

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 351**

51 Int. Cl.:

A01N 37/52 (2006.01)
A01P 7/02 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/78 (2006.01)
A01N 43/86 (2006.01)
A01N 41/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2015 PCT/EP2015/056941**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150348**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2015 E 15712925 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3125691**

54 Título: **Uso de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con N-arilamidina para combatir ácaros tetraníquidos mediante riego, aplicación por goteo, aplicación por inmersión o inyección en el suelo**

30 Prioridad:

04.04.2014 EP 14163528

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALIG, BERND;
CEREZO-GALVEZ, SILVIA;
FISCHER, REINER;
KÖHLER, ADELINE;
HAHN, JULIA JOHANNA;
LÖSEL, PETER y
MALSAM, OLGA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 720 351 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

Uso de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina para combatir ácaros tetraníquidos mediante riego, aplicación por goteo, aplicación por inmersión o inyección en el suelo

5 La presente invención se refiere al uso de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina para combatir ácaros tetraníquidos mediante riego en el suelo, aplicación por goteo en el suelo, inmersión del sistema radical o bulbos o inyección en el suelo.

10 El efecto insecticida y acaricida de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina tras la aplicación por rociado se conoce del documento WO 2007/131680 y WO 2013/092350. Asimismo, en el documento WO 2011/006605 se describen formas de aplicación en el suelo de compuestos de feniltriazol con actividad sistémica. Se ha encontrado sorprendentemente que los derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina también son muy apropiados para combatir parásitos animales, en particular ácaros tetraníquidos mediante riego en el suelo (conocido por los especialistas como "drenching"), la aplicación por goteo en el suelo (conocido por los especialistas como "drip application"), tras la inmersión de las raíces, los tubérculos o los bulbos (conocido por los especialistas como "dip application"), por medio de sistemas de hidroponía o inyección en el suelo (conocido por los especialistas como "soil injection").

15 La presente invención por lo tanto se refiere al uso de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina para combatir ácaros tetraníquidos mediante el riego en el suelo, mediante aplicación por goteo en el suelo, en particular en sistemas de regado, como aplicación mediante inmersión de raíces, tubérculos o bulbos, o mediante la inyección en el suelo. Debido a su muy acción sistémica tales compuestos son adecuados para estas formas de aplicación. Además la presente invención se refiere a estas formas de aplicación sobre sustratos naturales (suelo de tierra) o sustratos artificiales (p. ej., lana de piedra, lana de vidrio, arena de cuarzo, sílice, barro esponjado, vermiculita) al aire libre o en sistemas cerrados (p. ej., en invernaderos o cubierto con láminas) o en cultivos anuales (p. ej., hortalizas, especias, plantas ornamentales) o cultivos de varios años (p. ej., árboles cítricos, fruta, cultivos tropicales, especias, nueces, vid, coníferas y plantas ornamentales).

20 Los cultivos que se desean proteger descritos solo en general, a continuación se diferencian y especifican en mayor detalle. Así respecto de la aplicación a hortalizas, se consideran hortalizas p. ej., hortalizas de frutos e inflorescencias, por ejemplo pimientos, guindillas, tomates, berenjenas, pepinos, calabazas, calabacines, habas, judías de rama, judías mata, guisantes, alcachofas, maíz; pero también hortalizas de hoja, por ejemplo lechuga, achicoria, endivias, berro, rúcola, canónigo, lechuga iceberg, puerro, espinaca, acelga;

30 ulteriormente hortalizas de tubérculos, raíces y talles, por ejemplo apio, remolacha, zanahoria, rabanito, rábano picante, salsifí negro, espárragos, rábanos, palmitos, brotes de bambú, además hortalizas de bulbos, por ejemplo cebollas, puerro, hinojo, ajo;

35 a más de esto coles, como coliflor, brócoli, colirrábano, lombarda, repollo, col crespita, col rizada, coles de Bruselas, col de china.

Respecto de la aplicación se entiende por cultivos de varios años los cítricos, como por ejemplo naranjas, pomelos, mandarinas, limones, limas, naranjas amargas, kumquats, satsumas;

40 pero también frutos de pepita como por ejemplo manzanas, peras y membrillos y frutos de hueso, como por ejemplo melocotones, nectarinas, cerezas, ciruelas, ciruelas europeas, albaricoques, almendras, pistachos, aceitunas; posteriormente vid, lúpulo, té y cultivos tropicales, como por ejemplo mangos, papayas, higos, ananás, dátiles, plátanos, frutos de Durián, caquis, cocos, cacao, café, aguacates, lichis, maracuyás, guayabas, además almendras y nueces como por ejemplo avellanas, nueces, castañas de Cajú, nueces de Pará, nueces pecán, ancos, castañas, nueces americanas, nueces de Macadamia, cacahuetes,

45 más allá de ello también frutos de bayas como por ejemplo grosellas, grosellas espinosas, frambuesas, zarzamoras, arándanos rojos, fresas, arándanos azules, kiwis, arándanos agrios.

Respecto de la aplicación se entiende por plantas ornamentales, plantas anuales y perennes, p. ej., flores de corte como por ejemplo rosas, claveles, gerberas, lirios, margaritas, crisantemos, tulipanes, narcisos, anémonas, amapola, amarilis, dalias, azaleas, malvas,

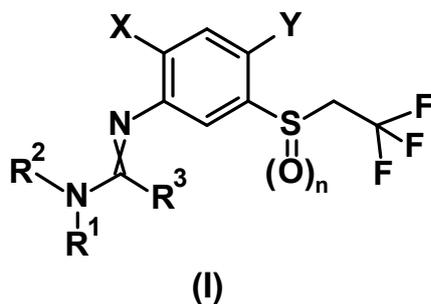
50 pero también p. ej., plantas de bancal, de macetas y de matas, como por ejemplo rosas, tagetes, pensamientos, geranios, fucsias, hibisco, crisantemos, alegrías del hogar, violetas de los Alpes, violetas africanas, girasoles, begonias, a más de esto p. ej., arbustos y coníferas como por ejemplo ficus, rododendro, picea, abeto, pino, tejo, enebro, pino piñonero, adelfa.

Respecto de la aplicación se entiende por especias, plantas anuales y perennes como por ejemplo anís, chile, pimienta, vainilla, mejorana, tomillo, clavos de olor, bayas de enebro, canela, estragón, coriandro, azafrán, jengibre.

55

Otras aplicaciones resultan de los cultivos de grandes superficies como algodón, maíz y soja.

En los derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina se trata de compuestos de la fórmula (I)



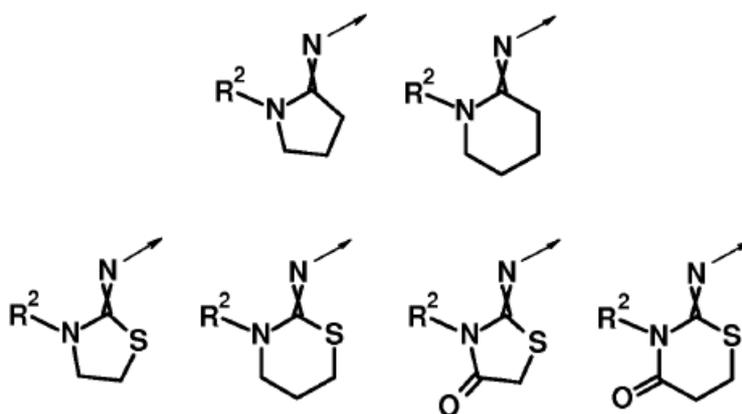
en los que (conformación 3-4)

n representa el número 1,

5 X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,

R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



indicando la flecha al resto de la molécula

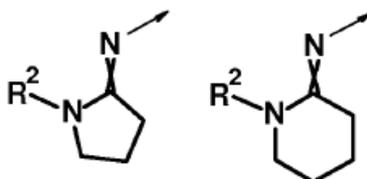
10 En otra conformación (conformación 3-5) los sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I), se definen de la siguiente manera, en la que

n representa el número 1,

X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,

15 R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



indicando la flecha al resto de la molécula.

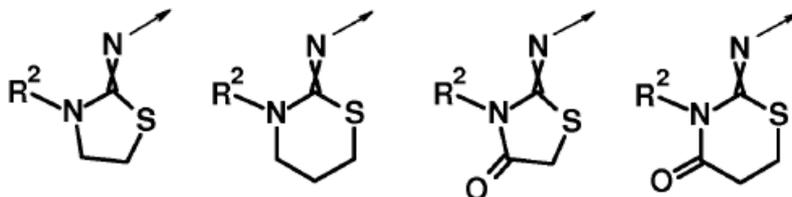
20 En otra conformación (conformación 3-6) los sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I), se definen de la siguiente manera, en la que

n representa el número 1,

X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,

R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



5

indicando la flecha al resto de la molécula.

Sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se explican a continuación,

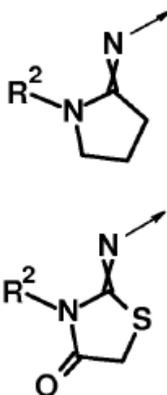
en la que (conformación 4-1)

10 n representa el número 1,

X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, Br/Cl, Cl/Br o F/metilo,

R² representa hidrógeno, metilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



15 indicando la flecha al resto de la molécula.

En otra conformación (conformación 4-2) sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se definen de la siguiente manera,

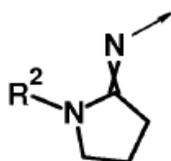
en la que

20 n representa el número 1,

X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, Br/Cl, Cl/Br o F/metilo,

R² representa hidrógeno, metilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representa el siguiente grupo



indicando la flecha al resto de la molécula.

25 En otra conformación (conformación 4-3) sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se definen de la siguiente manera,

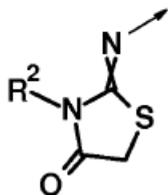
en la que

30 n representa el número 1,

X representa flúor,

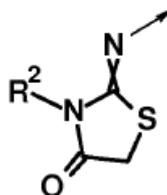
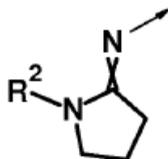
Y representa metilo,

R² representa (2,2,2)trifluoroetilo, y
R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, presenta el siguiente grupo



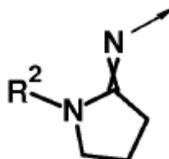
indicando la flecha al resto de la molécula.

- 5 En otra conformación (conformación 4-4) sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se definen de la siguiente manera, en la que
n representa el número 1,
X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, Br/Cl, Cl/Br, F/metilo o H/trifluorometilo,
10 R² representa hidrógeno, metilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y
R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



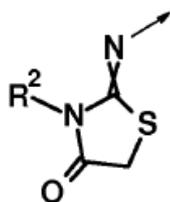
indicando la flecha al resto de la molécula.

- 15 En otra conformación (conformación 4-5) sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se definen de la siguiente manera, en la que
n representa el número 1,
X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, Br/Cl, Cl/Br, F/metilo o H/trifluorometilo,
20 R² representa hidrógeno, metilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y
R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, presenta el siguiente grupo



indicando la flecha al resto de la molécula.

- 25 En otra conformación (conformación 4-6) sustituyentes o bien intervalos muy especialmente preferentes de los restos indicados en los compuestos de la fórmula (I) se definen de la siguiente manera, en la que
n representa el número 1,
X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: F/metilo o H/trifluorometilo,
R² representa (2,2,2)trifluoroetilo, y
R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, presenta el siguiente grupo



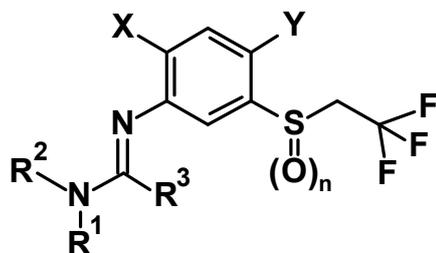
indicando la flecha al resto de la molécula.

Las definiciones o ilustraciones de los restos dadas anteriormente en términos generales o dentro de las áreas de preferencia se pueden combinar entre sí según se desee, es decir incluyendo combinaciones entre los respectivos intervalos preferidos.

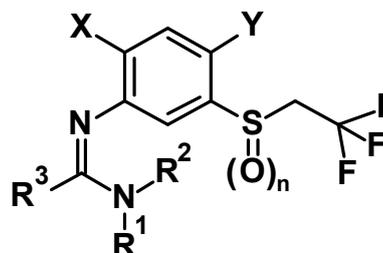
Se da particular preferencia de acuerdo con la invención a los compuestos de fórmula (I) en los cuales está presente una combinación de las definiciones mencionadas anteriormente como preferidas particularmente, representando cada una de las conformaciones descritas anteriormente como preferentes en particular una combinación individual, en particular una combinación como se ha descrito en la conformación 3-5 o en la conformación 3-6.

Se da preferencia muy particular de acuerdo con la invención a los compuestos de fórmula (I) en los cuales está presente una combinación de las definiciones mencionadas anteriormente como muy particularmente preferidas, representando cada una de las conformaciones descritas anteriormente como preferentes muy en particular una combinación individual, en particular una combinación como se ha descrito en la conformación 4-1 o en la conformación 4-2 o en la conformación 4-3 o en la conformación 4-4 o en la conformación 4-5 o en la conformación 4-6. Los compuestos de la fórmula (I), dependiendo del tipo de sustituyentes pueden estar presentes en forma isomérica como isómeros geométricos y/u ópticos. Al respecto pueden estar presentes en forma pura como también en mezclas de diferentes formas isoméricas posibles, en particular de estereoisómeros, como isómeros E y Z, treo- y eritro- así como isómeros ópticos, como isómeros R y S o atropisómeros, dado en caso también en forma de tautómeros. Se reivindican en el marco de los usos de acuerdo con la invención tanto los isómeros E y Z, como también los treo- y eritro- y también los isómeros ópticos, mezclas cualesquiera de estos isómeros, así como también las posibles formas tautómeras.

En otras realizaciones preferentes la invención se refiere al uso de compuestos de la fórmula (I), que están disponibles como isómeros E o Z. De ello resulta el uso de acuerdo con la invención de compuestos de la fórmula (I-Z) o bien (I-E).



(I-Z)



(I-E)

En los compuestos de la fórmula (I) definidos por las estructuras (I-Z) y (I-E) los restos o elementos estructurales R^1 , R^2 , R^3 , n , Y y X tienen los significados indicados precedentemente.

Se prefieren especialmente dentro de los compuestos de la fórmula (I) definidos por las estructuras (I-Z) y (I-E) aquellos compuestos en los que existe una combinación de los significados indicados anteriormente como especialmente preferentes, representando cada una de las conformaciones descritas anteriormente como especialmente preferentes una combinación individual, en particular una combinación como se ha descrito en la conformación 3-5 o en la conformación 3-6.

Se prefieren muy especialmente dentro de los compuestos de la fórmula (I) definidos por las estructuras (I-Z) y (I-E) aquellos compuestos en los que existe una combinación de los significados indicados anteriormente como muy especialmente preferentes, representando cada una de las conformaciones descritas anteriormente como preferentes una combinación individual, en particular una combinación como se ha descrito en la conformación 4-1 o en la conformación 4-2 o en la conformación 4-3 o en la conformación 4-4 o en la conformación 4-5 o en la conformación 4-6.

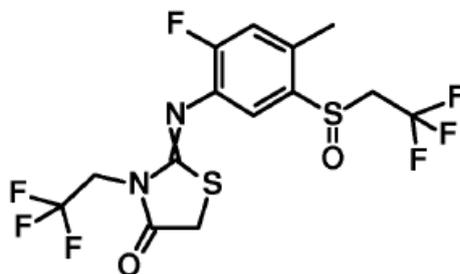
En otras realizaciones preferentes la invención se refiere al uso de compuestos de la fórmula (I) que están disponibles como isómeros ópticos, en particular de compuestos de la fórmula (I), que están presentes como enantiómeros R o S respecto del átomo de azufre quiral. Preferentemente estas formas estereoisoméricas,

ópticamente activas de los compuestos de la fórmula (I) y sus sales se usan de acuerdo con la invención.

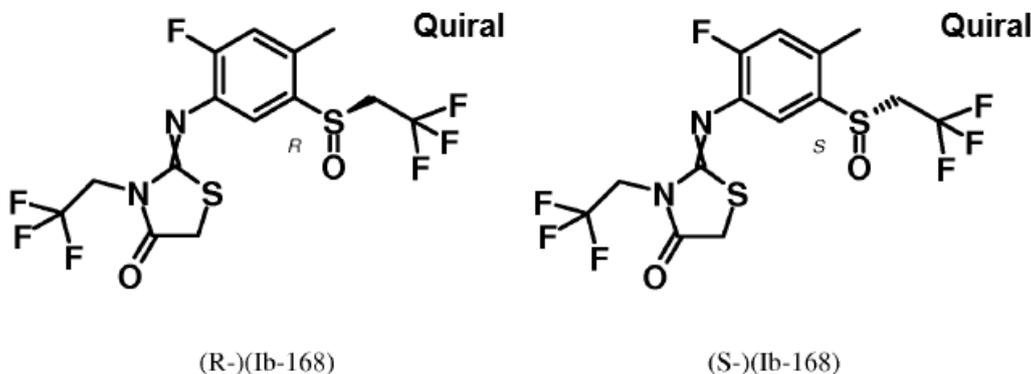
Una conformación individual del uso de acuerdo con la invención por lo tanto está dirigida a la presencia del enantiómero R respecto del átomo de azufre quiral o bien a una mezcla que mayormente comprende el enantiómero R, siendo preferentemente la relación del enantiómero R respecto de S sea al menos 60:40 y más preferentemente al menos 70:30, 75:25, 80:20, 85:15 y 90:10.

Otra conformación individual del uso de acuerdo con la invención por lo tanto está dirigida a la presencia del enantiómero S respecto del átomo de azufre quiral o bien a una mezcla que mayormente comprende el S-enantiómero, siendo preferentemente la relación del enantiómero S respecto de R sea al menos 60:40 y más preferentemente al menos 70:30, 75:25, 80:20, 85:15 y 90:10.

Otros enantiómeros preferidos muy en particular son los enantiómeros indicados a continuación del compuesto Ib-168, en particular su enantiómero R.



(Ib-168)



(R-)(Ib-168)

(S-)(Ib-168)

Los compuestos de la fórmula (I) a usarse de acuerdo con la invención pueden eventualmente presentarse disponibles en diferentes formas polimorfas o como mezclas de diferentes formas polimorfas. Tanto los polimorfos puros así como las mezclas polimórficas son objeto de la invención y pueden usarse de acuerdo con la invención.

Los compuestos de la fórmula (I) además también comprenden todos los rotámeros y mezclas posibles.

El uso de acuerdo con la invención de los compuestos de la fórmula (I) se realiza contra una amplia gama de ácaros tetraníquidos existen en la agricultura, la horticultura, en bosques y en jardines y elementos de ocio, contra especies de sensibilidad normal y especies resistentes así como contra todos o algunos estadios de desarrollo. Forman parte de estos parásitos:

Parásitos de la cepa de los artrópodos, en particular de la clase de los arácnidos p. ej., Acarus spp., p. ej., Acarus siro, Aceria kuko, Aceria sheldoni, Aculops spp., Aculus spp., p. ej., Aculus fockeui, Aculus schlehtendali, Amblyomma spp., Amphitetranychus viennensis, Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., p. ej., Brevipalpus phoenicis, Bryobia graminum, Bryobia praetiosa, Centruroides spp., Choriptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides pteronyssinus, Dermatophagoides farinae, Dermacentor spp., Eotetranychus spp., p. ej., Eotetranychus hicoriae, Epitimerus pyri, Eutetranychus spp., p. ej., Eutetranychus banksi, Eriophyes spp., p. ej., Eriophyes pyri, Glycyphagus domesticus, Halotydeus destructor, Hemitarsonemus spp., p. ej., Hemitarsonemus latus (=Polyphagotarsonemus latus), Hyalomma spp., Ixodes spp., Latrodectus spp., Loxosceles spp., Neutrombicula autumnalis, Nuphessa spp., Oligonychus spp., p. ej., Oligonychus coniferarum, Oligonychus ilicis, Oligonychus indicus, Oligonychus mangiferus, Oligonychus pratensis, Oligonychus punicae, Oligonychus yothersi, Ornithodoros

spp., Ornithonyssus spp., Panonychus spp., p. ej., Panonychus citri (=Metatetranychus citri), Panonychus ulmi (=Metatetranychus ulmi), Phillocoptruta oleivora, Platytetranychus multidigituli, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Scorpio maurus, Steneotarsonemus spp., Steneotarsonemus spinki, Tarsonemus spp., p. ej., Tarsonemus confusus, Tarsonemus pallidus, Tetranychus spp., p. ej., Tetranychus canadensis, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus turkestanii, Tetranychus urticae, Trombicula alfreddugesi, Vaejovis spp., Vasates lycopersici;

Formulaciones

Los compuestos de la fórmula (I) en el marco de formulaciones y formas de uso preparadas de estas pueden usarse como agentes plaguicidas, por ejemplo, licores para empapado y rociado, que comprenden al menos un compuesto de la fórmula (I). Dado el caso, las formas de uso comprenden más agentes plaguicidas y/o adyuvantes que mejoran la acción, tales como agentes de penetración, por ej., aceites vegetales, por ejemplo aceite de colza, aceite de girasol, aceites minerales, por ejemplo aceites de parafina, ésteres de alquilo de ácidos grasos vegetales, por ejemplo metil éster de aceite de colza, o metil éster de aceite de soja, o alcoxilatos de alcohol y/o dispersantes, por ejemplo alquilsiloxanos y/o sales, por ejemplo sales de amonio o fosfonio orgánicas o inorgánicas, por ejemplo sulfato de amonio o hidrógeno fosfato de diamonio y/o promotores de retención, por ejemplo sulfosuccinato de dioctilo o polímeros de hidroxipropilo guar y/o humectantes, por ejemplo glicerina y/o fertilizantes, como por ejemplo fertilizantes que contienen amonio, potasio, o fósforo.

Las formulaciones habituales son, por ejemplo, líquidos hidrosolubles (LH), concentrados de emulsión (CE), emulsiones en agua (EA), concentrados de suspensión (SC, SE, FS, OD), gránulos dispersables en agua (GA), gránulos (GR) y concentrados en cápsulas (CC); estos y otros posibles tipos de formulación se describen, por ejemplo, en Crop Life International y en las Especificaciones de Plaguicidas, Manual sobre el desarrollo y uso de las especificaciones FAO y WHO para plaguicidas, los Documentos sobre Protección y Producción de Plantas FAO – 173, preparados por la Junta FAO/WHO sobre Especificaciones de Plaguicidas, 2004, ISBN: 9251048576. Las formulaciones opcionalmente comprenden, como también uno o más ingredientes activos de la invención, más ingredientes agroquímicos activos.

Estas son preferentemente formulaciones o formas de uso que comprenden sustancias auxiliares, por ejemplo, disolventes, diluyentes, promotores de la espontaneidad, vehículos, emulsionantes, dispersantes, anticongelantes, biocidas, espesantes y/u otros auxiliares, por ejemplo adyuvantes. Un adyuvante en este contexto es un componente que intensifica el efecto biológico de la formulación, sin el componente mismo que tiene un efecto biológico. Ejemplos de adyuvantes son los agentes que promueven la retención, dispersión, unión a la superficie de la hoja o penetración.

Estas formulaciones se preparan de una manera conocida, por ejemplo, mezclando los ingredientes activos con auxiliares, por ejemplo extendedores, disolventes y/o vehículos sólidos y/u otros auxiliares, por ejemplo tensioactivos. Las formulaciones se producen o bien en las plantas adecuadas para la producción o bien antes o durante la aplicación.

Los auxiliares que se usan pueden ser sustancias adecuadas para impartir propiedades especiales, tales como ciertas propiedades físicas, técnicas y/o biológicas, al compuesto de la fórmula (I) o a las formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones. Los diluyentes adecuados son, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), los alcoholes y polioles (los cuales, de ser apropiado), además pueden ser sustituidos, eterificados y/o esterificados), las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluyendo grasas y aceites) y (poli)éteres, las aminas sustituidas y no sustituidas, amidas, lactamos (tales como N-alquilpirrolidonas) y lactosas, las sulfonas y los sulfóxidos (tal como dimetilsulfóxido).

Si el diluyente usado es el agua, además es posible por ejemplo, usar disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Los disolventes líquidos adecuados son esencialmente: aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, aromáticos clorados, o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como butanol o glicol, y sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metilo etilo cetona, metilo isobutilo cetona o ciclohexanona, solventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

En principio, es posible usar todos los disolventes adecuados. Ejemplos de disolventes adecuados son hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos, tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, parafinas, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol o glicol, y sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metilo etilo cetona, metilo isobutilo cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilsulfóxido, así como agua.

En principio, es posible usar todos los vehículos adecuados. Los vehículos útiles incluyen especialmente: por ejemplo sales de amonio y minerales de la tierra naturales, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita,

5 montmorillonita o tierra de diatomea, y minerales sintéticos de la tierra, tales como sílice finamente dividido, alúmina y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras y/o fertilizantes sólidos. Las mezclas de estos vehículos se pueden usar de igual modo. Los vehículos útiles para gránulos incluyen: por ejemplo rocas molidas y naturales fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, y además gránulos sintéticos de metales inorgánicos y orgánicos y además gránulos de material orgánico, tales como el aserrín, papel, las cáscaras de coco, mazorcas de maíz y los tallos de tabaco.

10 Además se pueden usar los diluyentes gaseosos licuados o disolventes. Los vehículos o diluyentes particularmente adecuados son aquéllos que son gaseosos a temperatura ambiente y a presión atmosférica, por ejemplo gases propulsores en aerosol, tales como los halohidrocarburos, y además butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

15 Ejemplos de emulsionantes y/o espumantes, dispersantes o humectantes con propiedades iónicas o no iónicas, o mezclas de estos tensioactivos, son sales de ácido poliacrílico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, con fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínico, derivados taurinos (preferentemente alquil tauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes polietoxilados o fenoles, ésteres de ácido graso de polioles, y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo alquilarilo poliglicol éteres, alquilo sulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, hidrolizados de proteínas, licores residuales de lignosulfito y metilcelulosa. La presencia de un tensioactivo es ventajosa cuando uno de los ingredientes activos y/o uno de los vehículos inertes es insoluble en agua y cuando la aplicación se efectúa en el agua.

20 Otros sustancias auxiliares que pueden estar presentes en las formulaciones y las formas de uso que derivan de los mismos incluyen tintes tales como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes estoicos, y colorantes de ftalocianina metálica, y nutrientes y oligonutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

25 Los componentes adicionales pueden ser estabilizantes, tales como estabilizantes fríos, conservantes, antioxidantes, estabilizantes livianos, u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física. También pueden estar contenidos espumantes o antiespumantes.

30 También pueden estar presentes agentes de pegajosidad, tales como carboximetilcelulosa y los polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o redes cristalinas, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo, u otros fosfolípidos naturales, tales como las cefalinas, y lecitinas y los fosfolípidos sintéticos, como auxiliares adicionales en las formulaciones y las formas de uso que derivan de las mismas. Otros auxiliares pueden ser aceites minerales y vegetales.

35 Dado el caso, las formulaciones y las formas de uso que derivan de las mismas también pueden comprender otros auxiliares. Ejemplos de estos aditivos incluyen fragancias, coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, promotores de retención, estabilizantes, secuestrantes, agentes formadores de complejos, humectantes, dispersantes. En general, los compuestos de la fórmula (I) se pueden combinar con cualquier aditivo sólido o líquido habitualmente usado para fines de formulación.

40 Los promotores de retención útiles incluyen todas aquellas sustancias que reducen la tensión superficial dinámica, por ejemplo sulfosuccinato de dioctilo, o aumentan la viscoelasticidad, por ejemplo polímeros de hidroxipropilguar.

45 Los agentes de penetración útiles en el presente contexto son todas aquellas sustancias que se usan normalmente para mejorar la penetración de los ingredientes agroquímicos activos en plantas. Los agentes de penetración se definen en este contexto por su capacidad para penetrar desde el licor de aplicación (generalmente acuoso) y/o desde el recubrimiento de pulverización dentro de la cutícula de la planta y de este modo incrementar la movilidad de los ingredientes activos en la cutícula. El procedimiento que se describe en la literatura (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) se puede usar para determinar esta propiedad. Ejemplos incluyen alcoxilatos de alcohol tal como etoxilato graso de coco (10) o isotridecilo etoxilato (12), ésteres de ácido graso, por ejemplo metilo éster de aceite de colza o metilo éster de aceite de soja, alcoxilatos de amina grasa, por ejemplo etoxilato de amina de sebo (15), o sales de amonio y/o fosfonio, por ejemplo sulfato de amonio o hidrógeno fosfato de diamonio.

50 Las formulaciones contienen preferentemente entre 0,00000001 % y 98 % en peso del ingrediente activo o más preferentemente entre 0,01 % y 95 % en peso del ingrediente activo, más preferentemente entre 0,5 % y 90 % en peso del ingrediente activo, basado en el peso de la formulación.

55 El contenido del compuesto de la fórmula (I) en las formas de uso preparadas a partir de las formulaciones puede variar dentro de amplios intervalos. La concentración del compuesto de la fórmula (I) en las formas de uso puede estar normalmente entre 0,00000001 % y 95 % en peso del ingrediente activo, preferentemente entre 0,00001 % y 1 % en peso, basado en el peso de la forma de uso. La aplicación se realiza de la manera habitual apropiada para las formas de uso.

Plantas y partes de plantas

De acuerdo con la invención, pueden tratarse todas las plantas que son adecuadas para las formas de aplicación previstas. Se entiende aquí como plantas todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas silvestres tanto deseadas como indeseadas o plantas de cultivo (incluyendo, por supuesto, plantas de cultivo de origen natural), por ejemplo cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, caña de azúcar, tomates, guisantes y otros tipos hortalizas, algodón, tabaco, colza y además plantas con frutos (con los frutos de manzanas, peras, frutas cítricas y uvas). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse por medio de métodos de reproducción y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o las combinaciones de estos procedimientos, incluyendo plantas transgénicas e incluyendo variedades de plantas protegibles o no alcanzadas por las reglamentaciones sobre variedades protegibles.

Como ya se mencionó antes, todas las plantas pueden tratarse de acuerdo con la invención. En una forma preferida de realización se tratan especies y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante métodos biológicos de cultivo convencionales, como hibridación o fusión de protoplastos. En otra realización preferida se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que fueron obtenidas mediante métodos de ingeniería genética, en su caso en combinación con métodos convencionales (Genetically Modified Organisms). Con particular preferencia de acuerdo con la invención se tratan plantas de las correspondientes variedades de plantas usuales o en aplicación. Por variedades de plantas se entiende las plantas con nuevas características ("rasgos") que se han obtenido por cultivo en la forma convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas recombinantes de ADN. Éstas pueden ser variedades, razas, biotipos y genotipos y secuenciación de genes.

Plantas transgénicas, tratamiento de semillas y eventos de integración

Las plantas transgénicas o bien las especies de plantas (las que se obtienen por ingeniería genética) que se tratarán preferentemente de acuerdo con la presente invención, incluyen todas las plantas que obtuvieron material genético por medio de la ingeniería genética, que les confiere propiedades ("rasgos") ventajosas particularmente útiles a estas plantas. Son ejemplos de estas propiedades un mejor desarrollo de la planta, tolerancia aumentada a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada a la sequía o al agua o al contenido salobre del suelo, rendimiento aumentado de la floración, cosechas más fáciles, maduración acelerada, rendimientos más altos, mejor calidad y/o un valor nutricional más alto de los productos cosechados, mayor duración en el almacenamiento y/o procesamientos de los productos cosechados. Otros ejemplos que pueden destacar estas propiedades en particular son una defensa mejorada de las plantas contra las plagas animales y microbianas, como ser contra insectos, arácnidos, nematodos, ácaros, caracoles, causada p. ej., por toxinas formadas en las plantas, en particular las que se forman en las plantas por el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por los genes CryIA (a), CryIA (b), CryIA (c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones), además una defensa mejorada de las plantas contra los hongos, bacterias y virus fitopatógenos causada por ejemplo, por resistencia adquirida sistémica (RAS), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes y además genes de resistencia y proteínas y toxinas, así como también una mayor tolerancia de las plantas a ciertos principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ej., el gen "PAT"). Los genes que proveen en cada caso las propiedades ("rasgos") deseados, también pueden encontrarse combinados entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de plantas transgénicas han de mencionarse las plantas de cultivo más importantes, como ser cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, caña de azúcar, tomates, guisantes y otros tipos hortalizas, algodón, tabaco, colza y además plantas con frutos (con los frutos de manzanas, peras, frutas cítricas y uvas), siendo de especial importancia maíz, soja, trigo, arroz, patata, algodón, caña de azúcar, tabaco y colza. Las propiedades ("rasgos") que se resaltan en particular son la mayor capacidad de defensa de las plantas contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles.

Protección de plantas – Tipos de tratamiento

En el caso de compuestos sistémicamente activos, los compuestos de la fórmula (I) ingresan a las plantas a través del sistema radicular. El tratamiento de las plantas en ese caso se realiza mediante la acción de los compuestos de la fórmula (I) en el hábitat de la planta. Esto puede realizarse por empapado o mezclado en el suelo o el fertilizante líquido, es decir, el sitio de la planta (por ej., en el suelo o sistemas hidropónicos) se embebe con una forma líquida de los compuestos de la fórmula (I), o mediante la aplicación al suelo, es decir compuestos de la fórmula (I) se introducen en forma sólida (por ejemplo en forma de gránulos) en el sitio de las plantas. En el caso de cultivos de arroz con cáscara, esto además puede realizarse midiendo compuestos de la fórmula (I) en una forma de aplicación sólida (p. ej., como gránulos) dentro de un arrozal inundado.

Ejemplos de aplicación

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla de modo alguno.

55 Tetranychus urticae – ensayo de regado, resistente a OP (TETRUR)

Disolvente:	7 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante:	2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la elaboración de un preparado conveniente de principio activo se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se completa el concentrado con agua a la concentración deseada, debiendo también considerarse el volumen de suela que es regado. Debe tenerse en cuenta que en la tierra no se exceda una concentración de 40 ppm de emulsionante. Para la preparación de otras concentraciones de ensayo se diluye con agua que contiene emulsionante.

Se rocían plantas de alubias (*Phaseolus vulgaris*), muy afectadas por ácaros comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estadios con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

10 Al cabo del tiempo deseado se determina el efecto en %. Aquí 100 % significa que fueron exterminados todos los ácaros; 0 % significa que ningún ácaro fue exterminado. Los resultados se indicaron en la Tabla 1 ("TETRUR REGADO").

A los efectos de la comparación también se realizó un ensayo de rociado tal como se describe a continuación.

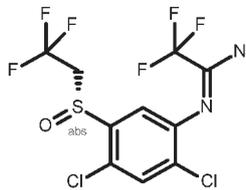
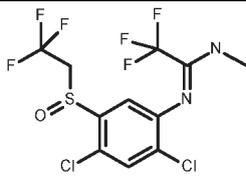
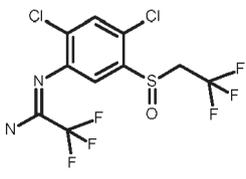
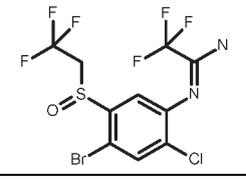
Tetranychus urticae – ensayo de rociado, resistente a OP (TETRUR)

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: alquilarilpoliglicoléter

15 Para la elaboración de un preparado conveniente de principio activo se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y se completa con agua que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm, hasta alcanzar la concentración deseada. Para la preparación de otras concentraciones de ensayo se diluye con agua que contiene emulsionante. Se adicionan en cada caso sales de amonio y adyuvantes de penetración (metiléster de aceite de colza) en una concentración de 1000 ppm a la solución del preparado.

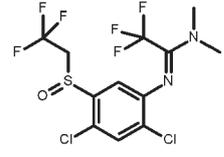
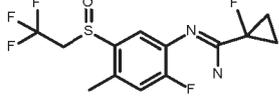
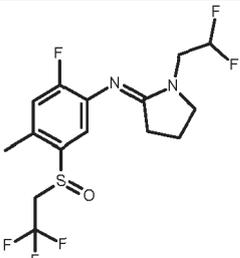
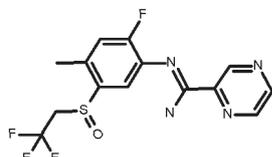
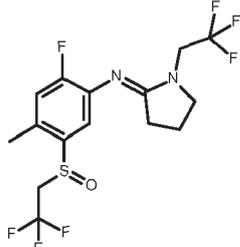
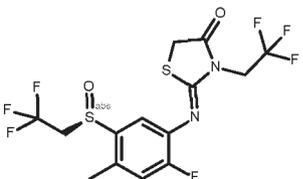
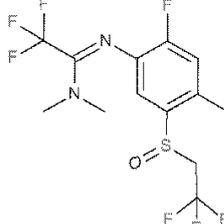
20 Se rocían plantas de alubias (*Phaseolus vulgaris*), muy afectadas por ácaros comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estadios con un preparado de principio activo de la concentración deseada. Al cabo del tiempo deseado se determina el efecto en %. Aquí 100 % significa que fueron exterminados todos los ácaros; 0 % significa que ningún ácaro fue exterminado. Los resultados se indicaron en la Tabla 1 (TETRUR ROCIADO).

Tabla 1:

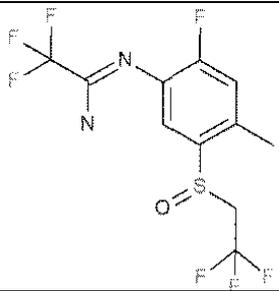
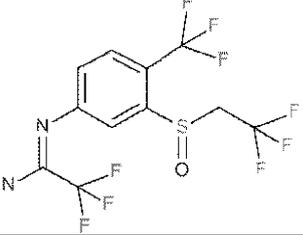
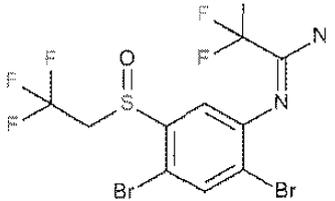
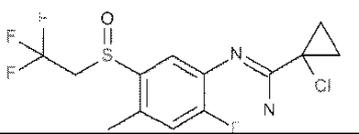
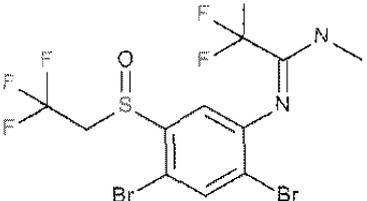
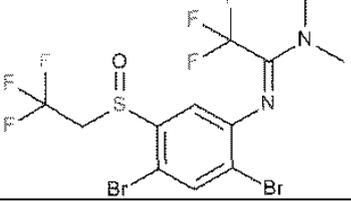
Compuesto	Estructura	Ensayo	Concentración en ppm	% efecto tras 14 d
Ib-17		TETRUR REGADO	0,8 0,16	100 98
		TETRUR ROCIADO	0,8 0,16	98 0
Ib-21		TETRUR REGADO	0,8 0,16	95 80
		TETRUR ROCIADO	0,8 0,16	90 0
Ib-14		TETRUR REGADO	0,16	80
		TETRUR ROCIADO	0,16	0
Ib-68		TETRUR REGADO	0,8 0,16	100 98
		TETRUR ROCIADO	0,8 0,16	80 0

25

(continuación)

Compuesto	Estructura	Ensayo	Concentración en ppm	% efecto tras 14 d
Ib-57		TETRUR REGADO	0,16	90
		TETRUR ROCIADO	0,16	0
Ib-26		TETRUR REGADO	0,8	95
		TETRUR ROCIADO	0,8	0
Ib-19		TETRUR REGADO	0,8	98
		TETRUR ROCIADO	0,16	0
Ib-33		TETRUR REGADO	0,8	95
		TETRUR ROCIADO	0,16	60
Ib-62		TETRUR REGADO	4	90
		TETRUR ROCIADO	0,8	90
Ib-115		TETRUR REGADO	4	90
		TETRUR ROCIADO	0,8	90
Ib-168	Quiral 	TETRUR REGADO	0,8	95
		TETRUR ROCIADO	0,16	50
Ib-01		TETRUR REGADO	4	100
		TETRUR ROCIADO	0,8	100
		TETRUR ROCIADO	4	98
			0,8	0

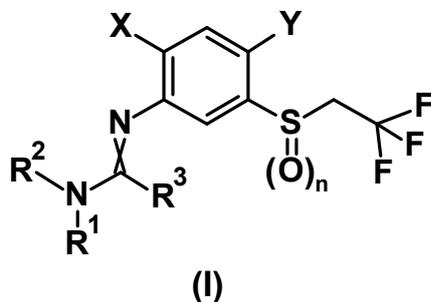
(continuación)

Compuesto	Estructura	Ensayo	Concentración en ppm	% efecto tras 14 d
Ib-11		TETRUR REGADO	4 0,8	100 100
		TETRUR ROCIADO	4 0,8	95 50
Ib-16		TETRUR REGADO	0,8 0,16	100 99
		TETRUR ROCIADO	0,8 16	40 0
Ib-18		TETRUR REGADO	0,8 0,16	99 99
		TETRUR ROCIADO	0,8 16	50 0
Ib-22		TETRUR REGADO	4 0,8	90 90
		TETRUR ROCIADO	4 0,8	30 0
Ib-24		TETRUR REGADO	0,8	100
		TETRUR ROCIADO	0,8	30
Ib-25		TETRUR REGADO	0,8	99
		TETRUR ROCIADO	0,8	50

De una comparación de los resultados tras la aplicación de rociado o bien regado resulta que los compuestos de la fórmula (I) muestran una mejor efectividad tras la aplicación de regado que tras la aplicación de rociado.

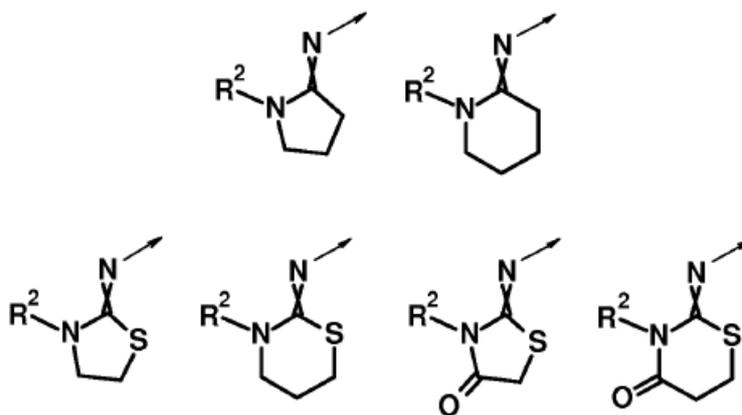
REIVINDICACIONES

1. Uso de derivados de trifluoroetilsulfóxido sustituidos con *N*-arilamidina de la fórmula (I)



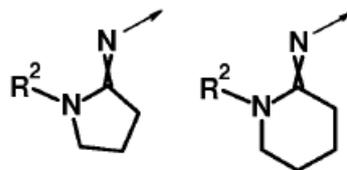
en donde

- 5 n representa el número 0 o 1,
 X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,
 R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y
 R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



- 10 indicando la flecha al resto de la molécula,
 para combatir ácaros tetraníquidos, mediante el riego en el suelo, mediante aplicación por goteo en el suelo, mediante inmersión del sistema radical, tubérculos o bulbos, mediante la inyección en el suelo.

- 15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**
 n representa el número 0 o 1,
 X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,
 R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y
 R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



- 20 indicando la flecha al resto de la molécula.

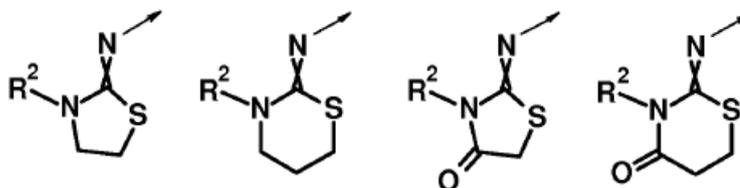
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**

n representa el número 1,

X e Y representan las siguientes combinaciones X/Y: Cl/Cl, F/Cl, Br/Br, Br/Cl, Cl/Br, F/Br, metilo/metilo, F/metilo, metilo/Cl, Cl/metilo o H/trifluorometilo,

R² representa hidrógeno, metilo, etilo, (2,2)difluoroetilo o (2,2,2)trifluoroetilo, y

5 R¹ y R³ junto con los átomos a los que están unidos, representan uno de los siguientes grupos



indicando la flecha al resto de la molécula.

10 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de la fórmula (I) se trata de su enantiómero R referido al átomo de azufre quiral, o de una mezcla del enantiómero R y del enantiómero S en la que la proporción del enantiómero R es de al menos el 55 % en peso, con respecto a la mezcla de enantiómeros.

15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de la fórmula (I) se trata de su enantiómero S referido al átomo de azufre quiral, o de una mezcla del enantiómero S y del enantiómero R en la que la proporción del enantiómero S es de al menos el 55 % en peso, con respecto a la mezcla de enantiómeros.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, criándose la planta a tratar en un sustrato de crecimiento artificial.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, estando la planta a tratar plantada en un sistema cerrado.

20 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, estando las plantas a tratar seleccionadas del grupo que se compone de

hortalizas, en particular hortalizas de frutos o inflorescencias, en particular pimientos, guindillas, tomates, berenjenas, pepinos, calabazas, calabacines, habas, judías de rama, judías de mata, guisantes, alcachofas, maíz; hortalizas de hoja, en particular lechuga, achicoria, endivias, berro, rúcula, canónigo, lechuga iceberg, puerro, espinaca, acelga;

25 hortalizas de tubérculos, raíces y tallos, en particular apio, remolacha, zanahoria, rabanito, rábano picante, salsifí negro, espárragos, rábanos, palmitos, brotes de bambú;

hortalizas de bulbos, en particular cebollas, puerro, hinojo, ajo;

coles, como coliflor, brócoli, colirrábano, lombarda, repollo, col crespita, col rizada, coles de Bruselas, col de china;

cítricos, como en particular naranjas, pomelos, mandarinas, limones, limas, naranjas amargas, kumquats, satsumas;

30 frutos de pepita como en particular manzanas, peras y membrillos;

frutos de hueso, como en particular melocotones, nectarinas, cerezas, ciruelas, ciruelas europeas, albaricoques, almendras, pistachos, aceitunas;

vid, lúpulo, té o cultivos tropicales, como en particular mangos, papayas, higos, ananás, dátiles, plátanos, frutos de Durián, caquis, cocos, cacao, café, aguacates, lichis, maracuyás, guayabas;

35 almendras y nueces como en particular avellanas, nueces, pistachos, castañas de Cajú, nueces de Pará, nueces pecán, ancos, castañas, nueces americanas, nueces de Macadamia, cacahuetes;

frutos de bayas como en particular grosellas, grosellas espinosas, frambuesas, zarzamoras, arándanos azules, fresas, arándanos rojos, kiwis, arándanos agrios;

40 flores de corte como en particular rosas, claveles, gerberas, lirios, margaritas, crisantemos, tulipanes, narcisos, anémonas, amapola, amarilis, dalias, azaleas, malvas;

plantas de bancal, de maceta o matas, como en particular rosas, tagetes, pensamientos, geranios, fucsias, hibisco, crisantemos, alegrías del hogar, violetas de los Alpes, violetas africanas, girasoles, begonias;

45 arbustos o coníferas como en particular ficus, rododendro, píceas, abetos, pinos, tejos, enebro, pinos piñoneros, adelfas;

especias, como en particular anís, chile, pimienta, pimienta, vainilla, mejorana, tomillo, clavos de olor, bayas de enebro, canela, estragón, coriandro, azafrán, jengibre;

algodón;

soja.