechslera bipolaris* Sin: *Helminthosporium*); especies de *Colletotrichum*, causadas por ejemplo por *Colletotrichum coccodes*; especies de *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, causadas por ejemplo por *Gibberella zeae*; especies de *Macrophomina*, causadas por ejemplo por *Macrophomina phaseolina*; especies de *Monographella*, causadas por ejemplo por *Monographella nivalis*; especies de *Penicillium*, causadas por ejemplo por *Penicillium expansum*; especies de *Phoma*, causadas por ejemplo por *Phoma lingam*; especies de *Phomopsis*, causadas por ejemplo por *Phomopsis sojae*; especies de *Phytophthora*, causadas por ejemplo por *Phytophthora cactorum*; *Pyrenophora*, causadas por ejemplo por *Pyrenophora graminea*; especies de *Pyricularia*, causadas por ejemplo por *Pyricularia oryzae*; especies de *Pythium*, causadas por ejemplo por *Pythium ultimum*; especies de *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*; especie de *Rhizopus*, causadas por ejemplo por *Rhizopus oryzae*; especies de *Sclerotium*, causadas por ejemplo por *Sclerotium rolfsii*; especies de *Septoria*, causadas por ejemplo por *Septoria nodorum*; especies de *Typhula*, causadas por ejemplo por *Typhula incarnata*; especies de *Verticillium*, causadas por ejemplo por *Verticillium dahliae*;

20 cánceres, agallas y escobas de bruja causados, por ejemplo, por especies de *Nectria*, por ejemplo *Nectria galligena*;

enfermedades del marchitamiento causadas, por ejemplo, por especies de *Monilinia*, por ejemplo *Monilinia laxa*;

ampollas en las hojas o enfermedades de la curvatura de las hojas causadas, por ejemplo, por especies de *Exobasidium*, por ejemplo *Exobasidium vexans*;

25 especies de *Taphrina*, por ejemplo *Taphrina deformans*;

disminuir las enfermedades de las plantas de madera causadas, por ejemplo, por la enfermedad de Esca, causada por ejemplo por *Phaemoniella clamydospora*, *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*; *Eutypa dyeback*, causadas por ejemplo por *Eutypa lata*; enfermedades por *Ganoderma*, por ejemplo, por *Ganoderma boninense*; enfermedades por *Rigidoporus* causadas por ejemplo por *Rigidoporus lignosus*;

30 enfermedades de flores y semillas causadas, por ejemplo, por especies de *Botrytis*, por ejemplo *Botrytis cinerea*;

enfermedades de los tubérculos de las plantas causadas, por ejemplo, por especies de *Rhizoctonia*, por ejemplo *Rhizoctonia solani*; especies de *Helminthosporium*, por ejemplo *Helminthosporium solani*;

Hernia causada, por ejemplo, por *Plasmodiophora*, por ejemplo *Plasmodiophora brassicae*;

35 enfermedades causadas por patógenos bacterianos, por ejemplo especies de *Xanthomonas*, por ejemplo *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; especies de *Pseudomonas*, por ejemplo *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*; especies de *Erwinia*, por ejemplo *Erwinia amylovora*.

Las siguientes enfermedades de la soja se pueden controlar con preferencia:

40 Enfermedades por hongos en hojas, tallos, vainas y semillas causadas, por ejemplo, mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar por *Cercospora* y tizón (*Cercospora kikuchii*), tizón de la hoja por *Choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (Sin.)), mancha foliar por *Dactuliophora* (*Dactuliophora glycini*), mildiú velloso (*Peronospora manshurica*), tizón por *Drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha foliar de ojo de rana (*Cercospora sojae*), mancha foliar por *Leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phyllosticta* (*Phyllosticta sojaecola*), tizón de la vaina y el tallo (*Phomopsis sojae*), mildiú pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *Pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), tizón de partes aéreas, follaje y tejido por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomia*), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por *Stemphylium* (*Stemphylium botryosum*), mancha anillada (*Corynespora cassicola*).

50 Las enfermedades fúngicas en las raíces y la base del tallo causadas, por ejemplo, por la pudrición de la raíz negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre por carbón (*Macrophomina phaseolina*), tizón o marchitamiento, podredumbre de la raíz y podredumbre de la vaina y el collar por *Fusarium* (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre de la raíz por *Mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), *Neocosmospora* (*Neocosmospora vasinfecta*), tizón de la vaina y tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por *Phytophthora* (*Phytophthora megasperma*), pudrición del tallo marrón (*Phialophora gregata*), podredumbre por *Pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), pudrición de la raíz, putrefacción del tallo y podredumbre por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), putrefacción del tallo por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*),

tización del sur por *Sclerotinia* (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre de la raíz por *Thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Preferentemente, la combinación de compuestos activos de acuerdo con la presente invención permite un excelente control del mildiú pulverulento.

5 Por lo tanto, en una realización particular preferida, las enfermedades de plantas o cultivos que pueden controlarse mediante el método de acuerdo con la invención son enfermedades causadas por patógenos del mildiú pulverulento, por ejemplo especies de *Blumeria*, por ejemplo *Blumeria graminis*; especies de *Podosphaera*, por ejemplo *Podosphaera leucotricha*; especies de *Sphaerotheca*, por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*; especies de *Uncinula*, por ejemplo *Uncinula necator*; especies de *Microsphaera*, por ejemplo *Microsphaera diffusa*; especies de *Leveillula*, por ejemplo *Leveillula taurica*; especies de *Erysiphe*, por ejemplo *Erysiphe cichoracearum*.

10 Las combinaciones o composiciones de principios activos de acuerdo con la invención particularmente preferidas, son adecuadas para controlar las siguientes enfermedades de las plantas:

*Blumeria* (nombre antiguo: *Erysiphe*) *graminis* (mildiú pulverulento) en cereales (por ejemplo, trigo o cebada); *Erysiphe* spp. (mildiú pulverulento) en la remolacha azucarera (*E. betae*), hortalizas (por ejemplo, *E. pisi*), como las especies de pepino, calabaza, melón (cantalupo), especies de calabaza y calabacín (por ejemplo, *E. cichoracearum*) y especies de repollo, como la col roja, el brócoli, las coles de Bruselas, la coliflor (por ejemplo, *E. cruciferarum*); y tomate (*Erysiphe lycopersici*), y pimiento, berenjena, alcachofa (*Leveillula taurica*), *Microsphaera diffusa* (mildiú pulverulento) en soja; *Podosphaera* spp. (mildiú pulverulento) en rosáceas, lúpulos, frutos de pomáceas y frutos blandos, p.ej. *P. leucotricha* en manzana; *Uncinula* (sin. *Erysiphe*) *necator* (mildiú pulverulento, anamorfó: *Oidium tuckeri*) en vides; *Sphaerotheca fuliginea* (mildiú pulverulento) en especies de pepinos.

20 Además de este excelente control de enfermedades causadas por patógenos del tipo mildiú pulverulento, la combinación de compuestos activos o las composiciones que comprenden bixafeno son particularmente adecuadas para controlar enfermedades causadas por patógenos de la enfermedad de la roya. Dicha combinación de compuestos activos o composiciones que comprenden bixafeno son combinaciones o composiciones de compuestos activos que comprenden (A) ciflufenamida y (B) bixafeno o una combinación de compuestos activos o composiciones que comprenden (A) ciflufenamida y (B) bixafeno y (C) protioconazol. Dichas combinaciones o composiciones no son de acuerdo con la presente invención, sino que solo se hace referencia a ellas. Dicha combinación de compuestos activos o composiciones que comprenden bixafeno son particularmente adecuadas para controlar las siguientes enfermedades causadas por patógenos de la enfermedad de la roya: especies de *Gymnosporangium*, por ejemplo *Gymnosporangium sabinae*; especies de *Phakopsora*, por ejemplo *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiae*; especies de *Puccinia*, por ejemplo *Puccinia recondita*, *P. tritricina*, *P. graminis*, *P. hordei*, *P. coronata* o *P. striiformis*; especies de *Uromyces*, por ejemplo *Uromyces appendiculatus*.

La combinación de compuestos activos o las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden ciflufenamida y espiroxamina también son particularmente adecuadas para controlar enfermedades en cereales.

35 Dicha combinación de compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención que comprenden ciflufenamida y bixafeno o ciflufenamida y espiroxamina son particularmente adecuadas para controlar las siguientes enfermedades en cereales, en particular en trigo o cebada:

40 especies de *Mycosphaerella*, por ejemplo *Mycosphaerella graminicola* (sinónimo *Septoria tritici*), especies de *Puccinia*, por ejemplo *Puccinia recondita*, *P. tritricina*, *P. graminis* o *P. striiformis*; especies de *Leptosphaeria*, por ejemplo *Leptosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, por ejemplo *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici repentis*, *Pyrenophora graminea*; especies de *Ramularia*, por ejemplo *Ramularia collo-cygni*, especies de *Gaeumannomyces*, por ejemplo *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Fusarium*, por ejemplo *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, por ejemplo *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, por ejemplo *Monographella nivalis*; especies de *Septoria*, por ejemplo *Septoria nodorum*; especies de *Cochliobolus*, causadas por ejemplo por *Cochliobolus sativus*; (forma de conidios: *Drechslera bipolaris* Sin: *Helminthosporium*), especies de *Rhynchosporium*, por ejemplo *Rhynchosporium secalis*.

45 Además de este excelente control de las enfermedades causadas por patógenos de mildiú pulverulento, la combinación de compuestos activos o las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden protioconazol son particularmente adecuadas para controlar enfermedades en los cereales. Dicha combinación de compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención que comprenden protioconazol son combinaciones o composiciones de compuestos activos que comprenden (A) ciflufenamida y (B) espiroxamina y (C) protioconazol. Dicha combinación de compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención que comprenden protioconazol son particularmente adecuadas para controlar las siguientes enfermedades en cereales, en particular en trigo o cebada:

55 especies de *Mycosphaerella*, por ejemplo *Mycosphaerella graminicola* (sinónimo *Septoria tritici*), especies de *Puccinia*, por ejemplo *Puccinia recondita*, *P. tritricina*, *P. graminis* o *P. striiformis*; especies de *Leptosphaeria*, por ejemplo *Leptosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, por ejemplo *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici repentis*, *Pyrenophora graminea*; especies de *Ramularia*, por ejemplo *Ramularia collo-cygni*, especies de *Gaeumannomyces*, por ejemplo *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Fusarium*, por ejemplo *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, por ejemplo *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, por ejemplo *Monographella nivalis*; especies de *Septoria*, por ejemplo *Septoria nodorum*; especies de *Cochliobolus*, causadas por ejemplo por *Cochliobolus sativus*; (forma de conidios: *Drechslera bipolaris* Sin: *Helminthosporium*), especies de *Rhynchosporium*, por ejemplo *Rhynchosporium secalis*.

Con la combinación de compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención que comprenden protioconazol, se puede obtener en particular un control mejorado de las especies de *Mycosphaerella*, por ejemplo *Mycosphaerella graminicola* (sinónimo *Septoria tritici*).

5 La combinación o las composiciones de compuestos de acuerdo con la invención permiten una ampliación del espectro de la actividad fungicida a otros fitopatógenos frente a los compuestos individuales que son menos eficaces o totalmente ineficaces: además, aunque se logra un control fungicida adecuado, se puede lograr una reducción de la tasa de aplicación de los principios activos con la combinación o composiciones de compuestos activos de acuerdo con la invención. Tal reducción en la tasa de aplicación de los principios activos individuales reduce el riesgo de resistencias contra dichos principios activos individuales.

10 El método de tratamiento de acuerdo con la invención también proporciona el uso o aplicación de los compuestos (A) y (B) de manera simultánea, separada o secuencial. Si los principios activos individuales se aplican de manera secuencial, es decir, en diferentes momentos, se aplican uno tras otro en un período razonablemente corto, como algunas horas o días. Preferentemente, el orden de aplicación de los compuestos (A) y (B) no es esencial para el funcionamiento de la presente invención.

15 Cuando se usan principios activos como fungicidas, las tasas de aplicación pueden variar dentro de un rango relativamente amplio, dependiendo del tipo de aplicación. La tasa de aplicación de los principios activos de la invención es general y ventajosamente

• en el caso del tratamiento de partes de plantas, por ejemplo hojas: de 0,1 a 10.000 g/ha, preferentemente de 10 a 1.000 g/ha, más preferentemente de 10 a 800 g/ha, aún más preferentemente de 50 a 300 g/ha (en el caso de la aplicación por riego o goteo, incluso es posible reducir la tasa de aplicación, especialmente cuando se utilizan sustratos inertes como lana de roca o perlita);

• en el caso del tratamiento de semillas: de 2 a 200 g por 100 kg de semilla, preferentemente de 3 a 150 g por 100 kg de semilla, más preferentemente de 2,5 a 25 g por 100 kg de semilla, aún más preferentemente de 2,5 a 12,5 g por 100 kg de semilla;

25 • en el caso del tratamiento del suelo: de 0,1 a 10.000 g/ha, preferentemente de 1 a 5.000 g/ha.

En el caso del tratamiento de partes de plantas, la tasa de aplicación de los principios activos de la invención es preferentemente

• de 5 a 50 g/ha de ciflufenamida (compuesto (A)), más preferentemente de 5 a 30 g/ha de ciflufenamida, lo más preferentemente de 5 a 20 g/ha de ciflufenamida;

30 • de 100 a 300 g/ha de espiroxamina (compuesto (B)), más preferentemente de 150 a 280 g/ha de espiroxamina, lo más preferentemente de 180 a 270 g/ha de espiroxamina;

• se prefiere particularmente que la tasa de aplicación de espiroxamina (compuesto (B)) sea inferior a 300 g/ha, más preferentemente inferior a 275 g/ha.

#### *Tratamiento de semillas*

35 Las combinaciones o composiciones de la invención son particularmente adecuadas para el tratamiento de semillas.

Una gran parte del daño a las plantas de cultivo causado por organismos dañinos es provocado por la infección de la semilla durante el almacenamiento o después de la siembra, y también durante y después de la germinación de la planta. Esta fase es particularmente crítica ya que las raíces y brotes de la planta en crecimiento son particularmente sensibles, e incluso un daño menor puede resultar en la muerte de la planta. Por lo tanto, existe un gran interés en proteger la semilla y la planta germinativa usando composiciones apropiadas.

40 El control de los hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de semillas de plantas se conoce desde hace mucho tiempo y es objeto de mejoras constantes. Sin embargo, el tratamiento de la semilla conlleva una serie de problemas que no siempre pueden resolverse de manera satisfactoria. Por ejemplo, es deseable desarrollar métodos para proteger la semilla y la planta en germinación, que prescindan, o al menos reduzcan significativamente, la utilización adicional de composiciones para la protección de cultivos después de plantar o después de la emergencia de las plantas. También es deseable optimizar la cantidad del principio activo utilizado para proporcionar la mejor protección posible para la semilla y la planta germinante del ataque de hongos fitopatógenos, pero sin dañar la planta con el principio activo empleado. En particular, los métodos para el tratamiento de semillas también deben tener en cuenta las propiedades fungicidas intrínsecas de las plantas transgénicas para lograr una protección óptima de la semilla y la planta en germinación con un gasto mínimo de composiciones para la protección de cultivos.

45 Por lo tanto, la presente invención también desvela un método para la protección de semillas y plantas en germinación contra el ataque de hongos fitopatógenos, tratando la semilla con una composición de la invención. La invención también desvela el uso de las composiciones de la invención para el tratamiento de semillas para proteger la semilla y la planta en germinación de hongos fitopatógenos. La invención desvela además semillas que han sido tratadas con una composición de la invención para la protección contra hongos fitopatógenos.

55 El control de los hongos fitopatógenos que dañan a las plantas después de la emergencia se efectúa principalmente

al tratar el suelo y las partes de las plantas sobre el suelo con composiciones de protección de cultivos. Debido a las preocupaciones con respecto a una posible influencia de las composiciones de protección de cultivos en el medio ambiente y la salud de los seres humanos y animales, se ha intentado reducir la cantidad de principios activos utilizados.

5 Una de las ventajas de la presente invención es que las propiedades sistémicas particulares de las composiciones de la invención implican que el tratamiento de la semilla con estos principios activos y composiciones no solo protege a la semilla en sí, sino también a las plantas resultantes después de la emergencia, de hongos fitopatógenos. De esta manera, se puede prescindir del tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

10 Asimismo, se considera ventajoso que las composiciones de la invención se puedan usar especialmente con semillas transgénicas, en cuyo caso la planta que crece a partir de esta semilla es capaz de expresar una proteína que actúa contra las plagas. En virtud del tratamiento de dicha semilla con las composiciones de la invención, simplemente la expresión de la proteína, por ejemplo una proteína insecticida, puede controlar ciertas plagas. Sorprendentemente, se puede observar un efecto sinérgico adicional en este caso, que además aumenta la efectividad de la protección contra el ataque de plagas.

15 Las composiciones de la invención son adecuadas para proteger semillas de cualquier variedad de plantas que se usan en agricultura, en invernaderos, en bosques o en horticultura y viticultura. En particular, esta semilla es la de cereales (como trigo, cebada, centeno, triticale, sorgo/mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, judía, café, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera) y remolacha forrajera), cacahuete, colza, amapola, oliva, coco, cacao, caña de azúcar, tabaco, hortalizas (como tomate, pepino, cebolla y lechuga), césped y plantas ornamentales (ver también más abajo). El tratamiento de la semilla de cereales (como trigo, cebada, centeno, triticale y avena), maíz y arroz es de particular importancia.

20 Como también se describe a continuación, el tratamiento de semillas transgénicas con los ingredientes o composiciones activos de la invención es de particular importancia. Esto se refiere a la semilla de plantas que contienen al menos un gen heterólogo. La definición y los ejemplos de genes heterólogos adecuados se dan a continuación.

25 En el contexto de la presente invención, la composición de la invención se aplica a la semilla sola o en una formulación adecuada. Preferentemente, la semilla se trata en un estado en el que es lo suficientemente estable como para que no se produzcan daños durante el transcurso del tratamiento. En general, la semilla se puede tratar en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Se suelen usar semillas que han sido separadas de la planta y liberadas de mazorcas, cáscaras, tallos, cubiertas, pelos o la pulpa de las frutas. Por ejemplo, es posible utilizar semillas que se hayan cosechado, limpiado y secado hasta un contenido de humedad inferior al 15 % en peso. Como alternativa, también es posible usar semillas que, después de secar, por ejemplo, se han tratado con agua y luego se han secado nuevamente.

30 Cuando se trata la semilla, generalmente se debe tener cuidado de que la cantidad de la composición de la invención aplicada a la semilla y/o la cantidad de aditivos adicionales se seleccione de manera que la germinación de la semilla no se vea afectada, o que la planta resultante no se dañe. Esto debe tenerse en cuenta, en particular, en el caso de los principios activos que pueden tener efectos fitotóxicos en ciertas tasas de aplicación.

35 Las composiciones de la invención pueden aplicarse directamente, es decir, sin contener ningún otro componente y sin haber sido diluidas. En general, es preferible aplicar las composiciones a la semilla en forma de una formulación adecuada. Las formulaciones y los métodos adecuados para el tratamiento de semillas son conocidos por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en las siguientes patentes: US- 4.272.417, US-4.245.432, US-4.808.430, US-5.876.739, US-2003/0176428 A1, WO 2002/080675, WO 2002/028186.

40 Los principios activos utilizables de acuerdo con la invención se pueden convertir en las formulaciones de preparación de semillas habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, soluciones espesas u otras composiciones de revestimiento para semillas, y también formulaciones ULV.

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

50 Los tintes útiles que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todos los tintes que son habituales para tales fines. Es posible utilizar pigmentos, que son poco solubles en agua, o tintes, que son solubles en agua. Los ejemplos incluyen los colorantes conocidos con los nombres Rodamina B, C.I. Pigmento rojo 112 y C.I. Disolvente Rojo 1.

55 Agentes humectantes útiles que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de las semillas utilizables de acuerdo con la invención son todas las sustancias que promueven la humectación y que se usan convencionalmente para la formulación de principios agroquímicos activos. Se da preferencia al uso de alquil naftalensulfonatos, tales como diisopropilo o diisobutil naftalensulfonatos.

5 Los dispersantes y/o emulsionantes útiles que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos usados convencionalmente para la formulación de principios agroquímicos activos. Se pueden usar con preferencia los dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Los dispersantes no iónicos adecuados incluyen especialmente polímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, éteres de alquilfenol poliglicol y triestirilfenol poliglicol éter, y los derivados fosfatados o sulfatados de los mismos. Los dispersantes aniónicos adecuados son especialmente lignosulfonatos, sales de ácido poliacrílico y condensados de arilsulfonato/formaldehído.

10 Los antiespumantes que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todas sustancias inhibidoras de la espuma usadas convencionalmente para la formulación de ingredientes agroquímicos activos. Se pueden usar antiespumantes de silicona y estearato de magnesio con preferencia.

15 Los conservantes que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todas sustancias utilizables para tales fines en composiciones agroquímicas. Los ejemplos incluyen diclorofeno y alcohol bencilico hemiformal.

Los espesantes secundarios que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todas sustancias utilizables para tales fines en composiciones agroquímicas. Los ejemplos preferidos incluyen derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, xantano, arcillas modificadas y sílice finamente dividida.

20 Los adhesivos que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención son todos los aglutinantes habituales que se pueden usar en productos de preparación de semillas. Los ejemplos preferidos incluyen polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y tilosa.

25 Las giberelinas que pueden estar presentes en las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención pueden ser preferentemente giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7; se da particular preferencia al uso de ácido giberélico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" [Química de las composiciones de protección de cultivos y pesticidas], vol. 2, Springer Verlag, 1970, p. 401-412).

30 Las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención pueden usarse, directamente o después de haber sido diluidas previamente con agua, para el tratamiento de una amplia gama de semillas diferentes, incluida la semilla de plantas transgénicas. En este caso, también pueden producirse efectos sinérgicos adicionales en la interacción con las sustancias formadas mediante expresión.

35 Para el tratamiento de semillas con las formulaciones de preparación de semillas utilizables de acuerdo con la invención, o las preparaciones preparadas a partir de ellas añadiendo agua, son útiles todas las unidades de mezcla utilizables habitualmente para la preparación de semillas. Específicamente, el procedimiento en la preparación de semillas es colocar la semilla en un mezclador, agregar la cantidad particular deseada de formulaciones de preparación de semillas, ya sea como tal o después de una dilución previa con agua, y mezclar todo hasta que la formulación se distribuya de manera homogénea en la semilla. Si es apropiado, esto va seguido de un procedimiento de secado.

40 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, en la combinación o composición de acuerdo con la invención, la relación de compuesto A / B se puede elegir ventajosamente para producir un efecto sinérgico. Un efecto sinérgico de los fungicidas siempre está presente cuando la actividad fungicida de las combinaciones de compuestos activos excede el total de las actividades de los compuestos activos cuando se aplican individualmente. La actividad esperada para una combinación dada de dos o tres compuestos activos se puede calcular de la siguiente manera (véase Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 1967, 15, 20-22).

45 El último artículo menciona la fórmula para combinaciones de 2 compuestos activos:

$$E_1 = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

y la fórmula para una combinación de 3 compuestos activos:

$$E_2 = X + Y + Z - \frac{X \cdot Y - X \cdot Z - Y \cdot Z}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

50 en la que

X denota la eficacia cuando se usa el compuesto activo A a una tasa de aplicación de m ppm (o g/ha),

Y denota la eficacia cuando se usa el compuesto activo B (o C) a una tasa de aplicación de  $n$  ppm (o g/ha),  
 Z denota la eficacia cuando se usa el compuesto activo C a una tasa de aplicación de  $r$  ppm (o g/ha),  
 E<sub>1</sub> denota la eficacia cuando se usan los compuestos activos A y B a tasas de aplicación de  $m$  y  $n$  ppm (o g/ha), y  
 E<sub>2</sub> denota la eficacia cuando se usan los compuestos activos A y B y C a tasas de aplicación de  $m$ ,  $n$  y  $r$  ppm (o g/ha),

La expresión "efecto sinérgico" también significa el efecto definido por la aplicación del método de Tammes "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides", Netherlands Journal of Plant Pathology, 70 (1964), páginas 73-80.

Aquí, la eficacia se determina en %. 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección.

La acción fungicida real excede el valor calculado, la acción de la combinación es superaditiva, es decir, está presente un efecto sinérgico. En este caso, la eficacia realmente observada debe exceder el valor calculado utilizando la fórmula anterior para la eficacia esperada (E<sub>1</sub> o E<sub>2</sub>).

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos.

### 15 **Ejemplos**

La actividad fungicida avanzada de las combinaciones de compuestos activos de acuerdo con la invención es evidente a partir del siguiente ejemplo. Mientras que los compuestos activos individuales muestran debilidades con respecto a la actividad fungicida, las combinaciones tienen una actividad que excede una simple adición de actividades.

Un efecto sinérgico de los fungicidas siempre está presente cuando la actividad fungicida de las combinaciones de compuestos activos excede el total de las actividades de los compuestos activos cuando se aplican individualmente. La actividad esperada para una combinación dada de dos compuestos activos se puede calcular de la siguiente manera (véase Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 1967, 15, 20-22):

Si

X es la eficacia cuando el compuesto activo A se aplica a una tasa de aplicación de  $m$  ppm (o g/ha),

Y es la eficacia cuando el compuesto activo B se aplica a una tasa de aplicación de  $n$  ppm (o g/ha),

Z es la eficacia cuando el compuesto activo B se aplica a una tasa de aplicación de  $r$  ppm (o g/ha),

E<sub>1</sub> es la eficacia cuando los compuestos activos A y B se aplican a tasas de aplicación de  $m$  y  $n$  ppm (o g/ha), respectivamente, y

E<sub>2</sub> es la eficacia cuando los compuestos activos A, B y C se aplican a tasas de aplicación de  $m$ ,  $n$  y  $r$  ppm (o g/ha), respectivamente, y de ahí

$$E_1 = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

y para una mezcla ternaria:

$$E_2 = X + Y + Z - \left( \frac{X \cdot Y + X \cdot Z + Y \cdot Z}{100} \right) + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

Se indica el grado de eficacia, expresado en %. 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa enfermedad.

Si la actividad fungicida real excede el valor calculado, entonces la actividad de la combinación es superaditiva, es decir, existe un efecto sinérgico. En este caso, la eficacia que realmente se observó debe ser mayor que el valor para la eficacia esperada (E) calculada a partir de la fórmula mencionada anteriormente.

Otra forma de demostrar un efecto sinérgico es el método de Tammes (véase "I Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides" en Neth. J. Plant Path., 1964, 70, 73-80).

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos.

### **Ejemplo 1: prueba preventiva *in vivo* con *Leptosphaeria nodorum* (trigo)**

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida.  
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo o combinación de compuestos activos con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se

diluye con agua hasta la concentración deseada.

Para probar la actividad preventiva, las plantas jóvenes se rocían con la preparación del compuesto activo o la combinación de compuesto activo a la tasa de aplicación indicada.

5 Después de que se haya secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se rocían con una suspensión de esporas de **Leptosphaeria nodorum**. Las plantas permanecen durante 48 horas en un armario de incubación a aproximadamente 20 °C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 100 %.

Las plantas se colocan en el invernadero a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80 %.

10 La prueba se evalúa 8 días después de la inoculación. 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control no tratado, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa enfermedad.

**Tabla 1: prueba preventiva *in vivo* con *Leptosphaeria nodorum* (trigo)**

<u>Combinación conocida:</u>	Tasa de aplicación del compuesto activo en ppm	Eficacia en %
Proquinazid + Ciflufenamida [solo como referencia]	200 + 20	0
<u>Combinación de acuerdo con la invención:</u>	200 + 20	
Espiroxamina + Ciflufenamida		71

**Ejemplo 2: Prueba preventiva *in vivo* con *Pyrenophora teres* (cebada) [solo para referencia]**

15 Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida.  
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo o combinación de compuestos activos con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

20 Para probar la actividad preventiva, las plantas jóvenes se rocían con la preparación del compuesto activo o la combinación de compuestos activos a la tasa de aplicación indicada.

Después de que se haya secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se rocían con una suspensión de esporas de **Pyrenophora teres**. Las plantas permanecen durante 48 horas en un armario de incubación a aproximadamente 20 °C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 100 %.

25 Las plantas se colocan en el invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80 %.

La prueba se evalúa 8 días después de la inoculación. 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control no tratado, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa enfermedad.

**Tabla 2: Prueba preventiva *in vivo* con *Pyrenophora teres* (cebada)**

<u>Combinación conocida:</u>	Tasa de aplicación del compuesto activo en ppm	Eficacia en %
Proquinazid + Ciflufenamida	200 + 20	25
Bixafeno + Ciflufenamida	200 + 20	94

30 **Ejemplo 3: Prueba preventiva *in vivo* con *Fusarium nivale* (var. majus) (trigo)**

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida.  
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

35 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo o combinación de compuestos activos con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

Para probar la actividad preventiva, las plantas jóvenes se rocían con la preparación del compuesto activo o la combinación de compuestos activos a la tasa de aplicación indicada.

Después de que se haya secado la capa de pulverización, las plantas se lesionan levemente con un chorro de arena y luego se rocían con una suspensión de conidios de *Fusarium nivale* (var. *Majus*).

- 5 Las plantas se colocan en el invernadero en un armario de incubación translúcido a una temperatura de aproximadamente 10 °C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 100 %.

La prueba se evalúa 5 días después de la inoculación. 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control no tratado, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa enfermedad.

- 10 La siguiente tabla muestra claramente que la actividad observada de la combinación de compuestos activos de acuerdo con la invención es mayor que la actividad calculada, es decir, que existe un efecto sinérgico.

**Tabla 3: Prueba preventiva *in vivo* con *Fusarium nivale* (var. *majus*) (trigo)**

Compuestos activos	Tasa de aplicación de compuesto activo en ppm i.a.	Eficacia en %	
		hallado*	calc. **
(A-1) protioconazol	320	86	
(B-1) espiroxamina	400	71	
(C-1) ciflufenamida	20	43	
(A-1) + (B-1) + (C-1) 16:20:1	320 + 400 + 20	100	98
* encontrado = actividad encontrada			
** calc. = actividad calculada usando la fórmula de Colby			

- 15 Los ejemplos 1 y 2 muestran una eficacia sorprendentemente mejor de las mezclas binarias ciflufenamida y bixafeno así como ciflufenamida y espiroxamina según la presente invención que la mezcla ciflufenamida y proquinazid conocida de la técnica anterior. Sorprendentemente, las mezclas ciflufenamida y bixafeno no de acuerdo con la invención, así como ciflufenamida y espiroxamina según la presente invención proporcionan un espectro significativamente más amplio de actividad fungicida que la mezcla ciflufenamida y proquinazid, que se conoce como una mezcla que controla las enfermedades provocadas por el mildiú pulverulento.

- 20 Además, la mezcla ternaria de ciflufenamida, espiroxamina y protioconazol muestra incluso una eficacia mejor sobre la eficacia calculada esperada de los únicos principios activos.

**REIVINDICACIONES**

1. Combinación de compuestos activos que comprende

(A) ciflufenamida

y

5 (B) espiroxamina,

en la que la relación en peso de A:B es de 1:10 a 1:30.

2. Una composición que comprende una combinación de acuerdo con la reivindicación 1.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además adyuvantes, disolventes, vehículo, tensioactivos o extensores.