

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 915**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/653** (2006.01)

**A01N 25/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2014 PCT/EP2014/051528**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2014 E 14708489 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2950653**

54 Título: **Composición estereoisomérica de difenoconazol con fitotoxicidad reducida**

30 Prioridad:

**04.02.2013 GB 201301979**

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

**05.07.2019**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**

**Schwarzwaldallee 215**

**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**GODWIN, JEREMY ROBERT;  
HEMING, ALEXANDER MARK;  
LOTHSCHUETZ, CHRISTIAN;  
SCHNEITER, PETER y  
STUTZ, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 718 915 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición estereoisomérica de difenoconazol con fitotoxicidad reducida

La presente invención se refiere a un método que usa una composición fungicida que comprende difenoconazol en una cantidad fungicidamente efectiva por la cual cuando dicha composición se aplica a una planta o material de propagación dicha composición tiene un efecto fitotóxico reducido en dicha planta o material de propagación.

Se conoce que algunos agentes protectores de plantas, tales como fungicidas, pueden tener un efecto fitotóxico en plantas de cultivo. Por ejemplo, F. Montfort et al., *Pesticide Science* 46(4), 1996, 315-322, informa que el uso de fungicidas de azol, tales como triticonazol, para el tratamiento de plantas de semilla y de cultivo puede tener un efecto adverso en el crecimiento de la planta. El documento WO2008/155416 describe el uso de giberelina para reducir o prevenir el efecto fitotóxico de fungicidas de azol o de fungicidas de azol utilizados en combinación con fungicidas de anilida, principalmente para el tratamiento de semillas. El documento WO2007/065843 describe el uso de giberelina como un protector para fungicidas de azol, específicamente a los efectos de revertir el efecto de atrofia y la germinación retrasada o frenada. Estas soluciones de la técnica anterior utilizan la adición de una sustancia a la composición que contiene el fungicida de azol.

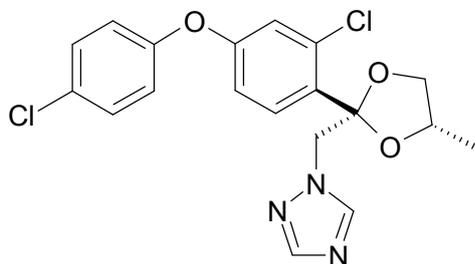
Zawisza et al. *Progress in Plant Protection*, Vol. 44(2), 2004 describe la separación de los isómeros cis y trans a través de cromatografía en capa fina y la posterior evaluación de los isómeros cis y trans para determinar la eficacia fungicida solamente.

Un tipo particular de efecto fitotóxico que puede limitar la utilidad de algunos fungicidas es la clorosis y desecación de hojas que se manifiesta como un amarillamiento y/o amarronamiento de las hojas de la planta a la cual se aplica el fungicida, que en algunos casos puede ocurrir cuando el fungicida se utiliza en sus niveles óptimos para controlar hongos. Reducir la tasa de aplicación de fungicida reducirá normalmente el efecto de amarillamiento y/o amarronamiento de las hojas, pero entonces el fungicida no estará presente en una tasa óptima para controlar los hongos. Existe la necesidad de métodos para prevenir o al menos mitigar los efectos fitotóxicos tales como el efecto de amarillamiento y/o amarronamiento mediado por fungicidas para maximizar el potencial de su eficacia fungicida. La presente invención busca abordar estas necesidades.

Existe una necesidad continua de encontrar métodos para proteger plantas de organismos fitopatogénicos y al mismo tiempo limitar el impacto de dichos métodos en el ambiente. Con la población del mundo en aumento, sigue existiendo una necesidad de generar métodos aun más eficientes para maximizar la producción de la tierra de cultivo, cada vez más valiosa.

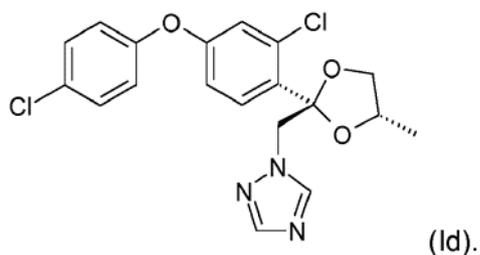
Se ha encontrado de manera sorprendente que aumentar la cantidad del isómero 2R, 4S de difenoconazol en la composición puede reducir/prevenir el efecto fitotóxico del difenoconazol y a la vez mantener el efecto fungicida. Aumentar el porcentaje en peso del isómero 2R, 4S proporciona así un efecto "protector" del difenoconazol, permitiendo que se aplique a plantas en niveles que proporcionan un excelente control de hongos fitopatogénicos sin ser perjudicial para la salud o la apariencia de las plantas. Más aun, en muchos casos, las composiciones de acuerdo con la invención proporcionan un excelente control de hongos fitopatogénicos y también mejoran la salud y apariencia de la planta.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1. El método usa una composición fungicida que comprende difenoconazol caracterizado por que al menos 40% en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib):



(Ib)

y donde al menos un 50% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id):



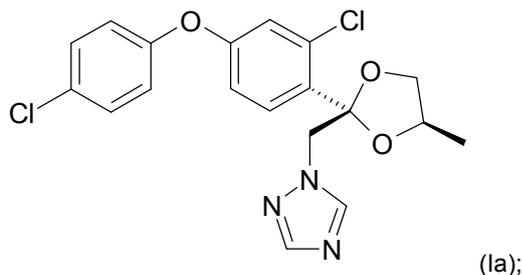
Más preferida es una composición fungicida tal como se ha descrito anteriormente en la que todo el difenoconazol restante es dicho isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

- 5 En una realización adicional de la presente invención, la composición fungicida comprende al menos un 55%, o al menos un 60%, o al menos un 65%, o al menos un 80% en peso de dicho difenoconazol es el isómero "R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib), y preferentemente la totalidad de dicho difenoconazol restante es dicho isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

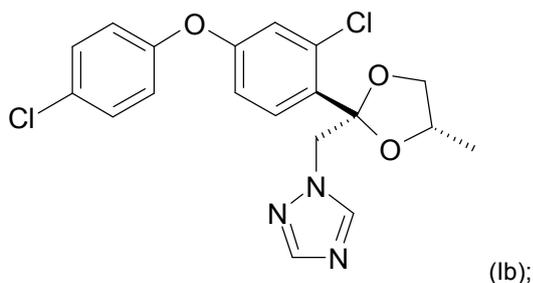
10 El difenoconazol (1-[2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol) es un fungicida que es efectivo contra varias enfermedades causadas por *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* y *Deuteromycetes*. El difenoconazol se describe en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; Decimocuarta Edición; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council] con el número de entrada 253.

Los isómeros de difenoconazol son conocidos para los expertos en la técnica de la siguiente forma:

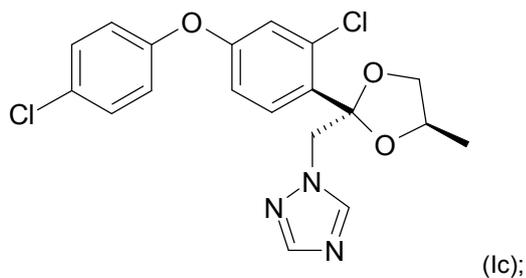
2S, 4R (cis):



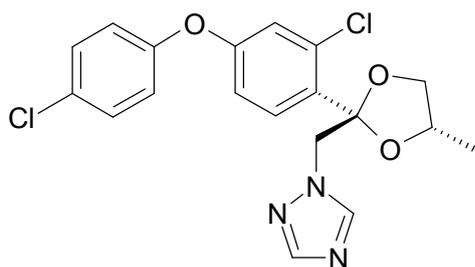
15 2R, 4S (cis):



2R, 4R (trans):



2S, 4S (trans):



(Id).

Durante la fabricación, el difenoconazol se produce normalmente en una relación de aproximadamente 60:40 cis:trans, con una relación de 1:1 entre racematos cis y trans, es decir, 60:40 2S, 4R (Ia) y 2R, 4S (Ib) : 2R, 4R (Ic) y 2S, 4S (Id); y 1:1 de 2S,4R (Ia) : 2R, 4S (Ib) y 1:1 2R, 4R (Ic) : 2S, 4S (Id). En la fabricación típica, el difenoconazol resultante contiene aproximadamente 30% de (Ia), aproximadamente 30% de (Ib), aproximadamente 20% de (Ic) y aproximadamente 20% de (Id). Un ejemplo de esto es el producto Score 250EC<sup>TM</sup>.

De manera sorprendente ahora hemos identificado que al aumentar la cantidad del isómero (Ib) en la mezcla isomérica de difenoconazol, el producto resultante permanece fungicida pero también exhibe efectos fitotóxicos reducidos cuando se aplica a plantas o material de propagación.

El "efecto fitotóxico reducido" puede medirse en comparación con una planta/material de propagación tipo testigo que se ha tratado con la misma cantidad de difenoconazol pero en donde la cantidad del isómero 2R, 4S representado como la fórmula (Ib) está presente en una cantidad menor al porcentaje presente en una composición de acuerdo con la invención. El experto en la técnica conoce bien cómo realizar de forma apropiada experimentos controlados y, por lo tanto, puede realizar una evaluación de comparación cultivando dos grupos de plantas de la misma especie/variedad en las mismas condiciones en donde uno de dichos grupos (siendo la planta o material de propagación) ha sido tratado con una composición que contiene difenoconazol con el isómero 2R, 4S en un porcentaje en peso de acuerdo con la invención, tal como 51% o mayor, y el grupo tipo testigo ha sido tratado con una composición que contiene difenoconazol con el isómero 2R, 4S en un porcentaje en peso que no está de acuerdo con la invención, tal como 30%, permitiendo así que dicho experto en la técnica determine la reducción/prevención del efecto fitotóxico. Lo mismo se aplica a una evaluación de comparación que implica cualquiera de las otras composiciones de acuerdo con la invención. En cada caso, la comparación implicará utilizar una composición que tiene las características de acuerdo con la invención con una composición similar que contiene la misma cantidad de difenoconazol pero en donde la cantidad del isómero 2R, 4S representado como la fórmula (Ib) está presente en una cantidad menor al porcentaje de cualquier composición de acuerdo con la invención. Por ejemplo, la comparación podría realizarse entre difenoconazol de acuerdo con la técnica anterior que contiene 30% (Ia), 30%(Id), 20% (Ic) y 20% (Id) y difenoconazol de acuerdo con la invención que contiene, por ejemplo, 60% (Ib) y 40% (Id) solamente, en donde la prueba se lleva a cabo en plantas similares en las mismas condiciones y en donde el difenoconazol se aplica en la misma tasa, difiriendo solamente el porcentaje de isómeros entre las dos muestras.

Cuando la composición usada en el método de acuerdo con la invención se aplica al material de propagación de la planta puede observarse el efecto fitotóxico reducido en el material de propagación y/o la planta que resulta del mismo. Por ejemplo, cuando la composición de acuerdo con la invención se aplica a una semilla, la planta, particularmente la plántula inicial que resulta de la germinación de la semilla, demuestra el efecto fitotóxico reducido de la composición de acuerdo con la invención.

El experto en la técnica apreciará que en las composiciones de acuerdo con la invención es posible que haya cantidades muy pequeñas de "impurezas" de los otros isómeros presentes, por ejemplo, impurezas de isómeros de difenoconazol no deseadas hasta aproximadamente 0.5% en peso del difenoconazol. Por lo tanto, un experto en la técnica apreciará que una composición de acuerdo con la invención que se establece que comprende, por ejemplo, 80% del isómero 2R, 4S representado como la fórmula (Ib) y 20% del isómero 2S, 4S representado como la fórmula (Id) en peso del difenoconazol podría contener aproximadamente 0.5% del isómero 2S, 4R representado como la fórmula (Ia) y/o el isómero 2R, 4R representado como la fórmula (Ic).

Además, el experto apreciará que cuando se producen composiciones para su uso en el método de acuerdo con la invención que contienen los isómeros enriquecidos tal como se describe en esta memoria descriptiva, dichos procesos de producción pueden ser extremadamente costosos. Si bien puede ser preferible producir una composición que contenga predominante o solamente el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib), también puede ser preferible generar una composición que comprenda aún el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) en cantidades que confieran el efecto fitotóxico reducido de acuerdo con la invención de una manera mucho más económica en cuanto a costes. Con esto en mente, en un aspecto particular de la presente invención se proporciona una composición que comprende aproximadamente un 60% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) y aproximadamente un 40% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método que usa una composición fungicida que comprende difenoconazol caracterizado por que al menos 40% en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado

como la fórmula (Ib) y en donde al menos 50% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id) precedente.

Un ejemplo de dicha composición es uno que comprende, por ejemplo, 40% del isómero 2R, 4S de difenoconazol ilustrado como la fórmula (Ib) y 50% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id), de esta forma 30% de el isómero 2S, 4R también está presente en la composición, siendo el 30% restante el isómero 2S, 4R de fórmula (Ia) y/o el isómero 2R, 4R de fórmula (Ic).

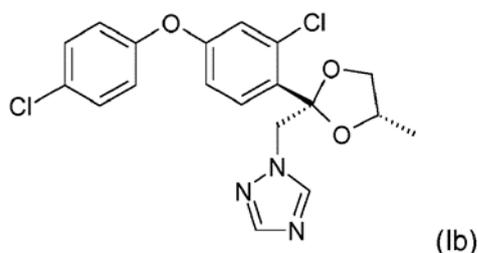
La presente invención proporciona adicionalmente un método que usa una composición tal como se define anteriormente caracterizado por que al menos un % en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib), en donde dicho % se selecciona, en orden de preferencia creciente de: 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% y 99% y al menos 50% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id), más preferentemente al menos un 95% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id), más preferentemente todo el difenoconazol restante en peso es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

La presente invención proporciona adicionalmente un método que usa una composición fungicida tal como se describe anteriormente en donde, en orden creciente de preferencia al menos 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% 99% y 100% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id). De esta forma, en una realización la composición contiene 99% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) y 1% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id). De forma similar, en una realización adicional la composición contiene 98% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) y 2% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id). Como se menciona anteriormente, en una realización preferida de la invención la composición contiene aproximadamente 60% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) y aproximadamente 40% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

También se describen las siguientes combinaciones de % en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) y % en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id):

97% (Ib) y 3% (Id), 96% (Ib) y 4% (Id), 95% (Ib) y 5% (Id), 94% (Ib) y 6% (Id), 93% (Ib) y 7% (Id), 92% (Ib) y 8% (Id), 91% (Ib) y 9% (Id), 90% (Ib) y 10% (Id), 89% (Ib) y 11% (Id), 88% (Ib) y 12% (Id), 87% (Ib) y 13% (Id), 86% (Ib) y 14% (Id), 85% (Ib) y 15% (Id), 84% (Ib) y 16% (Id), 83% (Ib) y 17% (Id), 82% (Ib) y 18% (Id), 81% (Ib) y 19% (Id), 80% (Ib) y 20% (Id), 79% (Ib) y 21% (Id), 78% (Ib) y 22% (Id), 77% (Ib) y 23% (Id), 76% (Ib) y 24% (Id), 75% (Ib) y 25% (Id), 74% (Ib) y 26% (Id), 73% (Ib) y 27% (Id), 72% (Ib) y 28% (Id), 71% (Ib) y 29% (Id), 70% (Ib) y 30% (Id), 69% (Ib) y 31% (Id), 68% (Ib) y 32% (Id), 67% (Ib) y 33% (Id), 66% (Ib) y 34% (Id), 65% (Ib) y 35% (Id), 64% (Ib) y 36% (Id), 63% (Ib) y 37% (Id), 62% (Ib) y 38% (Id), 61% (Ib) y 39% (Id), 60% (Ib) y 40% (Id), 59% (Ib) y 41% (Id), 58% (Ib) y 42% (Id), 57% (Ib) y 43% (Id), 56% (Ib) y 44% (Id), 55% (Ib) y 45% (Id), 54% (Ib) y 46% (Id), 53% (Ib) y 47% (Id), 52% (Ib) y 48% (Id), 51% (Ib) y 49% (Id), 50% (Ib) y 50% (Id), 49% (Ib) y 51% (Id), 48% (Ib) y 52% (Id), 47% (Ib) y 53% (Id), 46% (Ib) y 54% (Id), 45% (Ib) y 55% (Id), 44% (Ib) y 56% (Id), 43% (Ib) y 57% (Id), 42% (Ib) y 58% (Id), 41% (Ib) y 59% (Id), y 40% (Ib) y 60% (Id).

En otro aspecto adicional, la presente invención también proporciona un método que usa una composición fungicida que comprende difenoconazol caracterizado por que al menos un 51% en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib):



En una realización adicional de la invención, dicha composición se caracteriza por que al menos un % en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib), donde dicho % se selecciona entre, en orden de preferencia creciente: 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% y 99%. En una realización particular de la invención, dicha composición comprende un 100% del isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).

La presente invención proporciona adicionalmente un método que usa una composición fungicida tal como se describe anteriormente que adicionalmente comprende uno o más componentes que se seleccionan del grupo que consiste en: adyuvante, portador y tensioactivo.

5 Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos. Como portadores líquidos pueden utilizarse: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres de alquilo de ácido acético, alcohol de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, N,N-dimetilformamida, dimetil sulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, 2-etil-hexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, etil lactato, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, metil laurato, metil octanoato, metil oleato, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol, ácido propiónico, propil lactato, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, p-xileno, tolueno, trietilfosfato, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular más alto, tales como alcohol de amilo, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona y similares.

Portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, diatomita, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorilonita de calcio, cáscara de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscara de nuez molida, lignina y sustancias similares.

Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa tanto en formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas y pueden utilizarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o para otros propósitos. Sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilmecenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de tridecitalcohol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; diésteres de alquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres mono y dialquifosfato; y también sustancias adicionales tal como se describe, por ejemplo, en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981).

Adyuvantes adicionales que pueden utilizarse en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de cristalización, modificadores de viscosidad, agentes de suspensión, tintes, anti-oxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes formadores de complejos, sustancias y soluciones amortiguadoras que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la captación, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas y fertilizantes líquidos y sólidos.

Las composiciones para su uso en los métodos de acuerdo con la invención pueden incluir un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0.01 a 10%, en base a la mezcla a aplicar. Por ejemplo, el aditivo de aceite puede agregarse a un tanque de pulverización en la concentración deseada después de prepararse una mezcla en aerosol. Aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno.

55 Aditivos de aceite preferidos comprenden ésteres de alquilo de ácidos grasos C8-C22, especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos C12-C18, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (laurato de metilo, palmitato de metilo y oleato de metilo, respectivamente). Muchos de los derivados de aceite son conocidos de Compendium of Herbicide Adjuvants, 10ª Edición, Southern Illinois University, 2010.

Además se describe una planta o material de propagación que se ha tratado con una composición mediante el método de acuerdo con la invención.

Además se describe una planta tratada o material de propagación tratado que resulta del tratamiento con la composición mediante el método de acuerdo con la invención.

5 Además se describe un método para controlar hongos en una planta o material de propagación que comprende aplicar a dicha planta o material de propagación una cantidad fungicidamente efectiva de una composición mediante el método de acuerdo con la invención.

En otro aspecto adicional de la invención se proporciona un método para controlar hongos en una planta o material de propagación con una composición que tiene un efecto fitotóxico reducido en dicha planta o material de propagación comprendiendo dicho método aplicar a dicha planta o material de propagación una cantidad fungicidamente efectiva de una composición tal como se describe anteriormente.

10 En otro aspecto adicional de la invención se proporciona un método tal como se describe anteriormente en donde dicha composición que contiene difenoconazol de acuerdo con la invención se aplica a un locus en donde se siembra/coloca el material de propagación de planta y/o en donde la planta se cultiva.

15 La presente invención proporciona además un método como el descrito anteriormente en donde dicha planta o dicho material de propagación de la planta es una planta de cereal o material de propagación de la planta de cereal. En una realización particular de la invención, dicha planta de cereal o dicho material de propagación de la planta de cereal es trigo. En una realización adicional de la invención, dicha planta de cereal o dicho material de propagación de la planta de cereal es cebada.

20 Además se describe un método para elaborar difenoconazol que es fungicidamente efectivo a la vez que tiene un efecto fitotóxico reducido cuando se aplica a una planta o material de propagación, comprendiendo dicho método elaborar difenoconazol de modo que al menos 51% en peso de difenoconazol elaborado es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).

25 La presente invención proporciona además un método tal como se describió anteriormente en donde dicho efecto fitotóxico provoca un amarillamiento y/o amarronamiento de las hojas de la planta. "Fitotoxicidad" es conocida por los expertos en la técnica. La clorosis puede describirse como "empaldecimiento del tejido de las plantas debido a la interrupción de la producción de clorofila a un verde más claro, amarillo o blanco observado en toda el área de la hoja o en manchas o parches". La necrosis puede describirse como "muerte del tejido de la planta que se observa como áreas marrones de la hoja, a menudo en manchas o parches".

Además se describe un método para elaborar difenoconazol caracterizado por que al menos 51% en peso de difenoconazol elaborado es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) precedente.

30 Además se describe un método para elaborar difenoconazol de acuerdo con la invención tal como se describe anteriormente.

35 Además se describe un método para elaborar difenoconazol que se caracteriza por que al menos 40% en peso de difenoconazol elaborado es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib) precedente y en donde al menos 90% en peso del difenoconazol restante elaborado es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id) precedente. En una realización preferida de la invención todo el mencionado difenoconazol restante elaborado es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id) precedente.

Además se describe un método para elaborar difenoconazol, comprendiendo dicho método elaborar difenoconazol que comprende las cantidades en peso de los isómeros tal como se describen anteriormente de acuerdo con la invención.

40 El difenoconazol como una mezcla de los 4 isómeros (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) está disponible comercialmente. La separación de estos 4 isómeros es posible, por ejemplo, utilizando cromatografía líquida de alto rendimiento sobre una fase estacionaria quiral. El experto sabe bien cómo separar estereoisómeros utilizando técnicas estándar muy conocidas en la técnica.

45 En un abordaje más eficiente el experto puede utilizar (2S)-propano-1,2-diol puro disponible comercialmente y lo haría reaccionar con 1-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]etanona siguiendo procedimientos de síntesis análogos a aquellos descritos en el documento US 5,266,585 (ejemplos 5a, 5b y 6). La mezcla bruta resultante principalmente de los compuestos Ib e Id puede entonces purificarse fácilmente y separarse mediante cromatografía de columna estándar sobre sílice. Con estos diastereómeros purificados pueden prepararse las mezclas descritas en la presente memoria descriptiva.

50 En otro aspecto adicional de la invención se proporciona el uso de una composición tal como se describe anteriormente en un método para controlar hongos en una planta o material de propagación de planta de la misma en donde dicha composición tiene un efecto fitotóxico reducido en dicha planta.

En una realización adicional de la invención se proporciona el uso tal como se describe anteriormente en donde dicha composición comprende al menos 60% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como (Ib) y el difenoconazol

restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id). De esta forma, dicha composición comprende por ejemplo 60% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como (Ib) y 40% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

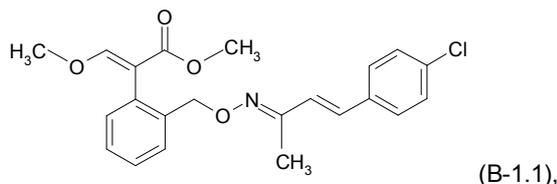
5 En otra realización adicional de la invención se proporciona el uso tal como se describe anteriormente en donde dicha composición comprende al menos 80% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como (Ib) y el difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id). De esta forma, dicha composición comprende, por ejemplo, 80% en peso del isómero 2R, 4S ilustrado como (Ib) y 20% en peso del isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).

10 Los métodos y usos descritos en esta memoria descriptiva abarcan todos la composición que contiene difenoconazol tal como se describe anteriormente.

15 Cuando está en uso, cualquier composición que contenga difenoconazol de acuerdo con la invención también puede comprender ingredientes activos adicionales, por ejemplo, insecticida, un fungicida, nematocida, sinergista, herbicida, regulador del crecimiento de la planta o un compuesto promotor de la "salud de la planta". Ejemplos de ingredientes activos que pueden agregarse a la composición que contiene difenoconazol incluyen todos los compuestos enumerados en The Pesticide Manual (British Crop Production Council – ISBN No. 9781901396188) disponible en [www.bcpc.org](http://www.bcpc.org).

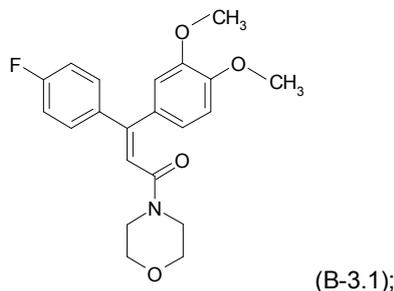
El difenoconazol usado de acuerdo con la invención es de uso particular en una composición o en combinación con los siguientes ingredientes activos – Los números en paréntesis a continuación se refieren principalmente a la entrada en The Pesticide Manual – Decimotercera Edición:

20 azoxistrobina (47), dimoxistrobina (226), fluoxastrobina (382), kresoxim-metilo (485), metominostrobin (551), orisastrobina, picoxistrobina (647), piraclostrobina (690), trifloxistrobina (832), un compuesto de fórmula B-1.1



25 azaconazol (40), bromuconazol (96), ciproconazol (207), diniconazol (267), diniconazol-M (267), epoxiconazol (298), fenbuconazol (329), fluquinconazol (385), flusilazol (393), flutriafol (397), hexaconazol (435), imazalil (449), imibenconazol (457), ipconazol (468), metconazol (525), miclobutanil (564), oxpoconazol (607), pefurazoato (618), penconazol (619), procloraz (659), propiconazol (675), protriconazol (685), simeconazol (731), tebuconazol (761), tetraconazol (778), triadimefon (814), triadimenol (815), triflumizole (834), triticonazol (842), diclobutrazol (1068), etaconazol (1129), furconazol (1198), furconazol-cis (1199) y quinconazol (1378);

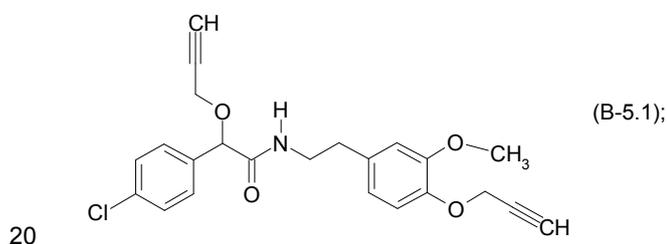
30 aldimorf (No Reg. CAS. 91315-15-0), dodemorf (288), fenpropimorf (344), tridemorf (830), fenpropidina (343), espiroamina (740), piperalina (648), un compuesto de fórmula B-3.1



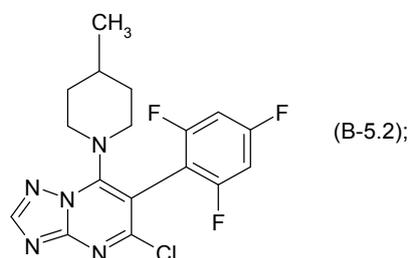
35 ciprodinil (208), mepanipirim (508), pirimetanil (705), anilazina (878), benalaxilo (56), benalaxil-M, benodanil (896), benomilo (62), bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo (68), bifenilo (81), bitertanol (84), blasticidina-S (85), mezcla bordeaux (87), boscalid (88), bupirimate (98), cloruro de cadmio, captafol (113), captano (114), carbendazim (116), disulfuro de carbono (945), carboxina (120), carpropamid (122), aceite de hoja de cedro, quinometionato (126), cloroneb (139), clorotalonil (142), clozolinato (149), cinamaldehído, cobre, amoniacarbonato de cobre, hidróxido de cobre (169), octanoato de cobre (170), oleato de cobre, sulfato de cobre (87), ciazofamid (185), cicloheximida (1022), cimoxanilo (200), diclofluanid (230), diclona (1052), dicloropropeno (233), diclocimet (237), diclomezina (239), dicloran (240), dietofencarb (245), diflumetorim (253), dimetirimol (1082), dimetomorf (263), dinocap (270), ditanona (279), dodina (289), edifenfós (290), etaboxam (304), etirimol (1133), etridiazol (321), famoxadona (322), fenamidona (325), fenaminosulf (1144), fenamifós (326), fenarimol (327), fenfuram (333), fenhexamid (334), fenoxanilo (338), fenpiclonil (341), acetato de fentina (347), cloruro de fentina, hidróxido de fentina (347), ferbam (350), ferimzóna (351), fluzinam (363), fludioxonil (368), flusulfamida (394), flutolanil (396), folpet (400),

formaldehído (404), fosetil-aluminio (407), ftalida (643), fuberidazol (419), furalaxilo (410), furametpir (411), flyodin (1205), fuazatina (422), hexaclorobenceno (434), himexazol, iminoctadina tris(albesliato) (No Reg. CAS: 99257-43-9), yodocarb (3-Yodo-2-propinil butil carbamato), iprobenfós (IBP) (469), iprodiona (470), iprovalicarb (471), isoprotiolano (474), kasugamicina (483), mancozeb (496), maneb (497), dimetilditiocarbamato manganoso, 5 mefenoxam (Metalaxil-M) (517), mepronil (510), cloruro mercúrico (511), mercurio, metalaxilo (516), metasulfocarb (528), metiram (546), metrafenona, nabam (566), aceite de neem (extracto hidrofóbico), nuarimol (587), octilinona (590), ofurace (592), oxadixilo (601), cobre de oxina (605), ácido oxolínico (606), oxicarboxina (608), oxitetraciclina (611), paclobutrazol (612), aceite de parafina (628), paraformaldehído, pencicurón (620), pentacloronitrobenzeno (716), pentaclorofenol (623), pentiopirad, perfurazoato, ácido fosfórico, polioxina (654), sal de zinc de polioxina D 10 (654), bicarbonato de potasio, probenazol (658), procimidona (660), propamocarb (668), propineb (676), proquinazid (682), protiocarb (1361), pirazofós (693), pirifenox (703), piroquilona (710), quinoxifeno (715), quintozeno (PCN(B) (716), siltiofam (729), bicarbonato de sodio, diacetato de sodio, propionato de sodio, estreptomina (744), azufre (754), TCMTB, tecloftalam, tecnaceno (TCN(B) (767), tiabendazol (790), tifulzamida (796), tiofanato (1435), 15 tiofanato-metilo (802), tiram (804), tolclofós-metilo (808), toliifluanid (810), triazóxido (821), trichoderma harzianum (825), triciclazol (828), triforina (838), hidróxido de trifenilestaño (347), validamicina (846), vinclozolin (849), zinab (855), ziram (856), zoxamida (857), 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (Nombre IUPAC) (910), 2,4-diclorofenil bencenosulfonato (IUPAC- / Nombre de Chemical Abstracts) (1059), 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (Nombre IUPAC) (1295), 4-clorofenil fenil sulfona (Nombre IUPAC) (981),

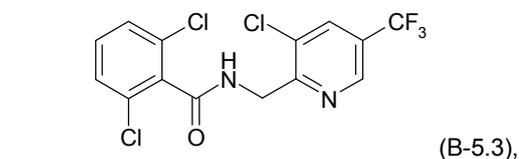
un compuesto de fórmula B-5.1



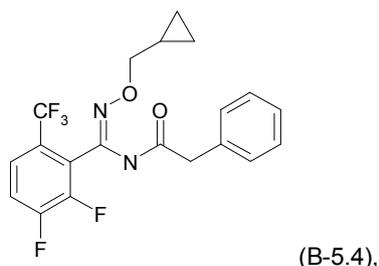
un compuesto de fórmula B-5.2



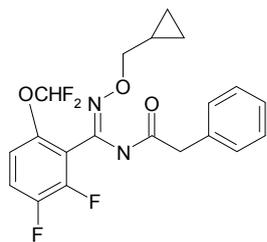
un compuesto de fórmula B-5.3



un compuesto de fórmula B-5.4

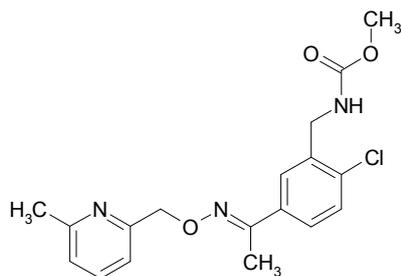


un compuesto de fórmula B-5.5



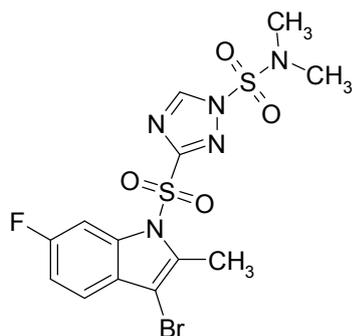
(B-5.5),

un compuesto de fórmula B-5.6



(B-5.6),

un compuesto de fórmula B-5.7



(B-5.7),

5

(2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.8), (9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.9), [2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-amida de ácido 1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.10), (3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.11, bixafén), N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida (compuesto B-5.12, fluopiram), N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.13), N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.14), N-[2-(2-cloro-1,1,2-trifluoroetoxi)fenil]-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.15), N-(4'-trifluorometil-bifen-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.16), N-(2'-trifluorometil-bifen-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.17) y N-(2'-trifluorometil-bifen-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (compuesto B-5.18),

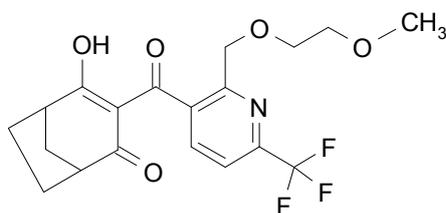
10

15

acibenzolar-S-metilo (6), cloromequat cloruro de cloromequat (137), etefón (307), cloruro de mepiquat (509) y trinexapac-etilo (841), abamectina (1), clotianidina (165), emamectina benzoato (291), imidacloprid (458), teflutrina (769), tiametoxam (792), glifosato (419),

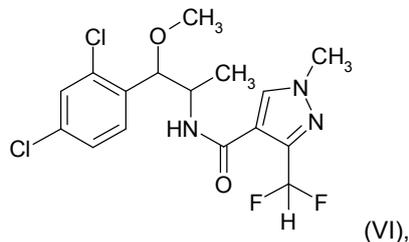
20

un compuesto de fórmula V

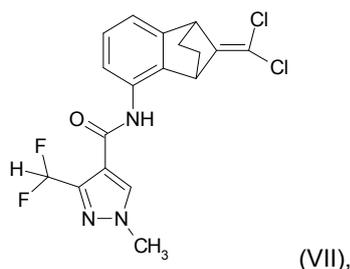


(V),

fomesafeno, isopirazam, sedaxano, un compuesto de fórmula (VI)



un compuesto de fórmula (VII)

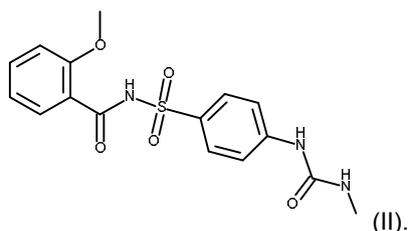


- 5 1-[4-[4-[(5S)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il]piperidin-1-il]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il]piperidin-1-il]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, fluxapiroxad, ácido fosforoso, sal de sodio de ácido fosforoso y sal de amonio de ácido fosforoso.

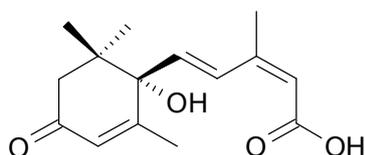
10 Mezclas preferidas del difenoconazol descrito anteriormente usadas en el método de acuerdo con la invención (denominadas en las siguientes listas como difenoconazol) incluyen: difenoconazol y ciproconazol; difenoconazol y propiconazol; difenoconazol y clorotalonil; difenoconazol y paclobutrazol; difenoconazol e isopirazam; difenoconazol y azoxistrobina; difenoconazol y azoxistrobina y fludioxonil; difenoconazol y fludioxonil; difenoconazol y ciprodonil; difenoconazol y acibenzolar-s-metilo; difenoconazol y piraclostrobina; difenoconazol y ciflufenamid; difenoconazol y fenpropidina; difenoconazol y mefenoxam; difenoconazol y tiametoxam; difenoconazol y metrafenona; difenoconazol y tebuconazol; difenoconazol y penconazol; difenoconazol y epoxiconazol; difenoconazol y protioconazol; difenoconazol y mefenoxam; difenoconazol y ipconazol; difenoconazol y hexaconazol; difenoconazol y abamectina; difenoconazol y trinexapac; difenoconazol y 1-Metilciclopropeno; difenoconazol y triciclazol; difenoconazol y lambda cihalotrina; difenoconazol y S-Metolaclor; difenoconazol y mesotriona; difenoconazol y uno de los compuestos mencionados en el documento WO2010/063700; difenoconazol y un inhibidor de la succinato deshidrogenasa (SDHI) de la clase de fungicidas; difenoconazol y benodanil, difenoconazol y flutolanil; difenoconazol y mepronil; difenoconazol y fluopiram; difenoconazol y fenfuram; difenoconazol y carboxin oxicarboxin; difenoconazol y tifulzamida; difenoconazol y bixafeno; difenoconazol y furametpir; difenoconazol e isopirazam; difenoconazol y penflufeno; difenoconazol y pentiopirad; difenoconazol y sedaxano; difenoconazol y fluxapiroxad y difenoconazol y boscalid.

25 Mezclas aún más preferidas para su uso en un método de acuerdo con la invención incluyen: difenoconazol y benzovindiflupir (benzovindiflupir es (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y sus propiedades microbicidas se describen por ejemplo en el documento WO 2007/048556); difenoconazol y clorotalonil; difenoconazol y folpet; difenoconazol y propiconazol; difenoconazol y protioconazol; difenoconazol e isopirazam; difenoconazol y fenpropidina; difenoconazol y propiconazol y clorotalonil; difenoconazol y propiconazol y fenpropidina; difenoconazol y benzovindiflupir y protioconazol; difenoconazol y propiconazol y azoxistrobina; difenoconazol y propiconazol y clorotalonil; difenoconazol y ciproconazol y propiconazol; difenoconazol y propiconazol y folpet; difenoconazol y benzovindiflupir y clorotalonil; difenoconazol y benzovindiflupir y propiconazol; difenoconazol y benzovindiflupir e isopirazam; difenoconazol y benzovindiflupir y azoxistrobina; difenoconazol y benzovindiflupir y fenpropidina; difenoconazol y benzovindiflupir y folpet; difenoconazol y benzovindiflupir y ciproconazol; difenoconazol y benzovindiflupir y boscalid; difenoconazol y benzovindiflupir y bixafeno; difenoconazol y benzovindiflupir y pentiopirad; y difenoconazol y benzovindiflupir y fluxapiroxad. Mezclas particularmente preferidas incluyen difenoconazol y clorotalonil, difenoconazol y clorotalonil y propiconazol, difenoconazol y metconazol y difenoconazol y benzovindiflupir.

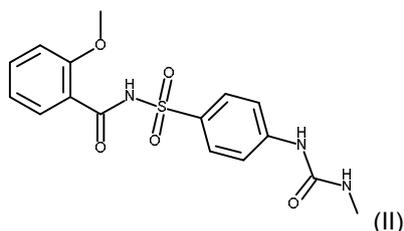
40 Además se describe una combinación de difenoconazol de acuerdo con la invención con un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en: Cloquintocet Mexilo; Ácido abscísico; y un compuesto de la fórmula II



- 5 Cloquintocet-mexilo – (1-metilhexil [(5-cloro-8-quinolinil)oxi]acetato) se conoce como un protector contra herbicidas y se describe en “The Pesticide Manual” [The Pesticide Manual - A World Compendium; Decimocuarta Edición; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council] con el número de entrada 166. Si bien se prefiere Cloquintocet-mexilo, también es posible utilizar sales y ésteres de Cloquintocet alternativos en combinación con el Difenoconazol de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de sales y ésteres de Cloquintocet son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, entre otras cosas, en los documentos EP94349; US4902340 y US5102445. Cloquintocet y sus sales y ésteres también se proporcionan, por lo tanto, de acuerdo con la presente invención y pueden utilizarse para sustituir o complementar el Cloquintocet-mexilo.
- 10 El ácido abscísico (ABA) también se conoce como abscisina II y dormina. Tiene la fórmula de ácido S-(Z,E)]-5-(1-Hidroxi-2,6,6 -trimetil-4-oxo-2-ciclohexen- 1-il)-3-metil-2,4-pentanodioico.



El compuesto de la fórmula II, a saber:



- 15 se describe en los documentos WO2009/056333 y EP0365484. En la referencia anterior, el compuesto de la fórmula II se describe como un protector para proteger cultivos de arroz de la acción fitotóxica de herbicidas tratando el material de semillas con el compuesto de la fórmula II.

Dicha combinación, tal como se describió anteriormente, puede utilizarse en cualquiera de los métodos tal como se describe en el presente documento y las combinaciones proporcionan un efecto sinérgico. Existe un efecto sinérgico siempre que la acción de una combinación de ingredientes activos es superior a la suma de las acciones de los componentes individuales.

La acción que cabe esperar E para una combinación determinada de ingredientes 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):

25 ppm = miligramos de ingrediente activo (= i.a.) por litro de mezcla de pulverización

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

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

Según COLBY, la acción (aditiva) esperada de los ingredientes activos A) + B) empleando p + q ppm de ingrediente activo es:

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

30 Si la acción efectivamente 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 de sinergia SF

corresponde a O/E. En la práctica agrícola un SF de  $\geq 1.2$  indica una mejora importante sobre la adición puramente complementaria de actividades (actividad esperada), mientras que un SF de  $\leq 0.9$  en la rutina de aplicación práctica señala una pérdida de actividad en comparación con la actividad esperada.

5 Sin embargo, además de la acción sinérgica efectiva con respecto a la actividad fúngica, las composiciones de acuerdo con la invención también pueden tener sorprendentes propiedades ventajosas adicionales que también pueden describirse, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Ejemplos de dichas 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 ingredientes activos; actividad sinérgica contra una plaga animal, tal como insectos o representantes del orden Acarina; una ampliación del espectro de actividad pesticida a otras plagas animales, por ejemplo, para plagas animales resistentes; control de plagas adecuado con la ayuda de las composiciones de acuerdo con la invención, incluso a una tasa de aplicación a la cual los compuestos individuales son totalmente ineficaces; comportamiento ventajoso durante la formulación y/o tras la aplicación, por ejemplo, tras el molido, tamizado, emulsión, disolución o distribución; estabilidad en almacenamiento aumentada; mejor estabilidad a la luz; degradabilidad más ventajosa; mejor comportamiento toxicológico y/o ecotoxicológico; mejores características de las plantas útiles incluyendo: emergencia, rendimientos de los cultivos, un sistema de raíces más desarrollado, mayor macollamiento, aumento de la altura de la planta, mayor limbo, menos hojas muertas en la base, vástagos más resistentes, color de las hojas más verde, menos fertilizantes necesarios, menos semillas necesarias, vástagos más productivos, floración más temprana, madurez del grano temprana, menor encamado de la planta (vuelco), mayor crecimiento de los brotes, mayor resistencia de la planta y germinación temprana o cualquier otra ventaja conocida para un experto en la técnica.

La relación en peso del difenoconazol, que es el componente A):componente B – que es el compuesto con el que el difenoconazol de acuerdo con la invención puede mezclarse, se selecciona de forma tal de proporcionar una actividad sinérgica. En general la relación en peso de A) : B) es, en orden creciente de preferencia, de entre 2000 : 1 y 1 : 2000, 1000 : 1 y 1 : 1000, 500 : 1 y 1 : 500 100 : 1 y 1 : 100, 50:1 y 1:50.

De acuerdo con la invención "plantas" típicamente comprende las siguientes especies de plantas: parras; cereales, tales como trigo, cebada, maíz, arroz, centeno o avena; remolacha, tal como, remolacha azucarera o de forraje; frutas, tales como, frutas pomáceas, frutas de carozo o frutas blandas, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras; plantas leguminosas, tales como guisantes, lentejas, arvejas o soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapolas, aceitunas, girasoles, coco, ricino, cacao o maníes; cucurbitáceas, tales como calabacines, pepinos o melones; plantas de fibra, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos, tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; vegetales, tales como espinaca, lechuga, espárrago, repollos, zanahorias, cebollas, tomates, papas, cucurbitáceas o pimientos; lauraceae, tal como palta, canela o alcanfor; maíz; tabaco; nueces; café; caña de azúcar; té; vid; lúpulos; durian; bananas; plantas de caucho natural; césped u ornamentales, tales como flores, arbustos, árboles frondosos o de hojas perennes, por ejemplo coníferas. Esta lista no representa ninguna limitación.

Los cereales, particularmente trigo, arroz, maíz y cebada son de interés particular para la invención, particularmente trigo y cebada.

Los términos "planta" y "plantas" también incluyen plantas que se han vuelto resistentes a herbicidas, insecticidas, fungicidas o se han modificado de algún otro modo para mejorar el rendimiento, tolerancia a la sequía o calidad a través de métodos convencionales de reproducción o mediante métodos de ingeniería genética. Cualquier planta modificada genéticamente de acuerdo con la presente invención puede modificarse a través de técnicas de ácido nucleico recombinante bien conocidas por un experto en la técnica.

El término "locus" pretende abarcar el lugar sobre el cual las plantas se cultivan, donde se siembran los materiales de propagación de la planta o donde se colocarán los materiales de propagación de la planta para su crecimiento tal como un medio o suelo. Un ejemplo de un locus es un campo en el que crecen plantas de cultivo.

Se entenderá que la expresión "material de propagación de planta" se refiere a partes generativas de la planta, tales como las semillas, las cuales se pueden emplear para la multiplicación de estas últimas, y a material vegetal, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se incluyen en esta definición plantas germinadas y plantas jóvenes que deben transplantarse después de su germinación o después de que emergen del suelo. Estas plántulas se pueden proteger antes del trasplante mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferiblemente, se entenderá que el "material de propagación de planta" se refiere a las semillas.

Los términos "protector" y "proteger" se refieren al efecto fitotóxico reducido del difenoconazol. La expresión "efecto fitotóxico reducido" se definió anteriormente.

Además se describe una composición que comprende difenoconazol tal como se describió anteriormente para proporcionar efectos de mejora del cultivo de las plantas resultantes. Además de los efectos de mejora del cultivo ya conocidos para difenoconazol, pueden alcanzarse efectos de mejora del cultivo adicionales.

La expresión "mejora del cultivo" significa una mejora en el vigor de la planta, una mejora en la calidad de la planta y/o mejor tolerancia a factores de estrés.

Una "mejora en el vigor de la planta" significa que ciertos rasgos son mejorados cualitativamente o cuantitativamente cuando se comparan con el mismo rasgo en una planta testigo que ha crecido en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Dichos rasgos incluyen, a modo no taxativo, germinación temprana y/o mejorada, emergencia mejorada, la capacidad de usar menos semillas, mayor crecimiento de las raíces, un sistema de raíces más desarrollado, mayor nodulación de las raíces, mayor crecimiento de brotes, mayor macollamiento, retoños más fuertes, retoños más productivos, una mayor o mejor masa vegetal, menos encamado de las plantas (vuelco de un cultivo), un aumento y/o mejora en la altura de la planta, un aumento en el peso de la planta (fresca o seca), lámina de la hoja más grande, color de la hoja más verde, mayor contenido de pigmento, mayor actividad fotosintética, floración más temprana, panículas más largas, madurez del grano temprana, mayor tamaño de la semilla, fruto o vaina, mayor número de vainas o espigas, mayor número de semillas por vaina o espiga, mayor masa de la semilla, mejor relleno de la semilla, menos hojas basales muertas, retraso de la senescencia, vitalidad de la planta mejorada, mayores niveles de aminoácidos en tejidos de almacenamiento y/o menos necesidad de contribuciones (por ejemplo se necesita menos fertilizante, agua y/o mano de obra). Una planta con vigor mejorado puede tener un aumento en cualquiera de los rasgos antemencionados o cualquier combinación o dos o más de los rasgos antemencionados.

Una "mejora en la calidad de la planta" significa que ciertos rasgos son mejorados cualitativamente o cuantitativamente cuando se comparan con el mismo rasgo en una planta testigo que ha crecido en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Dichos rasgos incluyen, a modo no taxativo, apariencia visual mejorada de la planta, etileno reducido (producción reducida y/o inhibición de recepción), calidad mejorada del material cosechado, por ejemplo, semillas, frutas, hojas, verduras (dicha calidad mejorada puede manifestarse como apariencia visual mejorada del material cosechado), contenido de carbohidratos mejorado (por ejemplo, cantidades aumentadas de azúcar y/o almidón, relación entre azúcar y ácido mejorada, reducción de azúcares reductores, tasa de desarrollo mejorada de azúcar), contenido de proteína mejorado, contenido y composición de aceite mejorados, valor nutricional mejorado, reducción en compuestos anti-nutricionales, propiedades organolépticas mejoradas (por ejemplo, sabor mejorado) y/o beneficios para la salud del consumidor mejorados (por ejemplo, niveles aumentados de vitaminas y anti-oxidantes), características post-cosecha mejoradas (por ejemplo, mejor vida útil y/o estabilidad en almacenamiento, procesabilidad más fácil, extracción más fácil de compuestos) y/o calidad de semillas mejorada (por ejemplo, para su uso en temporadas posteriores). Una planta con calidad mejorada puede tener un aumento en cualquiera de los rasgos antemencionados o cualquier combinación o dos o más de los rasgos antemencionados.

Una "mayor tolerancia a factores de estrés" significa que ciertos rasgos son mejorados cualitativamente o cuantitativamente cuando se comparan con el mismo rasgo en una planta testigo que ha crecido en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Dichos rasgos incluyen, a modo no taxativo, una tolerancia aumentada y/o resistencia a factores de estrés abiótico que causa condiciones de crecimiento sub-óptimas tales como sequía (por ejemplo, cualquier estrés que conduzca a una carencia de contenido de agua en plantas, una carencia de potencial de captación de agua o una reducción en el suministro de agua a plantas), exposición al frío, exposición al calor, estrés osmótico, estrés por UV, inundación, salinidad aumentada (por ejemplo, en el suelo), exposición mineral aumentada, exposición al ozono, alta exposición a la luz y/o disposición limitada de nutrientes (por ejemplo, nitrógeno y/o nutrientes de fósforo). Una planta con tolerancia mejorada a factores de estrés puede tener un aumento en cualquiera de los rasgos antemencionados o cualquier combinación o dos o más de los rasgos antemencionados. En el caso de sequía y estrés de nutrientes, dichas tolerancias mejoradas pueden ser debido a, por ejemplo, captación, uso o retención de agua y nutrientes más eficiente.

Cualquiera o todas las mejoras de cultivo anteriores pueden conducir a un rendimiento mejorado mediante la mejora, por ejemplo, de la fisiología de la planta, crecimiento de la planta y desarrollo y/o arquitectura de la planta. En el contexto de la presente invención, 'rendimiento' incluye, a modo no taxativo, (i) un aumento en la producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido de almidón, contenido de aceite y/o contenido de proteína, que puede resultar de (a) un aumento en la cantidad producida por la planta per se o (b) una capacidad mejorada para cosechar materia de plantas, (ii) una mejora en la composición del material cosechado (por ejemplo, relaciones entre azúcar y ácido mejoradas, composición de aceite mejorada, mayor valor nutricional, reducción de compuestos anti-nutricionales, mayores beneficios de salud del consumidor) y/o (iii) una capacidad aumentada/facilitada para cosechar el cultivo, procesabilidad mejorada del cultivo y/o mejor estabilidad en almacenamiento/vida útil. Mayor rendimiento de una planta agrícola significa que, cuando es posible tomar mediciones cuantitativas, el rendimiento de un producto de la planta respectiva es aumentado por una cantidad mensurable sobre el rendimiento del mismo producto de la planta producida en las mismas condiciones, pero sin aplicación de la presente invención. De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el rendimiento aumente al menos 0.5%, más preferible al menos 1%, aun más preferiblemente al menos 2%, aun más preferiblemente al menos 4%, preferiblemente 5% o incluso más.

Cualquiera o todas las mejoras de cultivo anteriores también pueden conducir a una utilización mejorada de la tierra, es decir, la tierra que estuvo previamente no disponible o sub-óptima para el cultivo puede volverse disponible. Por ejemplo, las plantas que muestran una capacidad aumentada para sobrevivir en condiciones de sequía, pueden cultivarse en áreas de lluvia sub-óptimas, por ejemplo, quizás en el borde de un desierto o incluso el desierto mismo.

5 Cuando se aplica a las plantas de acuerdo con el uso/método de la invención, el difenoconazol (i.a.) se aplica típicamente a una tasa de 5 a 2000 g i.a./ha, particularmente 10 a 1000 g i.a./ha, por ejemplo 50, 75, 100 o 200 g i.a./ha, 0.5 a 1000 g/ha, preferiblemente 1 a 750 g/ha, más preferiblemente 2.5 a 500 g/ha, más preferiblemente 5 a 300 g/ha, más preferiblemente 7.5 a 200 g/ha de i.a. En una realización preferida el difenoconazol de acuerdo con la invención se aplica a cultivos a una tasa de hasta aproximadamente 130 g i.a./ha, preferiblemente hasta aproximadamente 125g i.a./ha.

En la práctica agrícola las tasas de aplicación de las composiciones de acuerdo con el uso/método de la invención dependen del tipo de efecto deseado y típicamente el rango de 20 a 4000 g de la composición total por hectárea.

10 Cuando se utiliza difenoconazol para tratar semillas, las tasas de 0.001 a 50 g de Difenoconazol por kg de semilla, preferiblemente de 0.01 a 10g por kg de semilla, son generalmente suficientes.

15 La composición que contiene difenoconazol usada en el método de acuerdo con la invención y cualquier mezcla con otros compuestos tal como se describió anteriormente puede emplearse como una formulación en cualquier forma convencional, por ejemplo en la forma de un envase doble, un polvo para un tratamiento de semillas en seco (DS), una emulsión para el tratamiento de semillas (ES), un concentrado fluido para el tratamiento de semillas (FS), una solución para el tratamiento de semillas (LS), un polvo dispersable en agua para el tratamiento de semillas (WS), una suspensión de cápsulas para el tratamiento de semillas (CF), un gel para el tratamiento de semillas (GF), un concentrado de emulsión (EC), un concentrado de suspensión (SC), una suspo-emulsión (SE), una suspensión de cápsulas (CS), un gránulo dispersable en agua (WG), un gránulo emulsionable (EG), una emulsión, agua en aceite (EO), una emulsión, aceite en agua (EW), una micro-emulsión (ME), una dispersión de aceite (OD), un fluido miscible en aceite (OF), un líquido miscible en aceite (OL), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultra bajo (SU), un líquido de volumen ultra bajo (UL), un concentrado técnico (TK), un concentrado dispersable (DC), un polvo humectable (WP) o cualquier formulación técnicamente viable en combinación con adyuvantes agrícolas aceptables.

25 Dichas mezclas y composiciones pueden producirse de un modo bien conocido para el experto en la técnica, por ejemplo, mediante la mezcla de los ingredientes activos con al menos un adyuvante de la formulación inerte apropiado (por ejemplo, diluyentes, disolventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de la formulación tales como tensioactivos, biocidas, anti-congelantes, autoadhesivos, espesantes y compuestos que proporcionan efectos de adyuvante. Los ingredientes inertes, especialmente los biocidas, deben seleccionarse cuidadosamente por el experto en la técnica de modo que no inhiban ni dañen las bacterias de fijación de nitrógeno. También pueden emplearse formulaciones de liberación lenta cuando se pretende una eficacia de larga duración. Particularmente 30 formulaciones para aplicarse en formas de pulverización, tales como concentrados dispersables en agua (por ejemplo EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO y similares), polvos y gránulos humectables, pueden contener tensioactivos tales como agentes humectantes y dispersantes y otros compuestos que proporcionan efectos de adyuvante, por ejemplo el producto de condensación de formaldehído con naftalensulfonato, un alquilarilsulfonato, un sulfonato de lignina, un sulfonato de alquilo graso y alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

35 Los ingredientes de la formulación bien conocidos para un experto en la técnica pueden incluir, por ejemplo, aquellos ingredientes de la formulación que no tienen ninguna actividad biológica importante o no tienen actividad biológica. Ellos incluyen, por ejemplo, diluyentes, disolventes, rellenos, tensioactivos, biocidas, anti-congelantes, adhesivos, espesantes y compuestos que proporcionan efectos de adyuvante.

40 Se aplica una formulación para la preparación de semillas de un modo conocido para un experto en la técnica, por ejemplo, como una suspensión acuosa o en forma de polvo seco que tiene buena adherencia a las semillas. Dichas formulaciones para la preparación de semillas se conocen en la técnica. Las formulaciones para la preparación de semillas pueden contener los únicos ingredientes activos o la combinación de ingredientes activos en forma encapsulada, por ejemplo, como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta. Una formulación de mezcla de tanque típica para una aplicación de tratamiento de semillas comprende 0.25 a 80%, especialmente 1 a 75%, de los ingredientes deseados y 99.75 a 20%, especialmente 99 a 25%, de un auxiliar sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad de 0 a 40%, especialmente 0.5 a 30%, en base a la formulación de mezcla de tanque. Una formulación de pre-mezcla típica para una aplicación de tratamiento de semillas comprende 0.5 a 99,9%, especialmente 1 a 95%, de los ingredientes deseados y 99.5 a 0.1%, especialmente 99 a 5%, de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad de 0 a 50%, especialmente 0.5 a 40%, en base a la formulación de pre-mezcla.

55 En general, las formulaciones incluyen de 0.01 a 90% en peso de agente activo, de 0 a 20% de tensioactivo agrícola aceptable y 10 a 99.99% de inertes y adyuvantes de formulación sólida o líquida, consistiendo el agente activo en al menos difenoconazol tal como se describió anteriormente y opcionalmente otros agentes activos, incluyendo aquellos mencionados anteriormente y/o microbiocidas o conservantes o similares. Las formas concentradas de composiciones generalmente contienen entre aproximadamente 2 y 80%, preferiblemente entre aproximadamente 5 y 70% en peso de agente activo. Las formas de aplicación de la formulación pueden contener por ejemplo de 0.01 a 20% en peso, preferiblemente de 0.01 a 5% en peso de agente activo. Cuando los productos

comerciales se formulan preferiblemente como concentrados, el consumidor final generalmente utilizará formulaciones diluidas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. La invención no está limitada a estos ejemplos.

Los siguientes productos se utilizaron en estos ejemplos.

- 5 El disolvente aromático pesado es Solvesso 200 comercializado por ExxonMobile, Cologne, Alemania. Dodecibencenosulfonato de calcio es Nansa EVM 62/H comercializado por Huntsman Surface Sciences, Castiglione delle Stiviere, Italia. Aceite de ricino 36-etoxilado es Emulsogen EL360 comercializado por Clariant, Frankfurt, Alemania. Oleil 10-etoxilado es Genapol O-100 comercializado por Clariant, Frankfurt, Alemania. Score 250EC™ es una formulación de concentrado emulsionable que contiene 250 g/L de difenoconazol y comercializado por Syngenta, Dielsdorf, Suiza. Score 250EC™ contiene dichos isómeros de difenoconazol en la siguiente relación en peso aproximada: 2S, 4R (Ia) – 30%; 2R, 4S (Ib) – 30%; 2R, 4R (Ic) 20% y 2S, 4S (Id) – 20%.

Ejemplo 1

- 15 En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 2 L se calientan 1-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]etanona (288.3 g), (2S)-propan-1,2-diol (170.8 g) y ácido p-toluenosulfónico (3.3 g) en tolueno bajo reflujo en un separador de agua. Después de completada la reacción, el disolvente y el exceso del propanodiol se retiraron al vacío.

La mezcla bruta de los dioxolanos de ((Ib) 2R, 4S) y ((Id) 2S, 4S)-metilo se transformó luego en el producto final siguiendo los procedimientos descritos en los ejemplos 5b y 6 en el documento US 5,266,585. Después de la extracción acuosa el disolvente se evaporó al vacío. La mezcla bruta resultante de aproximadamente 3:2 de (Ib) y (Id), un aceite viscoso, se purificó de acuerdo con el ejemplo 2.

20 Ejemplo 2

Se disolvieron 100 g del producto bruto obtenido en el ejemplo 1 en 2-metoxi-2-metilpropano (100 g) y se purificaron mediante cromatografía en columna utilizando sílice como fase estacionaria y 2-metoxi-2-metilpropano como eluyente. Este método proporcionó aproximadamente 20 g de (Ib 2R,4S) (producto cis) y aproximadamente 9 g de (Id 2S,4S) (producto trans), ambos con > 98% de pureza diastereomérica.

- 25 ((Ib) 2R,4S)

1H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 1.09 (d, J= 6.1 Hz, 3 H), 3.07 (t, J= 7.5 Hz, 1 H), 3.9 (dd, J=7.5 Hz, 1 H), 4.07 (dm, J= 7.4, 6.1 Hz, 1 H), 4.75 (m, 2 H), 6.8 (dd, J= 8.7, 2.5 Hz, 1 H), 6.95 (m, 2 H), 7.0 (d, J= 2.5 Hz, 1 H), 7.31 (m, 2 H), 7.54 (d, J=8.7 Hz, 1 H), 7.91 (s, 1 H), 8.24 (s, 1 H).

((Id) 2S,4S)

- 30 1H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 1.10 (d, J= 6.1 Hz, 3 H), 3.24 (t, J= 8.2 Hz, 1 H), 3.77 (dm, J= 8.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.93 (dd, J= 6.1, 8.2 Hz, 1 H), 4.67 (m, 2 H), 6.76 (dd, J= 8.7, 2.5 Hz, 1 H), 6.92 (m, 2 H), 6.97 (d, J=2.5 Hz, 1 H), 7.26 (m, 2 H), 7.55 (d, J= 8.7 Hz, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 8.12 (s, 1 H).

Ejemplo 3

- 35 Este ejemplo muestra que el estereoisómero de difenoconazol 2R, 4S (Ib) provoca menos daño fitotóxico al trigo que los estereoisómeros 2S, 4R (Ia), 2R, 4R (Ic) y 2S, 4S (Id).

Las formulaciones de concentrado emulsionable de difenoconazol se prepararon conteniendo cada una por separado los cuatro estereoisómeros posibles. Las siguientes composiciones se cargaron por separado a recipientes agitados y se calentaron a 80°C durante 1 hora para proporcionar líquidos claros, amarillos.

Ejemplo (en partes en peso)	3A	3B	3C	3D
Difenoconazol	2S,4R (Ia)	2R,4S (Ib)	2R,4R (Ic)	2S,4S (Id)
	23.7	23.7	23.7	23.7
Dodecibencenosulfonato de calcio	4.6	4.6	4.6	4.6
Aceite de ricino 36-etoxilado	6.5	6.5	6.5	6.5
Oleil 10-etoxilado	3.7	3.7	3.7	3.7
Disolvente aromático pesado	61.3	61.3	61.3	61.3

- 40 Se sembraron semillas de trigo (variedad "Riband") en macetas de 6.5 cm de diámetro típicamente con 6 semillas por maceta. El medio de crecimiento comprendió 66.5% de tierra de turba TKS1, 30% de tierra de remolacha

azucarera y 3.5% de arena. Las semillas se cubrieron con una capa fina de tierra y las macetas se regaron. En un día de sembrado las macetas se trataron con 5 mL de una solución del regulador de crecimiento trinexapac-etilo (Moddus 250 EC<sup>TM</sup> de Syngenta) diluida 1 parte en 1000 partes de agua. Las macetas se mantuvieron en un ambiente controlado a temperatura constante de 19°C, 60% de humedad relativa y una duración de día de 14 horas hasta el tratamiento de prueba en cuyo momento las plantas tenían alrededor de 3 semanas. La densidad de la planta se redujo típicamente a 4 plantas por maceta antes de la aplicación de los tratamientos de prueba.

Las formulaciones de difenoconazol se mezclaron con agua y se agitaron de manera ultrasónica para alcanzar una emulsión homogénea. Las soluciones de pulverización se realizaron entonces con 9 partes de agua a 1 parte de isopropanol en volumen. Los tratamientos de prueba se aplicaron utilizando una rociadora de pista con una única boquilla de abanico plano a una altura de 60 cm y se calibraron para aplicar el equivalente de 200 litros por hectárea.

Los síntomas de fitotoxicidad en trigo provocados por difenoconazol incluyeron clorosis y/o necrosis. La fitotoxicidad se evaluó como daño porcentual de la planta 14 días después de la aplicación y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplo	Difenoconazol	125 g/ha	250 g/ha	500 g/ha
3A	2S,4R (Ia)	25	40	50
3B	2R,4S (Ib)	2.5	1.0	3.5
3C	2R,4R (Ic)	7.5	50	60
3D	2S,4S (Id)	5	25	55

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra que el alcance del daño fitotóxico al trigo depende de la relación entre 2R, 4S difenoconazol (Ib) y 2S, 4S difenoconazol (Id).

Se prepararon formulaciones de concentrado emulsionable de difenoconazol que contenían diferentes relaciones entre 2R, 4S difenoconazol (Ib) y 2S, 4S difenoconazol (Id). Las siguientes composiciones se cargaron por separado a recipientes agitados y se calentaron a 80°C durante 1 hora para proporcionar líquidos claros, amarillos.

Ejemplo (en partes en peso)	4A	4B	4C	4D	4E	4F
Difenoconazol 2R,4S (Ib)	9.5 (40%)	11.8 (50%)	14.2 (60%)	16.6 (70%)	19.0 (80%)	21.3 (90%)
Difenoconazol 2R,4S (Id)	14.2 (60%)	11.8 (50%)	9.5 (40%)	7.1 (30%)	4.7 (20%)	2.4 (10%)
Dodecilsulfonato de calcio	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
Aceite de ricino 36-etoxilado	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Oleil 10-etoxilado	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Disolvente aromático pesado	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3

Se sembraron las plantas de trigo de prueba y se aplicaron las formulaciones como para el Ejemplo 3. Las formulaciones experimentales que contenían 2R, 4S difenoconazol (Ib) y 2S, 4S difenoconazol (Id) se evaluaron junto con un producto comercial, Score 250EC<sup>TM</sup>, que contiene los cuatro estereoisómeros (Ia, Ib, Ic e Id). Los síntomas de fitotoxicidad en trigo provocados por difenoconazol incluyeron clorosis y/o necrosis. La fitotoxicidad se evaluó como daño porcentual de la planta 14 días después de la aplicación y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplo	100 g/ha	200 g/ha	400 g/ha
4A	0.5	8.0	20
4B	1.0	2.8	20
4C	0.0	1.0	7.5
4D	0.0	1.0	10

## ES 2 718 915 T3

4E	0.5	1.0	4.3
4F	0.0	0.0	5.5
Score 250EC™ referencia anterior	15	30	45

### Ejemplo 5

Este ejemplo muestra adicionalmente que el grado de daño fitotóxico al trigo es dependiente de la relación de 2R, 4S difenoconazol (Ib) respecto a 2S, 4S difenoconazol.

- 5 Las plantas de trigo de prueba se cultivaron y las formulaciones se aplicaron como para el Ejemplo 3. Las formulaciones experimentales que contenían 2R, 4S difenoconazol (Ib) y 2S, 4S difenoconazol (Id) se evaluaron junto con un producto comercial, Score 250EC™, que contiene los cuatro estereoisómeros (Ia, Ib, Ic e Id). Los síntomas de fitotoxicidad en el trigo provocados por el difenoconazol incluían clorosis y/o necrosis. La fitotoxicidad se evaluó como el porcentaje de daño de la planta 14 días después de la aplicación y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Ejemplo	100 g/ha	200 g/ha	400 g/ha
3B (100% Ib)	0	2	4
4F (90% Ib, 10% Id)	0	0	5
4E (80% Ib, 20% Id)	0	1	5
4C (60% Ib, 40% Id)	2	4	7
3D (100% Id)	2.5	15	40
Score 250EC™ referencia anterior	5	13.5	40

### 10 Ejemplo 6

Este ejemplo muestra que el grado de daño fitotóxico al trigo cultivado en el campo provocado por una formulación con un contenido mayor de 2R, 4S difenoconazol es reducido en comparación con un producto estándar y que el rendimiento biológico es equivalente.

- 15 La formulación de concentrado emulsionable del ejemplo 4C que contenía un 60% de 2R, 4S difenoconazol (Ib) y un 40% de 2S, 4S difenoconazol (Id) se aplicó al trigo en 11 ensayos de campo independientes en 4 países diferentes en Europa septentrional junto con un producto comercial, Score 250EC™, que contiene los cuatro estereoisómeros (Ia, Ib, Ic e Id) en las proporciones descritas anteriormente. Los productos se aplicaron dos veces, en un equivalente de 200 litros de agua por hectárea en la etapa de crecimiento BBCH 32 y 39. Se observó fitotoxicidad en 8 ensayos en 7 a 10 días después de la primera aplicación y se evaluó como % de daño foliar. Se observó infección por
- 20 *Septoria tritici* en 5 ensayos de la etapa de crecimiento 39 y se evaluó en la última hoja, la hoja número 2 y la hoja número 3 como porcentaje de infección.

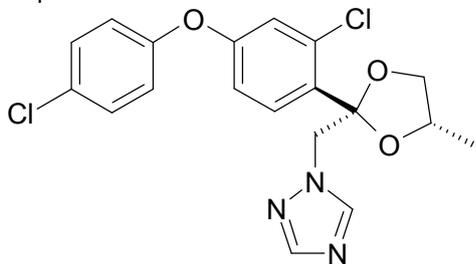
Ejemplo	4C	Score 250EC™
Fitotoxicidad con 250 g/ha (a)	8	14.5
Fitotoxicidad con 125 g/ha (a)	3	8
Control de <i>S. tritici</i> con 125 g/ha (b)	7	4

(a) % de daño foliar promedio de 8 ensayos

(b) % de infección promedio de 5 ensayos

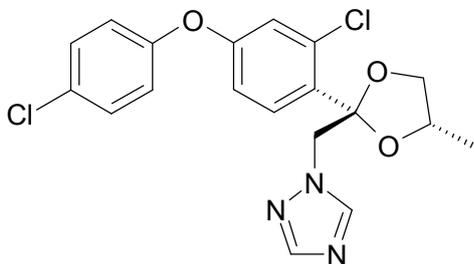
## REIVINDICACIONES

1. Un método para proteger el efecto fitotóxico de una composición fungicida que comprende difenoconazol en una planta o material de propagación vegetal, comprendiendo dicho método aplicar a dicha planta o material de propagación vegetal una composición fungicida que comprende difenoconazol caracterizado por que al menos 40% en peso de dicho difenoconazol es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib):



(Ib),

y en donde al menos 50% en peso del difenoconazol restante es el isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id):



(Id).

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la totalidad de dicho difenoconazol restante es dicho isómero 2S, 4S ilustrado como la fórmula (Id).
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde al menos un 55% en peso de dicho difenoconazol en dicha composición es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde al menos un 60% en peso de dicho difenoconazol en dicha composición es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde al menos un 65% en peso de dicho difenoconazol en dicha composición es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde al menos un 80% en peso de dicho difenoconazol en dicha composición es el isómero 2R, 4S ilustrado como la fórmula (Ib).
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicha composición comprende además uno o más componentes seleccionados del grupo compuesto por: adyuvante, portador y tensioactivo.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicha planta o material de propagación es una planta de cereal o un material de propagación de cereal.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicha planta o material de propagación es trigo o cebada.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, donde dicha planta o material de propagación es trigo.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, donde dicha planta o material de propagación es cebada.