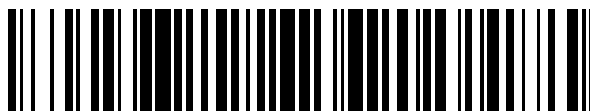


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 582**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40	(2006.01)
A01N 43/44	(2006.01)
A01N 43/54	(2006.01)
A01N 37/50	(2006.01)
A01N 43/653	(2006.01)
A01N 43/56	(2006.01)
A01N 45/02	(2006.01)
A01N 37/34	(2006.01)
A01N 47/14	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2016 PCT/EP2016/074137**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17063973**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2016 E 16781728 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3361870**

54 Título: **Composiciones fungicidas**

30 Prioridad:

14.10.2015 EP 15189809

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

26.10.2020

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**HOFFMAN, THOMAS, JAMES;
SULZER-MOSSE, SARAH;
NEBEL, KURT;
CEDERBAUM, FREDRIK, EMIL, MALCOLM y
BLUM, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 789 582 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones fungicidas

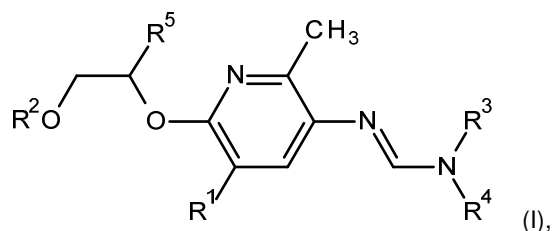
La presente invención se refiere a nuevas composiciones fungicidas, a su uso en agricultura u horticultura para controlar enfermedades causadas por fitopatógenos, especialmente hongos fitopatógenos, y a métodos de control de enfermedades sobre plantas útiles, en especial frutas y vegetales.

En la bibliografía se han propuesto ciertos derivados de piridilamidinas como principios activos microbicidas en pesticidas. Por ejemplo, el documento WO 00/46184 y el documento WO 03/093224 divulgan piridilamidinas que se ha descrito que son útiles como fungicidas. El documento WO 2008/101682 y el documento WO 2012/146125 también divulgan piridilamidinas y composiciones de mezcla que las comprenden que tienen actividad biológica contra ciertos hongos fitopatógenos. No obstante, las propiedades biológicas de estos compuestos conocidos y sus composiciones no son completamente satisfactorias para controlar o prevenir la infestación de plantas por hongos fitopatógenos. Adicionalmente, muchos compuestos y composiciones fungicidas, pertenecientes a varias clases químicas diferentes, se han desarrollado o se están desarrollando para su uso como fungicidas en cultivos de plantas útiles, tolerancia del cultivo y actividad contra hongos fitopatógenos no siempre satisfacen las necesidades de la práctica agrícola en muchos sentidos.

Por tanto, existe una necesidad continua de encontrar nuevos compuestos y nuevas composiciones con propiedades biológicas superiores para su uso en el control o la prevención de la infestación de plantas por hongos fitopatógenos; por ejemplo, compuestos que poseen una actividad biológica mayor, un espectro de actividad ventajoso, un perfil de mayor seguridad, mejores propiedades fisicoquímicas, mayor capacidad de biodegradación, o composiciones que poseen un espectro más amplio de actividad, mejor tolerancia al cultivo, interacciones sinérgicas o propiedades de potenciación, o composiciones que muestran un inicio más rápido de la acción o que tienen una actividad residual de mayor duración o que permiten una reducción en el número de aplicaciones y/o una reducción en la tasa de aplicación de los compuestos y composiciones requeridas para un control eficaz de un fitopatógeno, de modo que permiten prácticas de gestión de la resistencia beneficiosas, un impacto ambiental reducido y una menor exposición del técnico operador.

El uso de composiciones que comprenden mezclas de diferentes compuestos fungicidas puede abordar algunas de estas necesidades (por ejemplo, combinando fungicidas con diferentes espectros de actividad). No obstante, es especialmente ventajoso si, en dichas composiciones de mezcla, uno o más de los propios compuestos fungicidas poseen propiedades biológicas superiores sobre los compuestos fungicidas conocidos y estrechamente relacionados.

Por tanto, la presente invención proporciona nuevas composiciones fungicidas que comprenden, como principios activos, una mezcla del componente (A) y el componente (B), en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I)



donde

R¹ representa hidrógeno, cloro, bromo, ciano, alquilo C₁-C₂, CO₂(alquilo C₁-C₂), CO₂H, CONH₂, CONH(alquilo C₁-C₄), CON(alquilo C₁-C₄)₂, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆ o R⁶;

R³ y R⁴ independientemente uno de otro representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3, 4 o 5 miembros;

R⁵ representa alquilo C₁-C₃, o alcoxi C₁-C₂ alquilo C₁-C₂;

R⁶ representa fenilo, que puede estar sustituido con cloro o alquilo fluoroalquilo C₁; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos;

y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

(B1) un fungicida estrobilurina seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, enoxastrobina, piraoxistrobina, mandestrobina, flufenoxistrobina, coumoxistrobina, orisastrobina, dimoxistrobina, metominostrobin, fenaminostrobin, pirametostrobin, tricopiricarb, cresoxim-metilo, fluoxastrobina, piribencarb, piraclostrobin y

trifloxistrobina;

5 (B2) un fungicida azol seleccionado del grupo que consiste en azaconazol, etaconazol, ipconazol, tebuconazol, bitertanol, fenbucoanzol, metconazol, tetraconazol, bromuconazol, fluquinconazol, miclobutanilo, triadimefon, flusilazol, penconazol, triadimenol, triticonazol, simeconazol, imibenconazol, hexaconazol, flutriafol, diniconazol, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, propiconazol, protioconazol, pirifenox, nuarimol, fenarimol, imizalilo, triflumizol, procloraz, pefurazoato, oxpoconazol, mefentrifluconazol, 2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]4H-1,2,4-triazol-3-tiona y 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi) fenil]-1-(1,2,4-triazol -1-il) propan-2-ol;

(B3) un fungicida morfolina seleccionado de aldormorf, dodemorf, fenpropimorf y tridemorf;

10 (B4) un fungicida carboxamida seleccionado de bixafen, fluopiram, fluxapiroxad, isopirazam, sedaxano, furametpir, penflufeno, pentiopirad, benzovindiflupir, tifulzamida, isofetamid, boscalid, carboxin, oxicarboxin, fenfuram, flutolanil, piraziflumid, pidiflumetofen, mepronil, benodanil, N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-indan-4-il)-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il) pirazol -4-carboxamida y (R)-3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida;

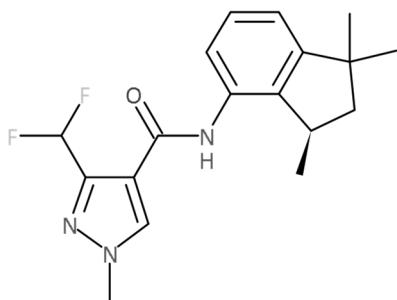
15 (B5) un fungicida anilino pirimidina seleccionado de ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo;

(B6) un fungicida fenilpirrol seleccionado de fludioxonilo y fencliconilo;

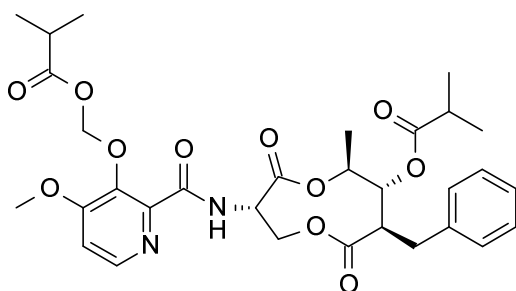
(B7) un fungicida fenilamina seleccionado de benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, mefenoxam (metalaxilo-M) y metalaxilo, ofurace y oxadixilo;

20 (B8) un fungicida seleccionado del grupo que consiste en ametoctradina, amisulbrom, anilazina, aureofungina, benomilo, bentiavalicarb, bentiazol, betoxazina, BLAD, blastidina-S, mezcla de Burdeos, bupirimate, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbarilo, carbendazim, carpropamid, quinometionato, quitosano, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, climbazol, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, óxido de cobre, ciazofamida, ciclafuramid, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, diclofluanid, diclorprop, diclocimet, 25 diclomezina, diclorán, dietofencarb, diflumetorim, dimetachlone, dimetipin, dimetirimol, dimetomorf, dinocap, dinoocton, dinopentón, dinopenton, dipimetitrona, ditalimfos, ditianón, dodicina, dodina, doguadina, edifenfos, ETEM, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenhexamida, fenoxanilo, fenpropidina, fenzopiridina, fenzopiridina, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumorf, fluopicolido, fluoroimida, flusulfamida, flutianil, folpet, fosetilo -Al, fuberidazol, ácido giberélico, guazatina, himexazol, iminoctadina, iodocarb, 30 iprobenfos, iprodiona, iprovalicarbo, isoprotiolano, kasugamicina, mancozeb, mandipropamid, maneb, metam, meptildinocap, metiram, metrafenona, nabam, oxatiapirolina, paclobutrazol, pencicurón, fenamacril, fosdifeno, ftalida, picarbutrazox, polioxina D, probenazol, procimidona, prohexadiona, propamocarb, propineb, proquinazid, pirazofos, pirifenox, pirimorf, piriofenona, piroquilon, quinoxifeno, quintoceno, siltiofam, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebufloquin, teclotalam, tecnazeno, tiabendazol, tidiazurón, ticiofeno, tiofanato-metilo, tiram, tioximid, tolclufos-metilo, 35 tolprocarb, tolilfluanida, triazóxido, tribufos, triciclazol, triforina, validamicina, valifenalato, Vapam, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, [2-[3-[2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)pirazol-1-il]acetil]-4-piperidil] tiazol-4-il]-4,5-dihidroisoxazol-5-il]-3-cloro-fenil] metanosulfonato, pero-3-inil N-[6-[(Z)-[(1-metiltetrazol-5-il)-fenil-metilen]amino]oximetil]-2-piridil]carbamato, N'-[4-(4,5-diclorotiazol-2-il)oxi-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, 4-(2-bromo-4-fluoro-fenil)-N-(2-cloro-6-fluoro-fenil)-2,5-dimetil-pirazol-3-amina, 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolilo)oxi]fenil]propan-2-ol, 4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolilo)isoquinolina, 3-cloro-6-metil-5-fenil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina, 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenil-piridazina, 2-(difluorometil)-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-isobutil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1,3-trimetilindan-4-il] piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, un compuesto de la fórmula

,
un compuesto de la fórmula



y un compuesto de la fórmula:



(B9) un biorregulador de plantas seleccionado del grupo que consiste en

5 acibenzolar-S-metilo, cloruro de clormecuat, etefón, isotianilo, cloruro de mepiquat, tiadinilo y trinexapac-etilo;

(B10) un insecticida seleccionado del grupo que consiste en abamectina, acequinocilo, acetamiprid, acrinatrina, afidopiropen, alanicarb, aletrina, alfa-cipermetrina, alfametrina, amidoflumet, azadiractina, azociclotin, bacillus firmus, bacillus thuringiensis, bensultap, benzoximato, betaciflutrina, bifenazato, binapacril, bioaletrina, bioresmetrina, bifentrina, broflanilida, broflutrinato, bromofos-etilo, buprofezina, cadusafos, carbarilo, carbosulfan, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, cromafenoza, cloetocarb, clotianidina, ciantraniliprol, ciclaniliprol, cicloprotrina, ciclozaprid, cienopirafen, ciflumetofen, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina, ciromazina, deltametrina, demeton-s-metilo, diafentiurón, dialifos, dicloromezotiaz, diflovidazina, diflubenzurón, dinactina, dinocap, dinotefuran, d-limoneno, emamectina, empentrina, esfenvalerato, etión, etiprol, etofenprox, etoxazol, famfur, fenazaquin, fenflutrina, fenobucarb, fenoxicarb, fenpropatrina, feniropoximato, fenvalerato, fipronilo, flometoquin, flonicamid, fluacipirim, fluzazurón, flubendiamida, flucitrinato, fluensulfona, flufenimer, flufenprox, flufiprol, fluhexafon, flumetrina, flupiradifurón, fluvalinato, fostiazato, gamma-cihalotrina, gossiplur, guadipir, halofenoza, halofenprox, harpin, hexitiazox, hidrametilnon, imiciafos, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, iodometano, isotioato, ivermectina, lambda-cihalotrina, lepimectina, lufenurón, metaflumizona, metaldehído, metomil, metoxifenoza, metoflutrina, milbemectina, niclosamida, nitenpiram, oxamilo, paratión-etilo, pasteuria nishizawae, p-cimeno, permetrina, fenotrina, fosfocarb, piperonilbutóxido, pirimicarb, pirimifos-etilo, virus de la polihedrosis, praletrina, profenofos, profenofos, propargita, propetamfos, protrifenbute, piflubumida, pimetozina, piraclafos, pirafluprol, piretrum, piridaben, piridalilo, pirifluquinazon, pirimidifen, piriprol, piriproifen, selamectina, silafluofen, espinetoram, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen, sepirotetramat, sulfoxaflor, tebufenoza, tebufenpirad, teflutrina, mezclas de terpenoides, terpenoidese, tetradifón, tetrametrina, tetranactina, tetraniliprol, tetra-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tioazafen, tolfenpirad, transflutrina, triclorfón, triflumezopirim, zeta-cipermetrina y α -terpineno; y

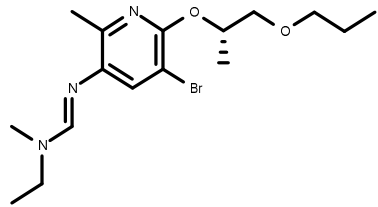
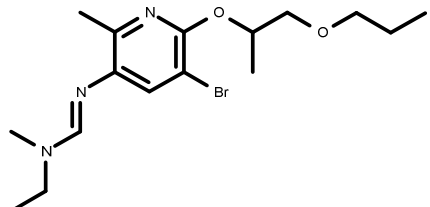
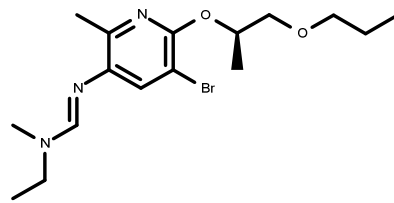
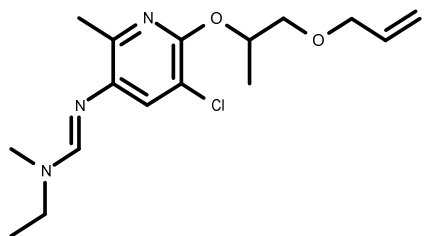
(B11) glifosato.

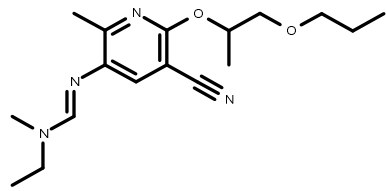
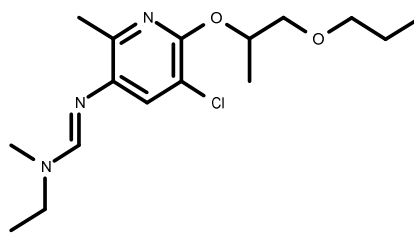
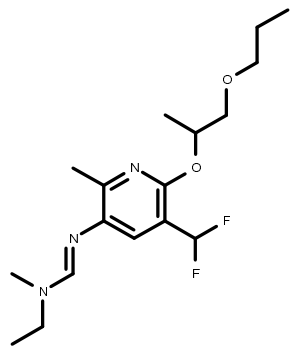
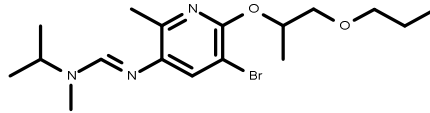
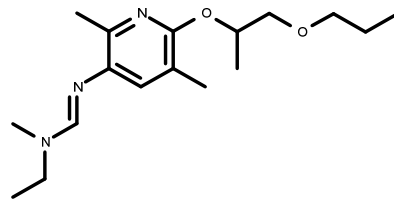
En general, la relación en peso del componente (A) y el componente (B) es de 1000:1 a 1:1000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una relación de 40:1 a 1:40, incluso más especialmente en una relación de 20:1 a 1:20, incluso todavía más especialmente de 10:1 a 1:10, y muy especialmente de 5:1 y 1:5. Se da especial preferencia a una relación de 2:1 a 1:2, y una relación de 4:1 a 2:1 también se prefiere especialmente. Relaciones individuales específicas que se prefieren incluyen la relación de 1:1, 5:1, 5:2, 5:3, 5:4, 4:1, 4:2, 4:3, 3:1, 3:2, 2:1, 1:5, 2:5, 3:5, 4:5, 1:4, 2:4, 3:4, 1:3, 2:3, 1:2, 1:600, 1:300, 1:150, 1:100, 1:50, 1:40, 1:35, 1:20, 2:35, 4:35, 1:10 1:75, 2:75, 4:75, 1:6000, 1:3000, 1:1500, 1:350, 2:350, 4:350, 1:750, 2:750, y 4:750.

Los compuestos de fórmula (I) poseen propiedades biológicas superiores sobre los compuestos fungicidas conocidos y estrechamente relacionados. Tales beneficios pueden incluir, entre otras cosas, niveles ventajosos de actividad biológica para la protección de las plantas contra enfermedades causadas por hongos o propiedades superiores para su uso como ingredientes activos agroquímicos (por ejemplo, una mayor actividad biológica, un espectro ventajoso de la actividad, un perfil de mayor seguridad, mejores propiedades físicoquímicas, o mayor biodegradabilidad).

- La presencia de uno o más átomos de carbono asimétricos posibles en un compuesto de fórmula (I) quiere decir que los compuestos pueden existir en formas ópticamente isoméricas, es decir, formas enantioméricas o diastereoméricas. El patrón de sustitución específico en el átomo de carbono al que está unido R² significa que los compuestos de fórmula (I) se producen en (al menos) dos formas enantioméricas. También pueden existir atropoisómeros como resultado de la rotación restringida alrededor de un enlace sencillo. La presente invención incluye todas esas formas isoméricas posibles (por ejemplo, isómeros geométricos) y mezclas de los mismos para un compuesto de fórmula (I). Igualmente, se pretende que la fórmula (I) incluya todos los tautómeros posibles. La presente invención incluye todas las posibles formas tautoméricas de un compuesto de fórmula (I), y también un compuesto racémico, es decir, una mezcla de al menos dos enantiómeros en una relación de sustancialmente 50:50.
- En cada caso, los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se encuentran en forma libre, en forma oxidada en forma de un N-óxido o en forma de sal, por ejemplo, una forma de sal útil desde el punto de vista agrícola. Los N-óxidos son formas oxidadas de aminas terciarias o formas oxidadas de compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno. Se describen, por ejemplo, en el libro "Heterocyclic N-oxides" de A. Albini y S. Pietra, CRC Press, Boca Raton 1991.
- Los grupos y los valores preferidos para los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ en los compuestos de fórmula (I) son, en cualquier combinación de los mismos, como se expone a continuación.
- Preferentemente R¹ es cloro, bromo, ciano, metilo o fluoroalquilo C₁.
- Preferentemente R² es n-propilo, iso-propilo o alilo.
- Preferentemente, R³ es metilo.
- Preferentemente R⁴ es etilo o iso-propilo.
- Preferentemente, R⁵ es metilo.
- Preferentemente, el componente (A) es un compuesto de fórmula (I') que son compuestos de fórmula (I) en la que R¹ es cloro, bromo, ciano, metilo o fluoroalquilo C₁; R² es n-propilo, iso-propilo o alilo; R³ es metilo; R⁴ es etilo o iso-propilo; y R⁵ es metilo; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos.
- Lo más preferiblemente, el componente (A) es un compuesto seleccionado del compuesto n.º 67.002, 67.003, 67.007, 67.009, 67.011, 67.013, 67.014, 67.015 y 67.018, según se define en la Tabla X que sigue:

Tabla X

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Compuesto N.º	Fórmula estructural
67.002	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	67.013	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>
67.003	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	67.014	 <p>N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Compuesto N.º	Fórmula estructural
67.007	 <p>N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	67.015	 <p>N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>
67.009	 <p>N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	67.018	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina</p>
67.011	 <p>N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>		

5 Preferiblemente, el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, piraclostrobina y trifloxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, metconazol, propiconazol, mefentrifluconazol, protioconazol, bixafen, fluopiram, fluxapiraxad, isopirazam, sedaxano, benzovindiflupir y pidiflumetofen, acibenzolar-S-metilo, clorotalonilo, mancozeb y ditianón.

La mayor parte de los compuestos del componente (B) se denominan anteriormente en el presente documento mediante un denominado "nombre común ISO" o usándose otro "nombre común" en casos individuales o un nombre comercial. Los compuestos del componente (B) se conocen y están disponibles comercialmente y/o se pueden preparar usando procedimientos conocidos en la materia y/o procedimientos notificados en la literatura.

10 Por ejemplo:

[2-[3-[2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)pirazol-1-il]acetil]-4-piperidil]tiazol-4-il]-4,5-dihidroisoxazol-5-il]-3-cloro-fenil] metanosulfonato se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2012/025557.

But-3-inil N-[6-[[Z]-[(1-metiltetrazol-5-il)-fenil-metilen]amino]oximetil]-2-piridil]carbamato se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2010/000841.

15 N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2010/130767.

N'-[4-(4,5-diclorotiazol-2-il)oxi-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamida se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2007/031513.

2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-4H-1,2,4-triazol-3-iona se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2010/146031.

5 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2013/024082.

4-(2-bromo-4-fluoro-fenil)-N-(2-cloro-6-fluoro-fenil)-2,5-dimetil-pirazol-3-amina se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2012/031061.

10 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolil)oxi]fenil]propan-2-ol se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2011/081174.

4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolil)isoquinolina se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2005/070917.

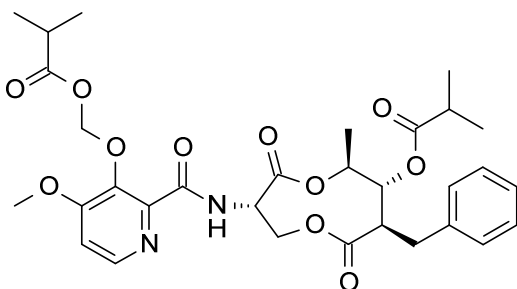
3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-indan-4-il)-1-metil-pirazol-4-carboxamida se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2012/084812.

15 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2014/013842.

3-cloro-6-metil-5-fenil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2005/121104.

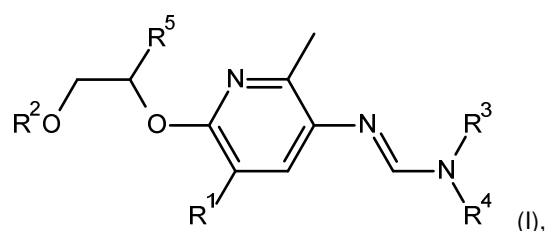
20 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenil-piridazina se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2012/020774.

25 2-(difluorometil)-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridin-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il)piridin-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-isobutil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridin-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1,3-trimetilindan-4-il]piridin-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il]piridin-3-carboxamida y 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il]piridin-3-carboxamida se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2014/095675 y/o el documento WO 2016/139189.



se puede preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2003/035617.

30 En una realización preferida, la composición IA comprende, como principios activos, una mezcla del componente (A) y el componente (B), en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I)



donde

R¹ representa hidrógeno, cloro, bromo, ciano, alquilo C₁-C₂, CO₂(alquilo C₁-C₂), CO₂H, CONH₂, CONH(alquilo C₁-C₄), CON(alquilo C₁-C₄)₂, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

35 R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆ o R⁶;

R³ y R⁴ independientemente uno de otro representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3, 4 o 5 miembros;

R⁵ representa alquilo C₁-C₃, o alcoxi C₁-C₂ alquilo C₁-C₂;

5 R⁶ representa fenilo, que puede estar sustituido por cloro o fluoroalquilo C₁; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo; y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, piraclostrobina y trifloxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, metconazol, propiconazol, mefentrifluconazol, protioconazol, bixafen, fluopiram, fluxapiraxad, isopirazam, sedaxano, benzovindiflupir y pidiflumetofen, acibenzolar-S-metilo, clorotalonilo, mancozeb y ditianón.

10 En la composición IA, se prefiere que el componente (A) sea un compuesto de fórmula (I') que son compuestos de fórmula (I) en la que R¹ es cloro, bromo, ciano, metilo o fluoroalquilo C₁; R² es n-propilo, iso-propilo o alilo; R³ es metilo; R⁴ es etilo o iso-propilo; y R⁵ es metilo; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos.

15 En la composición IA, es más preferido que el componente (A) sea un compuesto seleccionado de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002), N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003), N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.007), N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.009), N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.011), N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013), N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.014), N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015), y N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En una composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

25 En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

30 En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.007); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.009); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

35 En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.011); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

40 En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.014); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

45 En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IA, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

50 En una realización preferida adicional, la composición IB comprende, como principios activos, una mezcla del componente (A) y el componente (B), en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I') que son compuestos de fórmula (I) en la que R¹ es cloro, bromo, ciano, metilo o fluoroalquilo C₁; R² es n-propilo, iso-propilo o alilo; R³ es metilo; R⁴ es etilo o iso-propilo; y R⁵ es metilo; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos; y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

(B1) un fungicida estrobilurina seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, enoxastrobina,

piraioxistrobina, mandestrobina, flufenoxistrobina, coumoxistrobina, orisastrobina, dimoxistrobina, metominostrobrina, fenaminostrobrina, pirametrostrobina, triclopircarb, cresoxim-metilo, fluoxastrobina, piribencarb, piraclostrobrina y trifloxistrobina;

5 (B2) un fungicida azol seleccionado del grupo que consiste en azaconazol, etaconazol, ipconazol, tebuconazol, bitertanol, fenbucoanzol, metconazol, tetraconazol, bromuconazol, fluquinconazol, miclobutanilo, triadimefon, flusilazol, penconazol, triadimenol, triticonazol, simeconazol, imibenconazol, hexaconazol, flutriafol, diniconazol, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, propiconazol, protioconazol, pirifenox, nuarimol, fenarimol, imizalilo, triflumizol, procloraz, pefurazoato, oxpoconazol, mefentrifluconazol, 2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-4H-1,2,4-triazol-3-tiona y 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol;

10 (B3) un fungicida morfolina seleccionado de aldormorf, dodemorf, fenpropimorf y tridemorf;

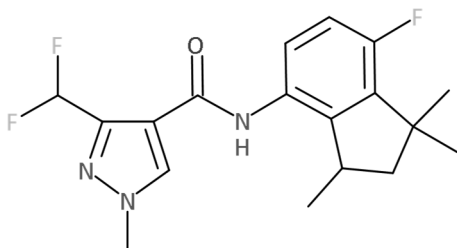
(B4) un fungicida carboxamida seleccionado de bixafen, fluopiram, fluxapiroxad, isopirazam, sedaxano, furametpir, penflufeno, pentiopirad, benzovindiflupir, tifluzamida, isofetamid, boscalid, carboxin, oxicarboxin, fenfuram, flutolanil, piraziflumid, pidiflumetofen, mepronil, benodanil, N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-indan-4-il)-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida y (R)-3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida;

(B5) un fungicida anilinoimidina seleccionado de ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo;

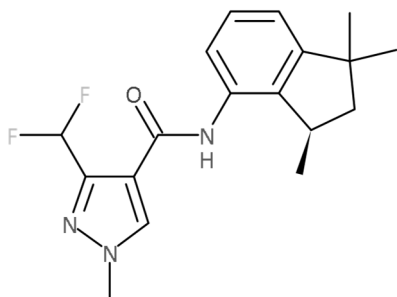
(B6) un fungicida fenilpirrol seleccionado de fludioxonilo y fenciclonilo;

20 (B7) un fungicida fenilamina seleccionado de benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, mafenoxam (metalaxilo-M) y metalaxilo, ofurace y oxadixilo;

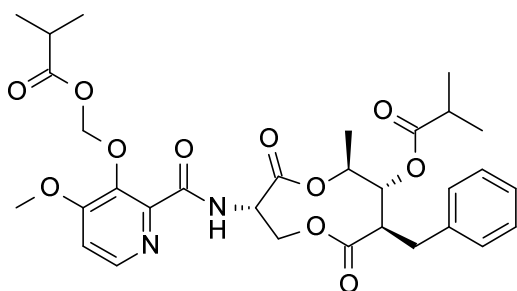
(B8) un fungicida seleccionado del grupo que consiste en ametoctradina, amisulbrom, anilazina, aureofungina, benomilo, bentiavalicarb, bentiazol, betoxazina, BLAD, blastocidina-S, mezcla de Burdeos, bupirimato, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbarilo, carbendazim, carpropamid, quinometionato, quitosano, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, climbazol, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, óxido de cobre, ciazofamida, ciclafuramid, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, diclofluanid, diclorprop, diclocimet, diclomezina, diclorán, dietofencarb, diflumetorim, dimetachlone, dimetipin, dimetirimol, dimetomorf, dinocap, dinoceton, dinobutón, dinopenton, dipimetitrona, ditalimfos, ditianón, dodicina, dodina, doguadina, edifenfos, ETEM, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenhexamida, fenoxanilo, fenpropidina, fenzopiridina, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumorf, fluopicolido, fluoroimida, flusulfamida, flutianil, folpet, fosetilo-Al, fuberidazol, ácido giberélico, guazatina, himexazol, iminocadina, iodocarb, iprobenfos, iprodiona, iprovalcarbo, isoprotiolano, kasugamicina, mancozeb, mandipropamid, maneb, metam, meptildinocap, metiram, metrafenona, nabam, oxatiapirolina, paclobutrazol, pencicurón, fenamacril, fosdifeno, ftalida, picarbutrazox, polioxina D, probenazol, procimidona, prohexadiona, propamocarb, propineb, proquinazid, pirazofos, pirifenox, pirimorf, piriufenona, piroquilon, quinoxifeno, quintoceno, siltiofam, espiroxamina, estreptomina, azufre, tebufloquin, tecloftalam, tecnazeno, tiabendazol, tidiazurón, ticiofeno, tiofanato-metilo, tiram, tioximid, tolclofos-metilo, tolprocarb, tolilfluana, triazóxido, tribufos, triciclazol, triforina, validamicina, valifenalato, Vapam, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, [2-[3-[2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)pirazol-1-il]acetil]-4-piperidil]tiazol-4-il]-4,5-dihidroisoxazol-5-il]-3-cloro-fenil]metanosulfonato, pero-3-inil N[6-[(Z)-[(1-metiltetrazol-5-il)-fenil-metilen]amino]oximetil]-2-piridil]carbamoato, N'-[4-(4,5-diclorotiazol-2-il)oxi-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, 4-(2-bromo-4-fluoro-fenil)-N-(2-cloro-6-fluoro-fenil)-2,5-dimetil-pirazol-3-amina, 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolilo)oxi]fenil]propan-2-ol, 4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolilo)isoquinolina, 3-cloro-6-metil-5-fenil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina, 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenil-piridazina, 2-(difluorometil)-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-isobutil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1,3-trimetilindan-4-il]piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-[(3R)-1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, un compuesto de la fórmula



un compuesto de la fórmula



y un compuesto de la fórmula:



5 (B9) un biorregulador de plantas seleccionado del grupo que consiste en

acibenzolar-S-metilo, cloruro de clormecuat, etefón, isotianilo, cloruro de mepiquat, tiadinilo y trinexapac-etilo;

(B10) un insecticida seleccionado del grupo que consiste en abamectina, acequinocilo, acetamiprid, acrintrina, afidopiropen, alanicarb, aletrina, alfa-cipermetrina, alfametrina, amidoflumet, azadiractina, azociclotin, bacillus firmus, bacillus thuringiensis, bensultap, benzoximato, betaciflutrina, bifenazato, binapacril, bioaletrina, bioesmetrina, bifentrina, broflanilida, broflutrinato, bromofos-etilo, buprofezina, cadusafos, carbarilo, carbosulfan, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, cromafenozida, cloetocarb, clotianidina, ciantraniliprol, ciclaniliprol, cicloprotrina, ciclozaprid, cienopirafen, ciflumetofen, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina, ciromazina, deltametrina, demeton-s-metilo, diafentiurón, dialifos, dicloromezotiaz, diflovidazina, diflubenzurón, dinactina, dinocap, dinotefuran, d-limoneno, emamectina, empentrina, esfenvalerato, etión, etiprol, etofenprox, etoxazol, famfur, fenazaquin, fenflutrina, fenobucarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, flometoquin, flonicamid, fluacipirim, fluazurón, flubendiamida, flucitrinato, fluensulfona, flufenerim, flufenprox, flufiprol, fluhexafon, flumetrina, flupiradifurón, fluvalinato, fostiazato, gamma-cihalotrina, gossiplur, guadipir, halofenozida, halofenprox, harpin, hexitiazox, hidrametilnon, imiciafos, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, iodometano, isotioato, ivermectina, lambda-cihalotrina, lepimectina, lufenurón, metaflumizona, metaldehído, metomil, metoxifenoazida, metoflutrina, milbemectina, niclosamida, nitenpiram, oxamilo, paratióon-etilo, pasteuria nishizawae, p-cimeno, permetrina, fenotrina, fosfocarb, piperonilbutóxido, pirimicarb, pirimifos-etilo, virus de la polihedrosis, praletrina, profenofos, profenofos, propargita, propetamfos, protrifenbute, piflubumida, pimetozina, piraclufos, pirafluprol, piretrum, piridaben, piridalilo, pirifluquinazon, pirimidifen, piriprol, piriproifen, selamectina, silafluofen, espinetoram, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen, sepirotetramat, sulfoxaflor, tebufenozida, tebufenpirad, teflutrina, mezclas de terpenoides, terpenoidse, tetradióon, tetrametrina, tetranactina, tetraniliprol, tetra-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tioazafen, tolfenpirad, transflutrina, triclorfón, triflumezopirim, zeta-cipermetrina y α -terpineno; y

(B11) glifosato.

En la composición IB, es más preferido que el componente (A) sea un compuesto seleccionado de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002), N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003), N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.007), N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.009), N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.011), N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013), N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.014), N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015), y N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En una composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

5 En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.007); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

10 En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.009); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

15 En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.011); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

20 En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.014); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

25 En otra composición preferida de la realización de la composición IB, el componente (A) es N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

30 El término "fungicida" como se usa en el presente documento significa un compuesto que controla, modifica o previene el crecimiento de hongos. La expresión "cantidad eficaz como fungicida" se refiere a la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de compuestos de este tipo que es capaz de producir un efecto sobre el crecimiento de los hongos. Los efectos de control o modificación incluyen toda desviación del desarrollo natural, tal como su exterminación, ralentización y similares, y la prevención incluye una barrera u otra formación defensiva en una planta, o sobre esta, para prevenir la infección fúngica.

35 El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas las semillas, plántulas, briznas, raíces, tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos.

La expresión "material de propagación vegetal" denota todas las partes generativas de una planta, por ejemplo, las semillas o partes vegetativas de las plantas tales como los esquejes y los tubérculos. Esta expresión incluye las semillas en el sentido estricto, así como las raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de las plantas.

40 El término "locus", como se usa en el presente documento significa campos en o sobre los cuales crecen las plantas, o donde se siembran las semillas de plantas cultivadas, o en que las semillas se colocan en el suelo. Este término incluye el suelo, las semillas y las plántulas, así como también la vegetación establecida.

45 A lo largo del presente documento, la expresión "composición" se refiere a las diversas mezclas o combinaciones de los componentes (A) y (B) (incluyendo las realizaciones definidas anteriormente), por ejemplo en una sola forma "mezcla preparada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones separadas de los componentes principios activos individuales, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de una manera secuencial, es decir, uno después del otro con un período razonablemente corto, tal como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los componentes (A) y (B) no es esencial para realizar la presente invención.

50 La composición de acuerdo con la invención es eficaz contra microorganismos dañinos, tales como microorganismos, que causan enfermedades fitopatogénicas, en particular contra hongos y bacterias fitopatogénicas.

La composición de la invención puede usarse para controlar enfermedades de las plantas causadas por un amplio espectro de patógenos fúngicos de plantas de las clases basidiomicetos, ascomicetos, oomicetos y/o deuteromicetos, blasocladomicetos, critidiomicetos, glomeromicetos y/o mucoromicetos.

La composición es eficaz para controlar un amplio espectro de enfermedades de las plantas, tales como patógenos foliares de cultivos ornamentales, césped, hortalizas, campo, cereales y frutas.

Estos patógenos pueden incluir:

- oomicetos, incluyendo enfermedades por Phytophthora tales como las causadas por *Phytophthora capsici*, *Phytophthora infestans*, *Phytophthora sojae*, *Phytophthora fragariae*, *Phytophthora nicotianae*, *Phytophthora cinnamomi*, *Phytophthora citricola*, *Phytophthora citrophthora* y *Phytophthora erythroseptica*; enfermedades por Pythium tales como las causadas por *Pythium aphanidermatum*, *Pythium arrhenomanes*, *Pythium graminicola*, *Pythium irregulare* y *Pythium ultimum*; enfermedades causadas por Peronosporales tales como *Peronospora destructor*, *Peronospora parasitica*, *Plasmopara viticola*, *Plasmopara halstedii*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Albugo candida*, *Sclerophthora macrospora* y *Bremia lactucae*; y otras tales como *Aphanomyces cochlioides*, *Labyrinthula zosteriae*, *Peronosclerospora sorghi* y *Sclerospora graminicola*;
- ascomicetos, incluyendo las enfermedades y/o podredumbres producidas por tizones, oídios, cnahcros o añublo, por ejemplo las causadas por Pleosporales tales como *Stemphylium solani*, *Stagonospora tainanensis*, *Spilocaea oleaginea*, *Setosphaeria turcica*, *Pyrenochaeta lycopersici*, *Pleospora herbarum*, *Phoma destructiva*, *Phaeosphaeria herpotrichoides*, *Phaeocryptocus gaeumannii*, *Ophiosphaerella graminicola*, *Ophiobolus graminis*, *Leptosphaeria maculans*, *Hendersonia creberrima*, *Helminthosporium triticirepentis*, *Setosphaeria turcica*, *Drechslera glycines*, *Didymella bryoniae*, *Cycloconium oleagineum*, *Corynespora cassiicola*, *Cochliobolus sativus*, *Bipolaris cactivora*, *Venturia inaequalis*, *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici-repentis*, *Alternaria alternata*, *Alternaria brassicicola*, *Alternaria solani* and *Alternaria tomatophila*, Capnodiales such as *Septoria tritici*, *Septoria nodorum*, *Septoria glycines*, *Cercospora arachidicola*, *Cercospora sojae*, *Cercospora zeae-maydis*, *Cercospora capsellae* y *Cercospora herpotrichoides*, *Cladosporium carpophilum*, *Cladosporium effusum*, *Passalora fulva*, *Cladosporium oxysporum*, *Dothistroma septosporum*, *Isariopsis clavispora*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Mycosphaerella graminicola*, *Mycovellosiella koepkeii*, *Phaeoisariopsis bataticola*, *Pseudocercospora vitis*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Ramularia beticola*, *Ramularia collo-cygni*, Magnaporthales tales como *Gaeumannomyces graminis*, *Magnaporthe grisea*, *Pyricularia oryzae*, Diaporthales tales como *Anisogramma anomala*, *Apiognomonina errabunda*, *Cytospora platani*, *Diaporthe phaseolorum*, *Discula destructiva*, *Gnomonia fructicola*, *Greeneria uvicola*, *Melanconium juglandinum*, *Phomopsis viticola*, *Sirococcus clavignenti-juglandacearum*, *Tubakia dryina*, *Dicarpella* spp., *Valsa ceratosperma*, y otras, tales como *Actinothyrium graminis*, *Ascochyta pisi*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus caricae*, *Blumeriella jaapii*, *Candida* spp., *Capnodium ramosum*, *Cephalosporium* spp., *Cephalosporium gramineum*, *Ceratocystis paradoxa*, *Chaetomium* spp., *Hymenoscyphus pseudoalbidus*, *Coccidioides* spp., *Cylindrosporium padi*, *Diplocarpon malae*, *Drepanopeziza campestris*, *Elsinoe ampelina*, *Epicoccum nigrum*, *Epidermophyton* spp., *Eutypa lata*, *Geotrichum candidum*, *Gibellina cerealis*, *Gloeocercospora sorghi*, *Gloeodes pomigena*, *Gloeosporium perennans*; *Gloeotinia temulenta*, *Griphosphaeria corticola*, *Kabatiella lini*, *Leptographium microsporium*, *Leptosphaerulina crassiasca*, *Lophodermium seeditiosum*, *Marssonina graminicola*, *Microdochium nivale*, *Monilinia fructicola*, *Monographella albescens*, *Monosporascus cannonballus*, *Naemacyclus* spp., *Ophiostoma novo-ulmi*, *Paracoccidioides brasiliensis*, *Penicillium expansum*, *Pestalotia rhododendri*, *Petriellidium* spp., *Pezicula* spp., *Phialophora gregata*, *Phyllachora pomigena*, *Phymatotrichum omnivora*, *Phylospora abdita*, *Plectosporium tabacinum*, *Polyscytalum pustulans*, *Pseudopeziza medicaginis*, *Pyrenopeziza brassicae*, *Ramulispora sorghi*, *Rhabdocline pseudotsugae*, *Rhynchosporium secalis*, *Sacrocladium oryzae*, *Scenedosporium* spp., *Schizothyrium pomi*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Sclerotium* spp., *Typhula ishikariensis*, *Seimatosporium mariae*, *Lepteutypa cupressi*, *Septocysta ruborum*, *Sphaeloma perseae*, *Sporonema phacidioides*, *Stigmia palmivora*, *Tapesia yallundae*, *Taphrina bullata*, *Thielviopsis basicola*, *Trichoseptoria fructigena*, *Zygophiala jamaicensis*; enfermedades de oidio, por ejemplo las causadas por Erysiphales tales como *Blumeria graminis*, *Erysiphe polygoni*, *Uncinula necator*, *Sphaerotheca fuligena*, *Podosphaera leucotricha*, *Podosphaera macularis* *Golovinomyces cichoracearum*, *Leveillula taurica*, *Microsphaera diffusa*, *Oidiopsis gossypii*, *Phyllactinia guttata* y *Oidium arachidis*; mohos, por ejemplo las causadas por Botryosphaerales tales como *Dothiorella aromatica*, *Diplodia seriata*, *Guignardia bidwellii*, *Botrytis cinerea*, *Botryotinia allii*, *Botryotinia fabae*, *Fusicoccum amygdali*, *Lasiodyplodia theobromae*, *Macrophoma theicola*, *Macrophoma phaseolina*, *Phyllosticta cucurbitacearum*; antraxosis, por ejemplo, las causadas por Glommerelales tales como *Colletotrichum gloeosporioides*, *Colletotrichum lagenarium*, *Colletotrichum gossypii*, *Glomerella cingulata*, y *Colletotrichum graminicola*; y wilts or blights, por ejemplo los causados por Hypocreales tales como *Acremonium strictum*, *Claviceps purpurea*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium virguliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium subglutinans*, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Gerlachia nivale*, *Gibberella fujikuroi*, *Gibberella zeae*, *Gliocladium* spp., *Myrothecium verrucaria*, *Nectria ramulariae*, *Trichoderma viride*, *Trichothecium roseum*, y *Verticillium theobromae*;
- Basidiomicetos, que incluyen tizones, por ejemplo, los provocados por *Ustilaginales* tales como *Ustilago virens*, *Ustilago nuda*, *Ustilago tritici*, *Ustilago zeae*, royas, por ejemplo, las provocadas por *Pucciniales* tales como *Cerotelium fici*, *Chrysomyxa arctostaphyli*, *Coleosporium ipomoeae*, *Hemileia vastatrix*, *Puccinia arachidis*, *Puccinia cacabata*, *Puccinia graminis*, *Puccinia recondita*, *Puccinia sorghi*, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Secalis*, *Pucciniastrum coryli*, o Uredinales tales como *Cronartium ribicola*, *Gymnosporangium juniperiviginianae*, *Melampsora medusae*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phragmidium mucronatum*, *Physopella ampeloidis*, *Tranzschelia discolor* y *Uromyces viciae-fabae*; y otras royas y enfermedades tales como las causadas por *Cryptococcus* spp., *Exobasidium vexans*, *Marasmiellus inoderma*, *Mycena* spp., *Sphaelotheca reiliana*, *Typhula ishikariensis*, *Urocystis agropyri*, *Itersonilia perplexans*, *Corticium invicisum*, *Laetisaria fuciformis*, *Waitea circinata*,

Rhizoctonia solani, *Thanetophorus cucurmeris*, *Entyloma dahliae*, *Entylomella microspora*, *Neovossia molinia* y *Tilletia caries*;

Blastocladiomicetos, tales como *Physoderma maydis*;

5 Mucoromicetos, tales como *Choanephora cucurbitarum*.; *Mucor* spp.; *Rhizopus arrhizus*; así como enfermedades causadas por otras especies y géneros estrechamente relacionados con los enumerados anteriormente.

Además de su actividad fungicida, las composiciones también pueden tener actividad contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*, *Erwinia caratovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, *Strptomyces scabies* y otras especies relacionadas, así como ciertos protozoos.

10 La composición según la invención es particularmente eficaz contra hongos fitopatogénicos pertenecientes a las siguientes clases: Ascomicetos (por ejemplo, *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); Basidiomicetos (por ejemplo, el género *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); hongos imperfectos (también conocidos como Deuteromicetos; por ejemplo, *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* y *Pseudocercospora*); Oomicetos (por ejemplo, *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pseudoperonospora*, *Albugo*, *Bremia*, *Pythium*, *Pseudosclerospora*, *Plasmopara*).

15 Los cultivos de plantas útiles en los que se puede utilizar la composición de acuerdo con la invención incluyen cultivos perennes y anuales tales como plantas de bayas, por ejemplo, moras, arándanos azules, arándanos rojos, frambuesas y frutillas; cereales, por ejemplo, cebada, maíz, mijo, avena, arroz, centeno, sorgo, triticale y trigo; plantas que producen fibra, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, yute y sisal; cultivos de campo, por ejemplo, azúcar y remolacha forrajera, café, lúpulos, mostaza, colza oleaginosa (canola), amapola, caña de azúcar, girasol, té y tabaco; árboles
20 frutales, por ejemplo, los que producen manzana, damasco, palta, plátano, cereza, cítricos, nectarina, durazno, pera y ciruela; pastos, por ejemplo, grama común, pasto azul, agróstide, *Eremochloa ophiuroides*, festuca, *Lolium*, pasto de San Agustín y pasto *Zoysia*; hierbas tales como albahaca, borraja, cebolletas, cilantro, lavanda, apio de monte, menta, orégano, perejil, romero, salvia y tomillo; legumbres, por ejemplo, porotos, lentejas, arvejas y soja; frutos secos, por ejemplo, almendra, anacardo, cacahuete, avellana, maní, pacana, pistacho y nuez; palmeras, por ejemplo, palmera oleaginosa; plantas ornamentales, por ejemplo, flores, arbustos y árboles; otros árboles, por ejemplo, de cacao, coco, oliva y caucho; hortalizas, por ejemplo, espárragos, berenjena, brócoli, repollo, zanahoria, pepino, ajo, lechuga, calabacín, melón, quingombó, cebolla, pimienta, papa, zapallo, ruibarbo, espinaca y tomate; y vides, por ejemplo, uvas.

30 Se debe sobreentender que los cultivos son aquellos que son de origen natural, que se han obtenido mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o que se han obtenido mediante ingeniería genética. Incluyen cultivos que contienen los denominados rasgos externos (p. ej., una mejor estabilidad de almacenamiento, mayor valor nutricional y mejor sabor).

35 Se debe sobreentender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas, como el bromoxinilo, o a clases de herbicidas tales como los inhibidores de ALS, EPSPS, GS, HPPD y PPO. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la canola de verano Clearfield®. Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

40 También se debe sobreentender que los cultivos son aquellos que son resistentes por naturaleza o se han modificado para que sean resistentes a insectos dañinos. Esto incluye plantas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, por ejemplo, para que sean capaces de sintetizar una o más toxinas que actúan selectivamente tales como, por ejemplo, las conocidas que proceden de bacterias productoras de toxinas. Los
45 ejemplos de toxinas que pueden ser expresadas incluyen δ -endotoxinas, proteínas insecticidas vegetativas (Vip), proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, y toxinas producidas por escorpiones, arácnidos, avispas y hongos.

Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que exprese la toxina de *Bacillus thuringiensis* es el maíz Bt KnockOut® (Syngenta Seeds). Un ejemplo de un cultivo que comprende más de un gen que codifica la resistencia a los insecticidas y, por tanto, expresa más de una toxina es VipCot® (Syngenta Seeds). Los cultivos o el material
50 seminal de estos también pueden ser resistentes a múltiples tipos de plagas (los denominados eventos transgénicos apilados cuando se crean mediante modificación genética). Por ejemplo, una planta puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida, al tiempo que es tolerante a los herbicidas, por ejemplo Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

55 Otros ejemplos preferidos de composiciones de acuerdo con la invención son los siguientes (en donde el término "TX1" significa: "un compuesto seleccionado del compuesto n.º 67.002, 67.003, 67.007, 67.009, 67.011, 67.013, 67.014, 67.015 y 67.018, según se define en la Tabla X anterior"):

TX1 + azoxistrobina, TX1 + picoxistrobina, TX1 + piraclostrobrina, TX1 + trifloxistrobina, TX1 + ciproconazol, TX1 +

difenoconazol, TX1 + epoxiconazol, TX1 + metconazol, TX1 + propiconazol, TX1 + mefentrifluconazol, TX1 + protioconazol, TX1 + bixafen, TX1 + fluopiram, TX1 + fluxapiroxad, TX1 + isopirazam, TX1 + sedaxano, TX1 + benzovindiflupir, TX1 + pidiflumetofen, TX1 + acibenzolar-S-metilo, TX1 + clorotalonilo, TX1 + mancozeb y TX1 + ditianón.

5 Las composiciones de la presente invención, incluyendo todas las realizaciones descritas anteriormente y los ejemplos preferentes de las mismas, se pueden mezclar con uno o más pesticidas, incluyendo además fungicidas, insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento, esterilizantes químicos, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación u otros compuestos biológicamente activos para formar un pesticida de múltiples componentes que da un espectro aún más amplio de protección agrícola.

10 Ejemplos de tales protectores agrícolas con los que la composición de la presente invención se pueden formular son:

Fungicidas tales como etridiazol, fluazinam, benalaxilo, benalaxilo-M (kiralaxilo), furalaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M (mefenoxam), dodicin, N'-(2,5-Dimetil-4-fenoxi-fenil)-N-etil-N-metil-formamidina, N'-[4-(4,5-Dicloro-tiazol-2-iloxi)-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, N'-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, etirimol, 3'-cloro-2-metoxi-N-[(3RS)-tetrahydro-2-oxofuran-3-yl]acet-2',6'-xilidida (clozilacón),
 15 ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo, ditianón, aureofungina, blastocidina-S, bifenilo, cloroneb, dicloran, hexaclorobenceno, quintoceno, tecnaceno, (TCNB), tolclofos-metilo, metrafenona, 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, fluopicolida (flupicolida), tioximid, flusulfamida, benomilo, carbendazim, carbendazim clorhidrato, clorfenazol, fuberidazol, tiabendazol, tiofanate-metilo, bentiavalicarb, clobentiazona, probenazol, acibenzolar, betoxazina, piriufenona (IKF-309), acibenzolar-S-metilo, piribencarb (KIF-7767), butilamina, n-butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPBC), iodocarb (butilcarbamato de isopropanilo), butilcarbamato de isopropanilo (iodocarb), picarbutrazox, policarbamato, propamocarb, tolprocarb, 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3,3-tetrametil-indan-4-il)-1-metil-pirazol-4-carboxamida diclocimet, N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-[(2-isopropilfenil)metil]-1-metil-pirazol-4-carboxamida carpropamid, clorotalonilo, flumorf, oxina-cobre, cimoxanil, fenamacril, ciazofamid,
 20 flutianilo, ticoofen, clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina, bupirimato, dinocón, dinopenton, dinobuton, dinocap, meptildinocap, difenilamina, fosdifen, 2,6-dimetil-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona, azitiram, etem, ferbam, mancozeb, maneb, metam, metiram (polyram), metiram-zinc, nabam, propineb, tiram, vapam (metam sodium), zineb, ziram, ditionioéter, isoprotolano, etaboxam, fosetilo, fosetilo-Al (fosetilo-al), bromuro de metilo, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, ciclafuramid, fenfuram, validamicina, estreptomicina, (2RS)-2-bromo-2-(bromometil)glutaronitrilo (bromotalonil), dodina, doguadina, guazatina, iminoctadina, iminoctadina triacetato, 2,4-D, 2,4-DB, kasugamicina, dimetirimol, fenhexamid, himexazol, hidroxisoxazol imazalilo, sulfato de imazalilo, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol, fenamidona, mezcla de Bordeaux, polisulfuro de calcio, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, óxido de cobre, azufre, carbarilo, ftalida (ftalida), dingjunezuo (Jun Si Qi), oxatiapirolina, fluoroimida, mandipropamida, KSF-1002, benzamorf, dimetomorf, fenpropimorf, tridemorf, dodemorf, dietofencarb, acetato de fentina, hidróxido de fentina, carboxina, oxicarboxina, drazoxolón, famoxadón, m-fenilfenol, p-fenilfenol, tribromofenol (TBP), 2-[2-[(7,8-difluoro-2-metil-3-quinolil)oxi]-6-fluoro-fenil]propan-2-ol 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolil)oxi]fenil]propan-2-ol ciflufenamida, ofurace, oxadixilo, flutolanilo, mepronilo, isofetamid, fencpiclonilo, fludioxonilo, pencicurón, edifenfos, iprobenfos, pirazofos, ácidos fosforosos, tecloftalam, captafol, captan, ditalimfos, triforina, fenpropidina, piperalina, ostol, 1-metilciclopropeno, 4-CPA, clormequat, clofencet, diclorprop, dimetipin, endotal, etefón, flumetralina, forclorfenurón, ácido giberélico, giberelinas, himexazol, hidrazida maleica, mepiquat, naftaleno acetamida, paclobutrazol, prohexadiona, prohexadiona, prohexadiona, tidiazurón, tribufos (fosforotriato tributilo), trinexpac, uniconazol, ácido acético α -naftaleno, polioxina D (polioxrim), BLAD, citosan, fenoxanilo, folpet, 3-(difluorometil)-N-metoxi-1-metil-N-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil)etil] pirazol-4-carboxamida,
 45 bixafen, fluxapiroxad, furametpir, isopirazam, penflufeno, pentiopirad, sedaxane, fenpirazamina, diclomezina, pirifenox, boscalid, fluopiram, diflumetorim, fenarimol, 5-fluoro-2-(p-tolilmetoxi)pirimidin-4-amina ferimzona, dimetaclona (dimetaclona), piroquilón, proquinazid, etoxiquina, quinoxifeno, 4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolil) isoquinolina 4,4-difluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolil) isoquinolina 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-(3-quinolil) isoquinolina 9-fluoro-2,2-dimetil-5-(3-quinolil)-3H-1,4-benzoxazepina, tebufloquina, ácido oxolínico, cinometionato (oxitioquinox, quinoximetonato), espiroxamina, (E) -N-metil-2-[2-(2, 5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida, (mandestrobina), azoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, enoxastrobina fenamistrobina, flufenoxistrobina, fluoxastrobina, cresoxim-metil, mandestrobina, metaminostrobina, metominostrobina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclastrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, triclopircarb, trifloxistrobina, amisulbrom, diclofluanida, toliifluanida, pero-3-inil N-[6-[[[(Z)-[(1-metiltetrazol-5-il)-fenyl-metylene]amino]oximetil]-2-piridil] carbamato, dazomet, isotianilo, tiadinilo, tifulazamida, bentiazol (TCMTB), siltiofam, zoxamida, anilazina, triciclazol, (+ -)-cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol(huanjunzuo), 1-(5-bromo-2-piridil)-2-(2,4-difluorofenil)-1,1-difluoro-3-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol 2-(1-terc-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol (TCDP), azaconazol, bitertanol (biloxazol), bromuconazol, climbazol, ciproconazol, difenoconazol, dimetconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triazóxido, triticonazol, mefentrifluconazol, 2-[[[1R, 5S)-5-[(4-fluorofenil)metil]-1-hidrox-2,2-dimetil-ciclopentil] metil]4H-1,2,4-triazol-3-tione 2-[[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-4H-1,2,4-triazol-3-tiona, ametoctradina (imidio), iprovalicarbo, valifenalato, 2-bencil-4-clorofenol (clorofeno), alcohol alílico, azafenidina,

cloruro de benzalconio, cloropicrina, cresol, daracida, diclorofen (diclorofeno), difenzoquat, dipiritiona, cloruro de N-(2-p-clorobenzoiletil)-hexaminio, NNF-0721, octilnona, oxasulfurón, propamidina y ácido propiónico.

5 Insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprida, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, bifenazato, buprofezina, carbofurano, cartap, clorantraniliprol (DPX-E2Y45), clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifós, clorpirifós-metilo, cromafenozida, clotianidina, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinona, dieldrina, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurano, diofenolán, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701), flufenoxurón, fonofós, halofenozida, hexaflumurón, hidrametilnona, imidacloprida, indoxacarb, 10 isofenós, lufenurón, malatión, metaflumizona, metaldehído, metamidofós, metidatión, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoflutrina, monocrotofós, metoxifenozida, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón (XDE-007), oxamilo, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofós, proflutrina, pimetozina, pirafluprol, piretrina, piridalilo, pirifluquinazona, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno (BSN 2060), espirotetramat, sulprofós, tebufenozida, teflubenzurón, 15 teflutrina, terbufós, tetraclorvinfós, tiacloprida, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrina, triazamato, triclorfón y triflumurón;

bactericidas tales como estreptomina;

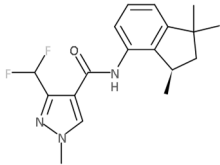
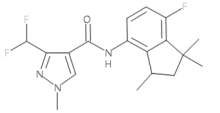
acaricidas tales como amitraz, quinometionat, clorobencilato, cienopirafeno, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y tebufenpirad; y

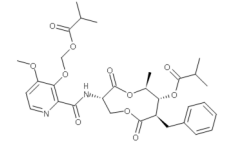
20 agentes biológicos tales como *Bacillus thuringiensis*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, y bacterias, hongos y virus entomopatógenos.

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden una relación en peso del componente (A) y el componente (B) en el intervalo de 30:1 a 1:40.

25 Las tasas de mezclado en campo preferidas: compuesto de fórmula (I) de la Tabla X y, también, las relaciones preferidas de la pareja de mezcla: un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X, se proporcionan en la siguiente tabla para determinadas parejas de mezcla individuales preferidas:

Pareja de mezcla	Las tasas de campo preferidas de la pareja de mezcla (B) : compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación más preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)
Azoxistrobina	60 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 75 g/ha	entre 3:1 y 1:3	5:4 - 4:5
Trifloxiestrobina	60 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 75 g/ha	entre 3:1 y 1:3	5:4 - 4:5
Ciproconazol	60 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 75 g/ha	entre 3:1 y 1:3	5:4 - 4:5
Difenoconazol	75 g/ha : 60 g/ha o 75 g/ha : 75 g/ha	entre 5:2 y 2:5	5:4
Protioconazol	70 g/ha : 60 g/ha o	entre 1:3 y 3:1	7:5 - 5:7

Pareja de mezcla	Las tasas de campo preferidas de la pareja de mezcla (B) : compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación más preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)
	70 g/ha : 75 g/ha		
Mefentrifluconazol	100 g/ha : 60 g/ha o 150 g/ha : 60 g/ha	entre 4:1 y 2:3	5:3 - 5:2
Bixafeno	60 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 75 g/ha	entre 1:3 y 3:1	entre 2:3 y 4:3
Fluxapiroxad	60 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 75 g/ha	entre 1:3 y 3:1	entre 2:3 y 4:3
Isopirazam	125 g/ha : 60 g/ha	entre 1:3 y 3:1	entre 1:1 y 5:2
Sedaxano	125 g/ha : 60 g/ha	entre 1:3 y 3:1	entre 1:1 y 5:2
Benzovindiflupir	45 g/ha : 60 g/ha o 45 g/ha : 45 g/ha	1:2 – 2:1	3:4, 4:3, especialmente más preferido es 3:4 – 1:1
	20 g/ha : 60 g/ha o 40 g/ha : 75 g/ha	entre 1:4 y 4:1	entre 1:3 y 1:2
 Fluindapir	40 g/ha : 60 g/ha o 60 g/ha : 60 g/ha	entre 1:2 y 2:1	entre 3:2 y 2:3

Pareja de mezcla	Las tasas de campo preferidas de la pareja de mezcla (B) : compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)	Relación más preferida de la pareja de mezcla (B) : un compuesto de fórmula (I) de la Tabla X (A)
 <p>UK-2A (fenpicoxamid) procida</p>	<p>130 g/ha : 60 g/ha o 130 g/ha : 75 g/ha</p>	<p>entre 4:1 y 1:4</p>	<p>entre 3:1 y 1:1</p>
<p>Clorotalonilo</p>	<p>1000 g/ha : 60 g/ha o 1000 g/ha : 45 g/ha</p>	<p>entre 25:1 y 15:1</p>	<p>entre 16:1 y 23:1</p>
<p>Mancozeb</p>	<p>1500 g/ha : 60 g/ha o 1500 g/ha : 45 g/ha</p>	<p>entre 38:1 y 20:1</p>	<p>entre 24:1 y 34:1</p>

Las mezclas descritas anteriormente pueden emplearse en un método para controlar plagas, que comprende aplicar una composición que comprende una mezcla tal como se ha descrito anteriormente a las plagas o a su entorno, con la excepción de un método para tratar el cuerpo humano o animal mediante cirugía o terapia y métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.

5

Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula (I) seleccionado de la Tabla X (anterior) y uno o más principios activos como se ha descrito anteriormente se pueden aplicar en, por ejemplo, una sola forma "mezcla preparada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones separadas de los componentes principios activos individuales, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de una manera secuencial, es decir, uno después del otro con un período razonablemente corto, tal como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula (I) seleccionados de la Tabla X (anterior) y los principios activos como se ha descrito anteriormente no es esencial para trabajar con la presente invención.

10

Las composiciones de la presente invención también pueden usarse para mejorar cultivos.

15

De acuerdo con la presente invención, 'mejora de cultivos' significa mejora en el vigor de la planta, mejora en la calidad de la planta, mejora de la tolerancia a factores de estrés y/o mejora de la eficiencia del uso de entrada.

De acuerdo con la presente invención, una "mejora en el vigor de la planta" significa que ciertos rasgos se mejoran cualitativamente o cuantitativamente en comparación con el mismo rasgo en una planta de control que se ha cultivado en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Estos rasgos incluyen, sin carácter limitante, germinación temprana y/o mejorada, emergencia mejorada, capacidad para usar menos semillas, mayor crecimiento de las raíces, sistema de raíces más desarrollado, mayor nodulación de las raíces, mayor crecimiento de vástagos, macollaje mayor, brotes más fuertes, brotes más productivos, implantación mejor o mayor, menor vuelco de la planta (encamado), aumento y/o mejora en la altura de la planta, aumento del peso (en húmedo o en seco) de la planta, hojas más grandes, mayor verdor de las hojas, mayor contenido de pigmento, mayor actividad fotosintética, floración más temprana, panículas más largas, madurez temprana de los granos, mayor tamaño de semilla, fruta o vaina, mayor cantidad de vainas o espigas, mayor cantidad de semilla por vaina o espiga, mayor masa de las semillas, llenado de las semillas mejorado, menos hojas basales muertas, ralentización de la senescencia, mejor vitalidad de la planta, niveles aumentados de aminoácidos en tejidos de almacenamiento y/o menos insumos requeridos (por ej., se requiere menos fertilizante, agua y/o laboreo). Una planta con un mejor vigor puede experimentar un aumento en cualquiera de los rasgos mencionados anteriormente o cualquier combinación o dos o más de los rasgos mencionados anteriormente.

20

25

30

De acuerdo con la presente invención, una "mejora en la calidad de la planta" significa que ciertos rasgos se mejoran cualitativamente o cuantitativamente en comparación con el mismo rasgo en una planta de control que se ha cultivado

en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Tales rasgos incluyen, pero no se limitan a los mismos, la mejora del aspecto visual de la planta, reducción de etileno (reducción de la producción y/o la inhibición de la recepción), mejora de la calidad del producto cosechado, por ejemplo, semillas, frutas, hojas, verduras (tal calidad mejorada puede manifestarse como un mejor aspecto visual del material cosechado), mejora del contenido de hidratos de carbono (por ejemplo, mayores cantidades de azúcar y/o almidón, mejor relación de ácido de azúcar, reducción de azúcares reductores, mayor tasa de desarrollo de azúcar), mejora del contenido de proteínas, mejora del contenido de y composición del aceite, valor nutricional mejorado, reducción de los compuestos antinutricionales, propiedades organolépticas mejoradas (por ejemplo, mejor sabor) y/o beneficios para la salud del consumidor o mejorados (por ejemplo, aumento de los niveles de vitaminas y antioxidantes), características mejoradas de posteriores a la cosecha (por ejemplo, una mayor vida útil y/o estabilidad de almacenamiento, fácil procesabilidad, más fácil extracción de compuestos), desarrollo de cultivos más homogénea (por ejemplo, germinación, floración y/o fructificación de las plantas sincronizadas), y/o mejora de la calidad de la semilla (por ejemplo, para su uso en temporadas siguientes). Una planta con una mejor calidad puede experimentar un aumento en cualquiera de los rasgos mencionados anteriormente o cualquier combinación o dos o más de los rasgos mencionados anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, una "mejora en la tolerancia a los factores de estrés" significa que ciertos rasgos se mejoran cualitativamente o cuantitativamente en comparación con el mismo rasgo en una planta de control que se ha cultivado en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. Estos rasgos incluyen, sin carácter limitante, mayor tolerancia y/o resistencia a factores de estrés abiótico que producen condiciones de cultivo subóptimas tales como sequía (p. ej., cualquier estrés que produzca una falta de contenido de agua en las plantas, una falta de potencial de absorción de agua o una reducción en el suministro de agua a las plantas), exposición al frío, exposición al calor, estrés osmótico, estrés UV, inundación, aumento de la salinidad (p. ej., en el suelo), mayor exposición a minerales, exposición al ozono, alta exposición a la luz y/o disponibilidad limitada de nutrientes (p. ej., nutrientes que contienen nitrógeno y/o fósforo). Una planta con una mejor tolerancia a factores de estrés puede experimentar un aumento en cualquiera de los rasgos mencionados anteriormente o cualquier combinación o dos o más de los rasgos mencionados anteriormente. En el caso de estrés por sequía y falta de nutrientes, dichas mejores tolerancias pueden deberse a, por ejemplo, una captación, un uso o una retención de agua y nutrientes más eficaces.

De acuerdo con la presente invención, una "mejora en la eficiencia de uso inicial" significa que las plantas pueden crecer con mayor eficacia usando los niveles dados de entradas iniciales en comparación con el crecimiento de las plantas de control que se ha cultivado en las mismas condiciones en ausencia del método de la invención. En particular, los insumos incluyen, sin carácter limitante, fertilizante (tal como nitrógeno, fósforo, potasio, micronutrientes), luz y agua. Una planta con mejor eficacia en el uso de insumos puede tener un uso mejorado de cualquiera de los insumos mencionados anteriormente o cualquier combinación de dos o más de los insumos mencionados anteriormente.

Otras mejoras de cultivos de la presente invención incluyen una disminución en la altura de la planta o una reducción del macollaje, que son aspectos beneficiosos en cultivos o condiciones en las que es deseable tener menos biomasa y menos vástagos.

Cualquiera o todas las mejoras de cultivos mencionadas anteriormente pueden producir un mejor rendimiento al mejorar, p. ej., la fisiología de la planta, el crecimiento y el desarrollo de la planta y/o la estructura de la planta. En el contexto de la presente invención, el término "rendimiento" incluye, sin carácter limitante, (i) un aumento en la producción de biomasa, rendimiento del grano, contenido de almidón, contenido de aceite y/o contenido proteico, que puede ser el resultado de (a) un aumento en la cantidad producida por la planta *per se* o (b) una mejor capacidad para cosechar materia vegetal, (ii) una mejora en la composición del material cosechado (p. ej., mejores relaciones azúcar/ácido, mejor composición de aceite, mayor valor nutricional, reducción de compuestos antinutricionales, mayores beneficios para la salud del consumidor) y/o (iii) una capacidad mejorada/favorecida para cosechar el cultivo, mejor procesabilidad del cultivo y/o una mejor estabilidad de almacenamiento/periodo de conservación. Un mejor rendimiento de una planta agrícola significa que, cuando es posible tomar una medida cuantitativa, el rendimiento de un producto de la planta respectiva aumenta una cantidad cuantificable en comparación con el rendimiento del mismo producto de la planta producida en las mismas condiciones, pero sin aplicar la presente invención. De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el rendimiento aumente al menos un 0.5%, más preferentemente al menos un 1%, incluso más preferentemente al menos un 2%, aún más preferentemente al menos un 4%, preferentemente un 5% o incluso más.

Cualquiera o todas las mejoras de cultivos anteriores pueden llevar a una mejor utilización de la tierra, es decir, tierra que no ha estado previamente disponible o subóptima para que el cultivo sea posible. Por ejemplo, puede que sea posible cultivar plantas que muestran un aumento de la capacidad para sobrevivir en condiciones de sequía, en áreas de lluvia subóptimas, p. ej., quizás en el borde de un desierto o incluso el mismo desierto.

En un aspecto de la presente invención, las mejoras de cultivos se realizan en ausencia sustancial de presión debida a plagas y/o enfermedades y/o estrés abiótico. En otro aspecto de la presente invención, se realizan mejoras en el vigor, tolerancia al estrés, calidad y/o rendimiento de la planta en ausencia sustancial de presión debida a plagas y/o enfermedades. Por ejemplo, se pueden controlar las plagas y/o enfermedades con un tratamiento pesticida que se aplique antes o a la vez que el método de la presente invención. En otro aspecto más de la presente invención, se realizan mejoras en el vigor, tolerancia al estrés, calidad y/o rendimiento de la planta en ausencia de presión debida a

plagas y/o enfermedades. En otra realización, se realizan mejoras en el vigor, calidad y/o rendimiento de la planta en ausencia o ausencia sustancial de estrés abiótico.

Las composiciones de la presente invención también se pueden usar en el campo de la protección de productos almacenados contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, se entiende que el término "productos almacenados" denota sustancias naturales de origen vegetal y/o animal y sus formas procesadas, que se han sacado de su ciclo de vida natural y para las que se desea una protección prolongada. Los productos almacenados de origen vegetal, tales como plantas o partes de las mismas, por ejemplo, tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutas o granos, se pueden proteger en el estado recién cosechado o en forma procesada, tal como presecado, humedecidos, triturados, molidos, prensados o asados. Dentro de la definición de productos almacenados también entra la madera, ya sea en forma de madera en bruto, tales como madera de construcción, torres de alta tensión y barreras, o en forma de artículos acabados, tales como muebles u objetos hechos de madera. Los productos almacenados de origen animal son pieles, cueros, pelos, pelos y similares. La composición según la presente invención puede prevenir los efectos desventajosos tales como la descomposición, la decoloración o el moho. Preferiblemente "productos almacenados" se entiende que denota sustancias naturales de origen vegetal y/o sus formas procesadas, más preferentemente frutas y sus formas procesadas, como manzanas, frutas de hueso, bayas y frutas cítricas y sus formas procesadas. En otra realización preferida de los "productos almacenados" de la invención se entiende que denota madera.

Por lo tanto, un aspecto adicional de la presente invención es un método para proteger productos almacenados, que comprende aplicar a los productos almacenados una composición de acuerdo con la invención.

La composición de la presente invención también se puede usar en el campo de la protección de productos almacenados contra el ataque de hongos. De acuerdo con la presente invención, la expresión "material técnico" incluye papel; alfombras; construcciones; sistemas de refrigeración y calefacción; pared tableros; ventilación y sistemas de aire acondicionado y similares; preferentemente se entiende que "material técnico" designa tableros de pared. La composición según la presente invención puede prevenir los efectos desventajosos tales como la descomposición, la decoloración o el moho.

La composición de acuerdo con la se formula generalmente de varias formas utilizando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden presentarse en varias formas físicas, p. ej., en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, microgránulos efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, suspensiones en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, p. ej., descritas en el Manual sobre Desarrollo y Uso de las especificaciones de la FAO y la OMS para Pesticidas, Naciones Unidas, primera edición, segunda revisión (2010). Tales formulaciones pueden utilizarse directamente o diluirse antes de su uso. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, p. ej., mezclando el principio activo con los adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, disoluciones, dispersiones o emulsiones. Los principios activos también pueden formularse con otros adyuvantes tales como sólidos finamente divididos, aceites minerales, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de los mismos.

Los principios activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas. Las microcápsulas contienen los principios activos en un portador poroso. Esto permite liberar los principios activos en el entorno en cantidades controladas (p. ej., liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro comprendido entre 0.1 y 500 micras. Contienen principios activos en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 25 y un 95% en peso del peso de la cápsula. Los principios activos pueden estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas de encapsulación pueden comprender, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno / butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos para el experto en la técnica. De manera alternativa, pueden formarse microcápsulas muy finas en las que el principio activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia base, pero las microcápsulas en sí no están encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención son conocidos per se. Como portadores líquidos pueden utilizarse: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metilacetona, ciclohexanona, anhídridos de ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, butil éter de dietilenglicol, etil éter de dietilenglicol, metil éter de dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, metil éter de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, butil éter de etilenglicol, metil éter de etilenglicol, gamma-butirolactona,

5 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, isoamilmetilcetona, isobutilmetilcetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol, ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metil propilenglicólico, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metil éter de propilenglicol, metil éter de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares.

10 Los vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, kieselguhr, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y sustancias similares.

15 Pueden utilizarse convenientemente un gran número de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de ser utilizadas. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y pueden utilizarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecibencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como nonilfenol etoxilado; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales 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 polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de tipo mono- y dialquifosfato; y además otras sustancias descritas, p. ej., en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey (1981).

20 Los adyuvantes adicionales que pueden utilizarse en formulaciones pesticida incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, agentes auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, sustancias y tampones neutralizantes o que modifican el pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la captación, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, y fertilizantes líquidos y sólidos.

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden incluir un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, alquil ésteres de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite en la formulación de acuerdo con la invención es generalmente de 0.01 a 10%, basado en la mezcla que se va a aplicar. Por ejemplo, el aditivo oleoso puede añadirse a un tanque de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos 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 alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo bovino. Los aditivos oleosos preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (laurato de metilo, palmitato de metilo y oleato de metilo, respectivamente). Muchos de los derivados oleosos se describen en *Compendium of Herbicide Adjuvants*, 10.^a edición, Southern Illinois University, 2010.

40 Las formulaciones contienen en general de 0.1 a 99 % en peso, especialmente de 0.1 a 95 % en peso, de compuestos de fórmula (I) y (II) y de 1 a 99.9 % en peso de un adyuvante de formulación que incluye, preferiblemente, de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales pueden formularse preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

50 Las tasas de aplicación varían dentro de unos límites amplios y dependen de la naturaleza de la tierra, el método de aplicación, la planta de cultivo, la plaga que ha de controlarse, las condiciones climáticas dominantes y otros factores determinados por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo objetivo. A modo de guía general, los compuestos pueden aplicarse con una tasa comprendida entre 1 y 2000 l/ha, especialmente entre 10 y 1000 l/ha.

Las formulaciones preferidas pueden presentar las siguientes composiciones (% en peso):

55 Concentrados emulsionables:

principio activo: de un 1 a un 95%, preferentemente de un 60 a un 90%

agente tensioactivo: de un 1 a un 30%, preferentemente de un 5 a un 20%

ES 2 789 582 T3

portador líquido: de un 1 a un 80%, preferentemente de un 1 a un 35%

Polvos:

principio activo: de un 0.1 a un 10%, preferentemente de un 0.1 a un 5%

portador sólido: de un 99.9 a un 90%, preferentemente de un 99.9 a un 99%

5 Concentrados en suspensión:

principio activo: de un 5 a un 75%, preferentemente de un 10 a un 50%

agua: de un 94 a un 24%, preferentemente de un 88 a un 30%

agente tensioactivo: de un 1 a un 40%, preferentemente de un 2 a un 30%

Polvos humectables:

10 principio activo: de un 0.5 a un 90%, preferentemente de un 1 a un 80%

agente tensioactivo: de un 0.5 a un 20%, preferentemente de un 1 a un 15%

portador sólido: de un 5 a un 95%, preferentemente de un 15 a un 90%

Gránulos:

principio activo: de un 0.1 a un 30%, preferentemente de un 0.1 a un 15%

15 portador sólido: de un 99.5 a un 70%, preferentemente de un 97 a un 85%

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

<u>Polvos humectables</u>	a)	b)	c)
principios activos	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
diisobutilnaftalenosulfato de sodio	-	6 %	10 %
éter fenólico de polietilenglicol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico sumamente dispersado	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	-

Se mezcla la combinación exhaustivamente con los adyuvantes y se muele la mezcla exhaustivamente en un molino adecuado, proporcionando polvos humectables que pueden diluirse con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

<u>Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
principios activos	25 %	50 %	75 %
aceite mineral ligero	5 %	5 %	5 %
ácido silícico sumamente dispersado	5 %	5 %	-
Caolín	65 %	40 %	-
Talco	-		20

20 Se mezcla la combinación exhaustivamente con los adyuvantes y se muele la mezcla exhaustivamente en un molino adecuado, proporcionando polvos que pueden usarse directamente para el tratamiento de semillas.

<u>Concentrado emulsionable</u>	
---------------------------------	--

ES 2 789 582 T3

principios activos	10 %
éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecilbencenosulfonato de calcio	3 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4 %
Ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

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

<u>Polvos</u>	a)	b)	c)
principios activos	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
Caolín	-	94 %	-
relleno mineral	-	-	96 %

Se obtienen polvos listos para usar mezclando la combinación con el portador y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Tales polvos también se pueden utilizar en recubrimientos de semillas en seco.

<u>Gránulos extrusores</u>	
principios activos	15 %
lignosulfonato de sodio	2 %
carboximetilcelulosa	1 %
Caolín	82 %

Se mezcla la combinación y se muele con los adyuvantes, y se humedece la mezcla con agua. La mezcla se extruye y después se seca en una corriente de aire.

<u>Gránulos recubiertos</u>	
principios activos	8 %
polietilenglicol (peso molecular 200)	3 %
Caolín	89 %

La combinación finamente molida se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen los gránulos recubiertos que no generan polvo.

Concentrado en suspensión

principios activos	40 %
propilenglicol	10 %
éter nonilfenólico de polietilenglicol (15 moles de óxido de etileno)	6 %
Lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	1 %
agua	32 %

Se mezcla íntimamente la combinación finamente molida con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a

partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando tales diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como material de propagación vegetal y pueden protegerse contra la infestación por parte de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

principios activos	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de butanol PO/EO	2 %
Tristirenefenol con 10-20 moles de EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0.5 %
sal cálcica de pigmento monoazo	5 %
Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	0.2 %
agua	45.3 %

5 Se mezcla íntimamente la combinación finamente molida con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando tales diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como material de propagación vegetal y pueden protegerse contra la infestación por parte de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

Suspensión de cápsulas de liberación lenta

10 Se mezclan 28 partes de la combinación con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de una mezcla de diisocianato de tolueno/polifenilisocianato de polimetileno (8:1). Esta mezcla se emulsiona en una mezcla de 1.2 partes de alcohol polivinílico, 0.05 partes de un antiespumante y 51.6 partes de agua hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2.8 partes de 1,6-diaminohexano en 5.3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que finaliza la reacción de polimerización. Se estabiliza la suspensión de cápsulas obtenida añadiendo 0.25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de suspensión de cápsulas contiene un 28% de los principios activos. El diámetro medio de cápsula es de 8-15 micrómetros. Se aplica la formulación resultante a las semillas como una suspensión acuosa en un equipo adecuado para dicho fin.

15 En general, la relación en peso entre (A) y (B) es 2000:1 a 1:1000. Un ejemplo no limitante de tales relaciones en peso es el compuesto de fórmula (I): componente (B) compuesto de 10:1. La proporción entre el componente (A) y el componente (B) es, preferentemente, de 100:1 a 1:100, más preferentemente de 20:1 va 1:50.

20 La composición que comprende el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II) puede mostrar un efecto sinérgico. Esto sucede siempre que la acción de una combinación de principio activo es mayor que la suma de las acciones de los componentes individuales. La acción esperada E para una combinación determinada de principios activos sigue la denominada fórmula de COLBY y se puede calcular según se indica a continuación (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, Vol. 15, páginas 20-22; 1967):

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

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

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

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

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

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

Sin embargo, además de la acción sinérgica real con respecto a la actividad fungicida, la composición según la invención puede también tener propiedades ventajosas sorprendentes. Ejemplos de tales propiedades ventajosas que pueden mencionarse son: degradabilidad más ventajosa; comportamiento toxicológico y/o ecotoxicológico mejorado;

o mejores características de las plantas útiles, incluyendo: emergencia, rendimiento de los cultivos, sistema radicular más desarrollado, aumento del macollamiento, aumento de la altura de la planta, limbo de la hoja más grande, menos hojas basales muertas, vástagos más fuertes, menor necesidad de fertilizantes, menos semillas necesarias, vástagos más productivos, floración más temprana, madurez temprana del grano, menos verso de la planta (encamado), aumento de crecimiento de los brotes, mayor vigor de las plantas y germinación temprana.

La composición de acuerdo con la invención se puede aplicar a los microorganismos fitopatógenicos, las plantas útiles, el emplazamiento de las mismas, el material de propagación de las mismas, los productos almacenados o los materiales técnicos amenazados por el ataque de los microorganismos.

La composición de acuerdo con la invención se puede aplicar antes o después de la infección de las plantas útiles, el material de propagación de las mismas, los productos almacenados o los materiales técnicos por los microorganismos.

La cantidad de una composición de acuerdo con que debe aplicarse, dependerá de diversos factores, tales como los compuestos empleados; el sujeto del tratamiento, tal como, por ejemplo, plantas, suelo o semillas; el tipo de tratamiento, tal como, por ejemplo, pulverización, espolvoreado o tratamiento de semillas; el propósito del tratamiento, tal como, por ejemplo, profiláctico o terapéutico; el tipo de hongo que debe controlarse o el tiempo de aplicación.

Cuando se aplica a las plantas útiles, el componente (A) se aplica típicamente a una tasa de 5 a 2000 g i.a./ha, en particular 10 a 1000 g i.a./ha, por ejemplo 50, 75, 100 o 200 g i.a./ha, típicamente en asociación con de 1 a 5000 g i.a./ha, particularmente de 2 a 2000 g i.a./ha, por ejemplo 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g i.a./ha del componente (B).

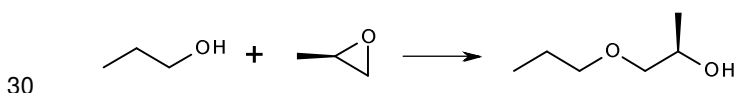
En la práctica agrícola, la tasa de aplicación de la composición de acuerdo con la invención depende del tipo de efecto deseado, y típicamente varía de 20 a 4000 g de composición total por hectárea.

Cuando la composición de acuerdo con la invención se utiliza para el tratamiento de semillas, generalmente son suficientes tasas de 0.001 a 50 g de un compuesto del componente (A) por kg de semilla, preferiblemente de 0.01 a 10 g por kg de semilla, y 0.001 a 50 g de un compuesto del componente (B), por kg de semillas, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semilla.

25 **Ejemplos sintéticos de compuestos (I) (no de acuerdo con la invención):**

Usando técnicas descritas a continuación y técnicas análogas a las descritas en el documento WO 12/146125 (pág.370-378) y técnicas adicionales conocidas para el experto en la materia, por ejemplo, como se encuentra en el documento WO 08/101682 (pág.22-33), se pueden preparar compuestos de fórmula (I).

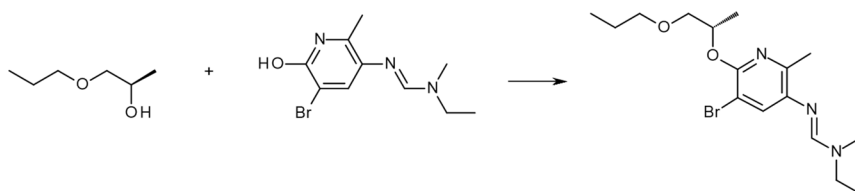
Preparación de (2R)-1-propoxipropan-2-ol



A una solución enfriada en baño de hielo de THF (400 ml) en atmósfera inerte (Ar) cargada con hidruro sódico (12 g, 490 mmol, 5 equiv.) se añadió gota a gota 1-propanol (40 ml, 490 mmol, 5 equiv). El baño de hielo se retiró y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, a continuación, gota a gota se añadió (2R) -2-metiloxirano (5.8 g, 99 mmol) y la reacción se agitó durante 18 h con calentamiento a 50 °C. Después de este tiempo, la CG-EM y la RMN indicaron que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de inactivar con una solución acuosa de NH₄Cl y extraer con diclorometano. La capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó a vacío (sin descender por debajo de 200 mbar) a 30 °C y proporcionó el compuesto del título (4.4 g, 38 % de rendimiento) como un líquido amarillo.

40 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.00 – 3.87 (1H, m) 3.50 – 3.40 (m, 3H), 3.30 – 3.20 (m, 1H), 2.64 (d, 1H), 1.61 (m, 2H), 1.12 (d, 3H), 0.95 (t, 3H)

Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina

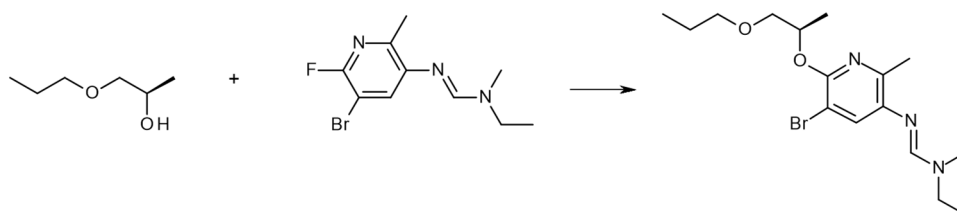


45 A una suspensión en agitación de N'-[5-bromo-6-hidroxi-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.75 g, 2.8 mmol) en THF (15 ml), (2R)-1-propoxipropan-2-ol (0.36 g, 3 mmol, 1.1 equiv) y trifenilfosfina (0.80 g, 3 mmol, 1.1 equiv) se añadieron a temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, gota a gota se añadió DIAD

(diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.60 ml, 3 mmol, 1.1 equiv) durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la LC-EM indicó que el material de partida casi se había consumido y la mezcla de reacción se inactivó con agua (40 ml). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3x50 ml). La capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para dar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en fase inversa para dar el compuesto deseado (0.10 g, 10% de rendimiento).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (s ancho, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (m ancho, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

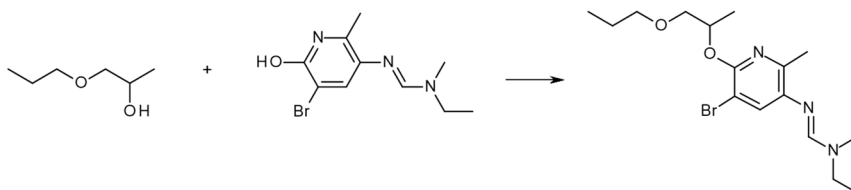
10 Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1*R*)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



A una solución enfriada en baño de hielo de (2*R*)-1-propoxipropan-2-ol (0.103 g, 0.88 mmol, 1.2 equiv) en DMF (4 ml) en atmósfera inerte (Ar), se añadió terc-butóxido de potasio (0.25 g, 2.19 mmol, 3 equiv) y trifenilfosfina (0.14 g, 0.55 mmol, 1.5 equiv). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos antes de añadir N'-(5-bromo-6-fluoro-2-metil-3-piridil)-N-etil-N-metil-formamidina (0.20 g, 0.73 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente y se inactivó con agua tras la finalización. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2 x 50 mL). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua (3x50 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtraron. El disolvente se retiró al vacío para dar un residuo marrón, que se purificó mediante cromatografía en fase inversa para dar el compuesto deseado (0.130 g, 13% de rendimiento).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (s ancho, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.50 – 3.30 (m ancho, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

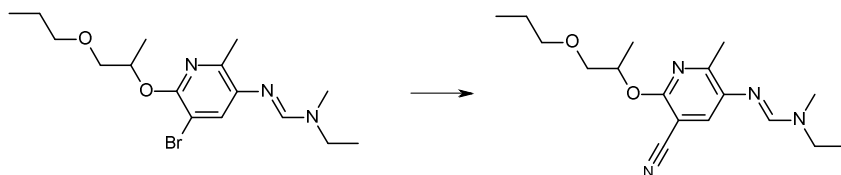
Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



A una suspensión en agitación de N'-(5-bromo-6-hidroxi-2-metil-3-piridil)-N-etil-N-metil-formamidina (6.0 g, 22.05 mmol) en THF (30 ml), 1-propoxipropan-2-ol (3.53 g, 26.46 mmol, 1.2 equiv) y trifenilfosfina (6.94 g, 26.46 mmol, 1.2 equiv) se añadieron a temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, gota a gota se añadió DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (5.21 ml, 26.46 mmol, 1.2 equiv) durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la LC-EM indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se concentró al vacío. El heptano se añadió al residuo y la mezcla se enfrió con un baño de hielo para recrystallizar óxido de trifenilfosfina. El residuo marrón se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, heptano / acetato de etilo, v / v = 90/10 a 4/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (7.80 g, 95 % de rendimiento) como un aceite de color amarillo claro.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (s ancho, 1H), 7.24 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (m ancho, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

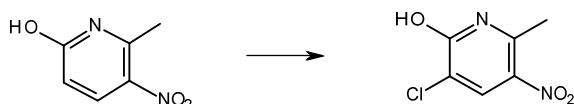
Preparación de N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



5 A una solución agitada de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (0.25 g, 0.67 mmol) en DMF (1 ml) en atmósfera inerte (Ar), se añadieron cianuro de cinc (0.087 g, 0.74 mmol, 1.1 equiv) y tetraquis (trifenilfosfina) paladio (0.23 g, 0.20 mmol, 0.3 equiv) y la mezcla de reacción se agitó durante 18 horas con calentamiento a 120 °C. Después de este tiempo, la TLC y la LC-EM indicaron que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de inactivar con agua. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2x30 ml). La capa orgánica se combinó con salmuera (3x50 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó al vacío para dar un residuo marrón que se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, heptano / acetato de etilo, v / v = 90/10 a 70/30). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (0.207 g, 97% de rendimiento) como un aceite de color amarillo claro.

10 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 – 7.30 (s ancho, 1H), 7.20 (s, 1H), 5.50 – 5.40 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.40 (m, 3H), 3.45 – 3.30 (m ancho, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 1.65 – 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.90 (t, 3H).

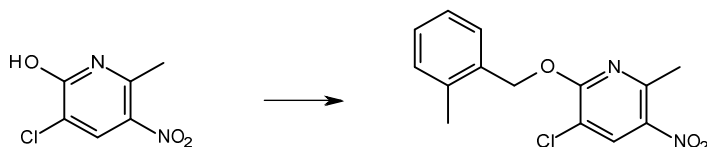
15 Preparación de 3-cloro-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol



20 A una suspensión enfriada en baño de hielo de 6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (0.50 g, 3.24 mmol) en acetonitrilo (5 ml) en atmósfera inerte (Ar), se añadió N-clorosuccinimida (0.43 g, 3.24 mmol, 1 equiv) en porciones. La mezcla de reacción se agitó durante 20 h con calor a 67°C. En ese momento, la LC-MS indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar 0°C y el precipitado se filtró para proporcionar el compuesto del título (0.36 g, 48% de rendimiento) como un sólido beige-blanco.

¹H RMN (400 MHz, CD₃OD): δ (ppm) 8.5 (s, 1H), 2.7 (s, 3H).

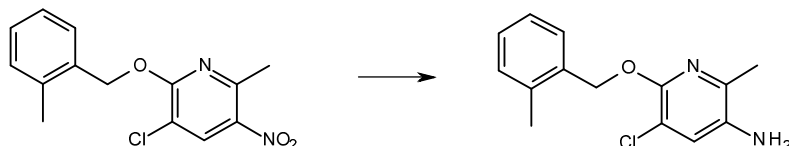
Preparación de 5-cloro-2-metil-3-nitro-6-(o-tolilmetoxi)piridina



25 A una suspensión en agitación de o-tolilmetanol (3.99 g, 32.1 mmol, 1.2 equiv) en THF (100 ml), 3-cloro-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (5.30 g, 26.7 mmol) y trifenilfosfina (8.41 g, 32.1 mmol, 1.2 equiv) se añadieron a temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, gota a gota se añadió DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (6.58 ml, 33.4 mmol, 1.25 equiv) durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. En este momento, la LC-EM indicó que el material de partida se había consumido y la mezcla de reacción se inactivó con agua (20 ml). Se formó un precipitado y se filtró y lavó con una mezcla de metanol / agua (v/v = 5/1), se suspendió en tolueno y se concentró al vacío para dar el compuesto del título (5.28g, 47 % de rendimiento) como un sólido amarillo.

30 ¹H RMN (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.30 – 7.20 (m, 3H), 5.50 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

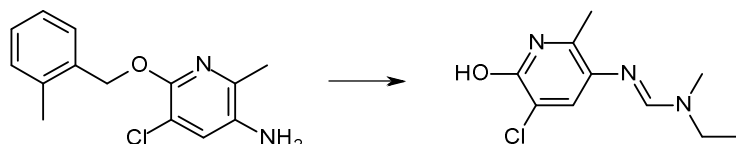
35 Preparación de 6-benciloxi-5-cloro-2-metil-piridin-3-amina



Una solución de 2-benciloxi-3-cloro-6-metil-5-nitro-piridina (250 mg, 0.90 mmol), se introdujo 10% de platino sobre carbono (12 mg, 0.062 mmol) en THF (5 ml) en presión de hidrógeno (3 equiv., 2.70 mmol) de 3 bar y la reacción se agitó durante 18 h a 37 °C. Después de este tiempo, la TLC indicó que el material de partida se había consumido. La mezcla de reacción se filtró y el residuo se lavó con metanol. La capa orgánica se concentró para proporcionar el compuesto del título (0.216 g, 97 % de rendimiento), que se usó sin purificación adicional.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.50 - 7.45 (m, 1H), 7.25 - 7.15 (m, 3H), 7.0 (s, 1H), 5.35 (s, 2H), 3.40 - 3.10 (s ancho, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).

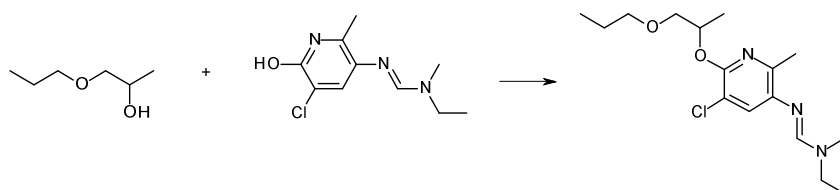
Preparación de N'-(5-cloro-6-hidroxi-2-metil-3-piridil)-N-etil-N-metil-formamidina



A una solución de N-etil-N-metil-formamida (1.29 g, 14.76 mmol, 1.1 equiv) en diclorometano (70 ml) se añadió oxicluro de fósforo (1.38 ml, 14.76 mmol, 1.1 equiv). La solución se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente y, luego, se añadió gota a gota una solución de 5-cloro-2-metil-6-(metoxi p-tolil) piridin-3-amina (3.52 g, 13.41 mmol) en diclorometano (10 ml). Después de agitar durante 20 h a temperatura ambiente, el sólido se filtró y se lavó con diclorometano. El residuo se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, diclorometano / metanol + 5 % de trietilamina, v / v = 10/0 a 9/1). Las fracciones que contenían el compuesto se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (2.52 g, 82 % de rendimiento) como un sólido amarillo.

¹H RMN (400 MHz, CD₃OD): δ (ppm) 7.65 - 7.50 (s ancho, 1H), 3.50 - 3.30 (s ancho, 1H), 3.0 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 3H).

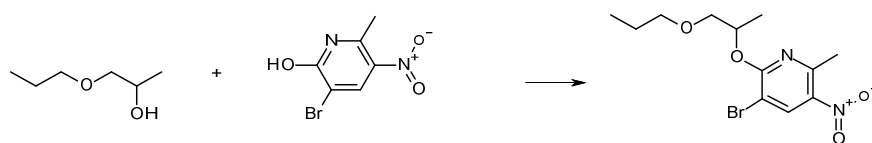
Preparación de N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



A una suspensión en agitación de N'-(5-bromo-6-hidroxi-2-metil-3-piridil)-N-etil-N-metil-formamidina (0.25 g, 1.10 mmol) en THF (10 ml), 1-propoxipropan-2-ol (0.14 g, 1.21 mmol, 1.1 equiv) y trifetilfosfina (0.32 g, 1.21 mmol, 1.1 equiv) se añadieron a temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, se añadió gota a gota DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.24 ml, 1.21 mmol, 1.1 equiv) durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas con calentamiento a 60 °C. Después de este tiempo, se añadió de nuevo trifetilfosfina (0.15 g, 0.55 mmol, 0.5 equiv) y DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.11 ml, 0.55 mmol, 0.5 equiv) y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 9 h. La mezcla de reacción se dejó alcanzar la temperatura ambiente antes de inactivar con agua (10 ml) y solución acuosa de NaOH 2M (2 ml). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (1x25 ml). Las capas orgánicas se combinaron, se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó al vacío para dar un residuo marrón que se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, heptano / acetato de etilo, v / v = 9/1 a 1/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (0.19 g, 53% de rendimiento) como un aceite de color amarillo claro.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 - 7.30 (s ancho, 1H), 7.05 (s, 1H), 5.40 - 5.30 (m, 1H), 3.70 - 3.60 (m, 1H), 3.55 - 3.40 (m, 3H), 3.45 - 3.30 (m ancho, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.65 - 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.20 (m, 3H), 0.85 (t, 3H).

Preparación de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-nitro-piridina

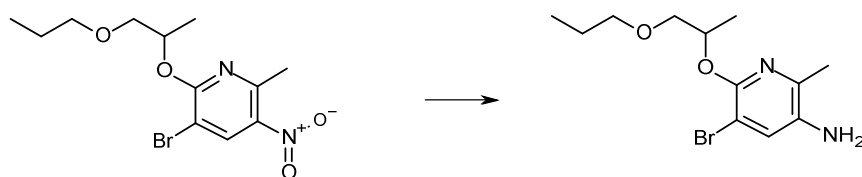


A una suspensión en agitación de 3-bromo-6-metil-5-nitro-piridin-2-ol (0.23 g, 1 mmol) en THF (0.08 ml), 1-propoxipropan-2-ol (0.15 g, 1.2 mmol, 1.2 equiv) y trifetilfosfina (0.32 g, 1.2 mmol, 1.2 equiv) se añadieron a

temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar). A esta mezcla, se añadió DIAD (diazodicarboxilato de diisopropilo) (0.24 ml, 1.2 mmol, 1.2 equiv) gota a gota durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 12 h con calentamiento a 65 °C. Después de este tiempo, la LC-EM todavía mostraba material de partida, pero se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a vacío para dar un residuo marrón, que se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, heptano / trietilamina, v / v = 95/5). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (0.20 g, 60 % de rendimiento) como un aceite beige.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.45 (s, 1H), 5.50 – 5.40 (m, 1H), 3.65 – 3.60 (m, 1H), 3.65 – 3.50 (m, 1H), 3.50 – 3.35 (m, 2H), 2.70 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.30 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

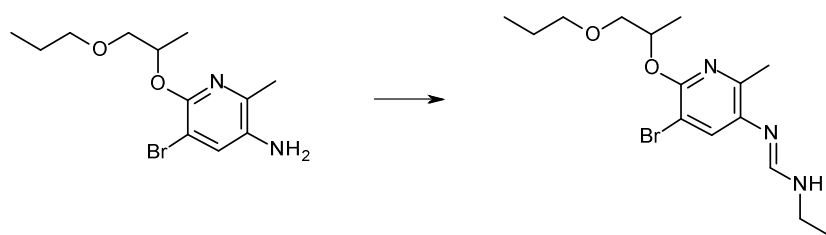
10 Preparación de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-amina



A una suspensión agitada de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-nitro-piridina (0.47 g, 1.41 mmol) en etanol (10 ml) se añadieron cloruro amónico (0.15 g, 2.82 mmol, 2 equiv), agua (2.8 ml) y, luego, polvo de hierro (0.32 g, 5.64 mmol, 4 equiv). La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas con calentamiento a 85 °C. Dado que el seguimiento de la reacción mostró que todavía quedaba material de partida, se añadieron cloruro amónico (0.75 g, 1.41 mmol, 1 equiv) y polvo de hierro (0.16 g, 2.82 mmol, 2 equiv) y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 10 h con calentamiento a 85 °C. Después de este tiempo, la LC-EM indicó que el material de partida se había consumido y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de filtrarla a través de celite. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se redisolvió con acetato de etilo (15 ml). La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaOH 2N (2x25 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó al vacío para dar un residuo marrón que se purificó por cromatografía en columna CombiFlash (gel de sílice, heptano / acetato de etilo, + 10 % de trietilamina, v/v = 10/0 a 1/1). Las fracciones que contenían el compuesto puro se recogieron y se concentraron a vacío para dar el compuesto del título (0.27 g, 63% de rendimiento) como un aceite naranja-marrón.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.10 (s, 1H), 5.25 – 5.15 (m, 1H), 3.65 – 3.60 (m, 1H), 3.55 – 3.50 (m, 3H), 3.50 – 3.35 (m ancho, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.25 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

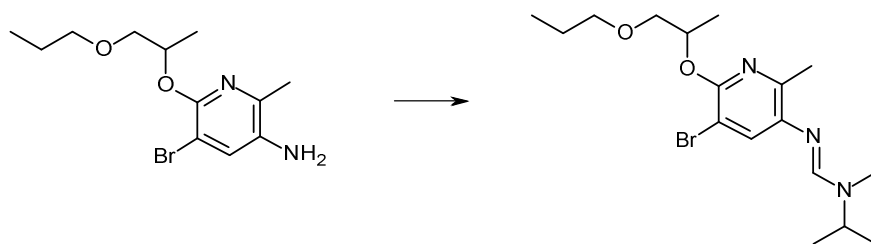
25 Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



A una solución de N-etilformamida (0.070 ml, 0.91 mmol, 1.1 equiv) en diclorometano (6.6 ml) se añadió oxiclورو de fósforo (0.085 ml, 0.91 mmol, 1.1 equiv). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Después, gota a gota se añadió una solución de 5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi) piridin-3-amina (0.25 g, 0.83 mmol) en diclorometano (3 ml). La suspensión se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, después se vertió en una mezcla de solución acuosa 2N de NaOH (25 ml) y hielo. La capa acuosa se separó, se extrajo con diclorometano (2x15 ml). La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaOH 2N (25 ml) y salmuera (25 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para dar un residuo amarillo oscuro, que se purificó mediante HPLC preparativa en fase inversa para dar el compuesto del título (0.09 g, 29% de rendimiento) como un aceite naranja-marrón.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.45 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 1H), 4.70 – 4.50 (s ancho, 1H), 3.75 – 3.60 (m, 1H), 3.55-3.45 (m, 3H), 3.50 – 3.35 (m ancho, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.60 - 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 3H), 0.80 (t, 3H).

40 Preparación de N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina



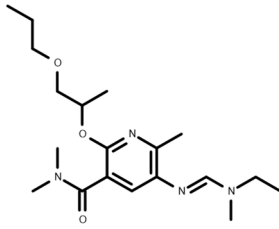
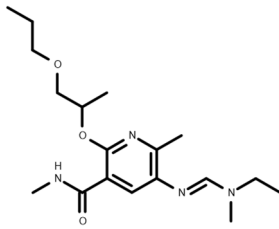
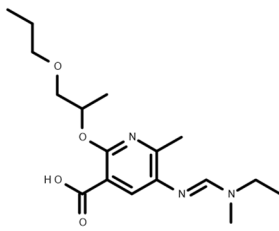
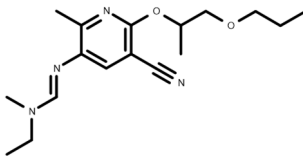
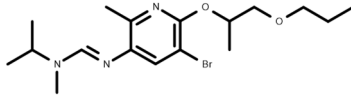
A una solución de N-metil-N-etilformamida (0.30 g, 2.37 mmol, 1.1 equiv, 80 % en peso) en diclorometano (4.0 ml) se añadió oxicloruro de fósforo (0.20 ml, 2.2 mmol, 1.1 equiv). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Después, gota a gota se añadió una solución de 5-bromo-2-metil-6- (1-metil-2-propoxi-etoxi) piridin-3-amina (0.60 g, 2.0 mmol) en diclorometano (0.5 ml). La suspensión se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, después se vertió en una mezcla de solución acuosa 2N de NaOH (25 ml) y hielo. La capa acuosa se separó, se extrajo con diclorometano (2x15 ml). La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaOH 2N (25 ml) y salmuera (25 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El disolvente se retiró al vacío para dar un residuo amarillo oscuro, que se purificó mediante HPLC preparativa en fase inversa para dar el compuesto del título (0.30 g, 40% de rendimiento) como un aceite naranja.

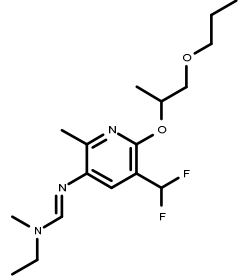
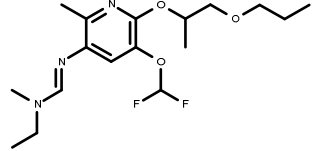
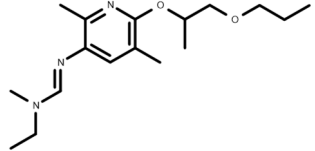
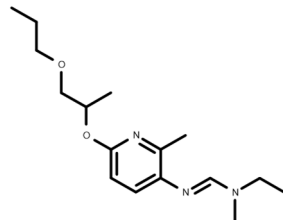
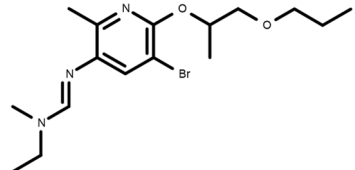
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.47 (s ancho, 1H), 7.25 (s, 1H), 5.40 – 5.30 (m, 2H), 3.70 – 3.64 (m, 3H), 3.60-3.40 (m, 3H), 2.94 (s ancho, 2H) 2.35 (d, 3H), 1.65 - 1.50 (m, 2H), 1.35 (m, 3H), 1.25 (m, 6H), 0.90 (t, 3H).

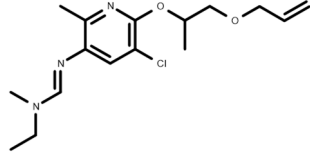
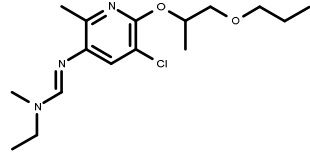
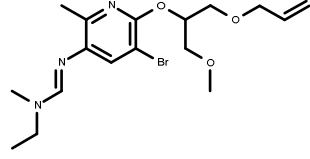
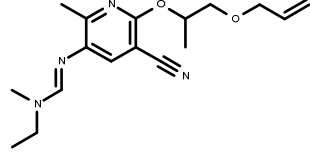
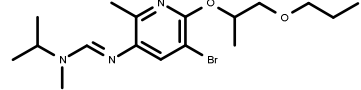
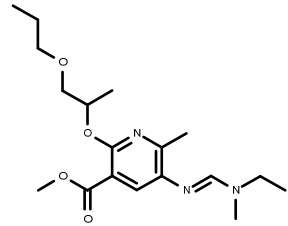
Tabla 67

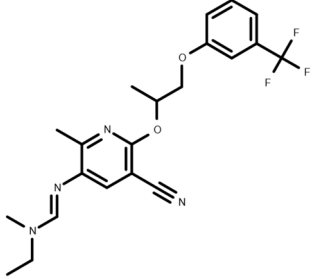
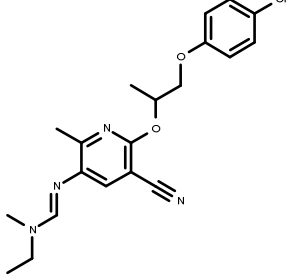
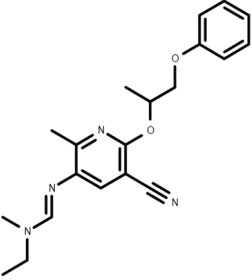
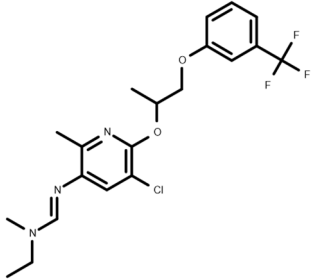
Esta tabla proporciona datos analíticos para compuestos de fórmula (I) preparados utilizando técnicas análogas a las descritas anteriormente, así como las descritas en el documento WO 12/146125 (págs. 370-378) y técnicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo como las que se encuentran en el documento WO 08/101682 (págs. 22-33).

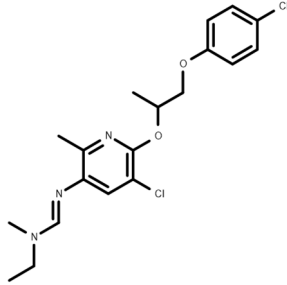
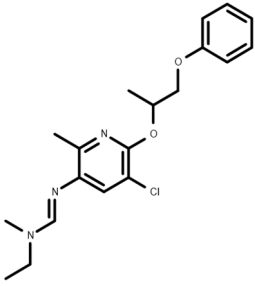
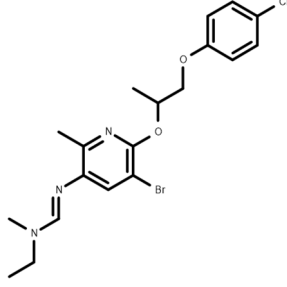
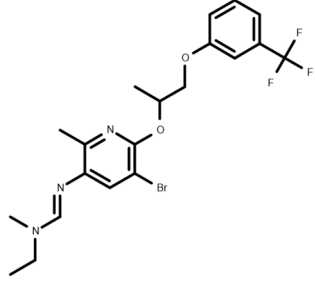
Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t. (min); MS-ESI (m/z; (M+H) ⁺);
67.001	<p>5-[[etil(metil)amino]metilnamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-carboxamida</p>	Método 1 0.9 min.; 337
67.002	<p>N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.76 min.; 372
67.003	<p>N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.76 min.; 372

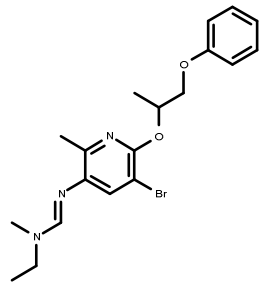
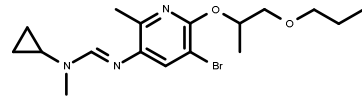
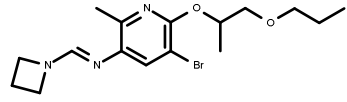
Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t_r (min); MS-ESI (m/z; (M+H)⁺) ;
67.004	 <p>5-[[etil(metil)amino]metilnamino]-N,N,6-trimetil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-carboxamida</p>	Método 1 0.8 min.; 361
67.005	 <p>5-[[etil(metil)amino]metilnamino]-N,6-dimetil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-carboxamida</p>	Método 1 0.8 min.; 351
67.006	 <p>Ácido 5-[[etil(metil)amino]metilnamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-carboxílico</p>	Método 1 0.7 min.; 338
67.007	 <p>N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.78 min.; 319
67.008	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina</p>	oil

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t_r (min); MS-ESI (m/z; (M+H)⁺) ;
67.009	 <p>N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 2 13.04 min.; 342
67.010	 <p>N'-[5-(difluorometoxi)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.85 min.; 360
67.011	 <p>N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.79 min.; 308
67.012	 <p>N'-[2-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.67 min.; 294
67.013	 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.76 min.; 372

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t_r (min); MS-ESI (m/z; (M+H)⁺) ;
67.014	 <p data-bbox="387 607 975 663">N'-[6-(2-allyloxy-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.08 min.; 326
67.015	 <p data-bbox="387 878 975 934">N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 1.11 min.; 328
67.016	 <p data-bbox="387 1149 975 1205">N'-[6-[1-(aliloximetil)-2-metoxi-etoxi]-5-bromo-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.02 min.; 400
67.017	 <p data-bbox="387 1420 975 1476">N'-[6-(2-allyloxy-1-metil-etoxi)-5-ciano-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 0.96 min.; 317
67.018	 <p data-bbox="387 1624 975 1680">N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina</p>	oil
67.019	 <p data-bbox="387 1968 975 2024">5-[[etil(metil)amino]metilenamino]-6-metil-2-(1-metil-2-propoxi-etoxi)piridin-3-carboxilato de metilo</p>	Método 1 0.80 min.; 352

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t_r (min); MS-ESI (m/z; (M+H)⁺);
67.020	 <p data-bbox="387 734 917 817">N'-[5-ciano-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.33 min.; 422
67.021	 <p data-bbox="387 1164 975 1220">N'-[6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-5-ciano-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.29 min.; 387
67.022	 <p data-bbox="387 1563 984 1619">N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.21 min.; 353
67.023	 <p data-bbox="387 1962 917 2045">N'-[5-cloro-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.38 min.; 430

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t_r (min); MS-ESI (m/z; (M+H)⁺) ;
67.024	 <p data-bbox="387 734 973 790">N'-[5-cloro-6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.38 min.; 396
67.025	 <p data-bbox="387 1137 973 1193">N'-[5-cloro-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.23 min.; 362
67.026	 <p data-bbox="387 1541 973 1597">N'-[5-bromo-6-[2-(4-clorofenoxi)-1-metil-etoxi]-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.37 min.; 440
67.027	 <p data-bbox="387 1944 917 2022">N'-[5-bromo-2-metil-6-[1-metil-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.42 min.; 474

Compuesto N.º	Fórmula estructural	Método de LC: t _r (min); MS-ESI (m/z; (M+H) ⁺);
67.028	 <p data-bbox="387 734 970 790">N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-fenoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina</p>	Método 3 1.25 min.; 406
67.029	 <p data-bbox="387 949 986 1005">N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-ciclopropil-N-metil-formamidina</p>	Método 1 0.77 min.; 371
67.030	 <p data-bbox="387 1211 991 1267">1-(azetidín-1-il)-N-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]metanimina</p>	Método 1 0.76 min.; 385

Métodos analíticos usados

Método 1: Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3.00 kV, Intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2.00 V, Temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C, Flujo de gas del cono: 0 l/h, flujo del gas de desolvatación: 650 l/h; rango de masas: 100-900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: Bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 m, 30 x 2.1 mm, Temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua+ 5 % de MeOH + 0.05 % de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0.05 % de HCOOH. Gradiente: 0 min 0 % de B, 100 % de A; 1.2-1.5 min 100 % de B; Caudal (ml/min) 0.85.

Método 2: Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro de masas de Shimadzu (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD o ZQ) provisto de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 1.5 kV, rango del cono: desconocido, extractor: 5.00 V, Temperatura de la fuente: 200 °C, temperatura de desolvatación: 250 °C, Flujo de gas del cono: 90 l/h, flujo del gas de desolvatación: 90 l/h; rango de masas: 50-900 Da) y un SPD-20A de LC de Shimadzu: desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector ultravioleta. Columna: Diamonsil C18 (2) 5u 150*4.6 mm, Temp.: 40 °C, rango de longitudes de onda (nm) de SPD-20A: de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + 0.1% de F₃CCOOH, B = acetonitrilo + 0.1% de F₃CCOOH; gradiente: 0 min, 10% de B, 90% de A; 15 min, 100% de B; flujo: 1.00 (mL/min).

Método 3: Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro de masas ZQ2000 de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple) equipado con una fuente de electropulverización (Polaridad: iones positivos, Capilar (kV) 3.5, Cono (V) 60.00, Extractor (V) 3.00, temperatura de la fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 350, flujo de gas del cono (l/h) 50, flujo de gas de desolvatación (l/h) 800, rango de masas: 140 a 800 Da; rango de la longitud de onda DAD (nm): 210 a 400, tipo de columna: Waters ACQUITY UPLC HSS T3; longitud de la columna: 30 mm; diámetro interno de la columna: 2.1 mm; tamaño de partícula: 1.8 micras; temperatura: 60°C. Gradiente del disolvente: A = agua+ 10% de MeOH + 0.1 % de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0.1 % de HCOOH. Gradiente: 0 min 0 % de B, 100 % de A; 2.5-2.8 min 100 % de B; 0 % de A; 3.0 min 100 % de A, 0 % de B; Caudal (ml/min) 0.85.

Ejemplos biológicos para las mezclas de la presente invención y compuestos de fórmula (I) de referencia cuando se utilizan solos:

5 Ciertas composiciones de la invención pueden distinguirse de composiciones y compuestos conocidos en virtud de que muestran una mayor eficacia a tasas de aplicación bajas, que el experto en la materia puede verificar utilizando los procedimientos experimentales descritos en los ejemplos usando tasas de aplicación más bajas si necesario, por ejemplo 50 ppm, 12.5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1.5 ppm, 0.8 ppm y/o 0.2 ppm. El uso de "factores de concentración / dilución" en ensayos biológicos para determinar la eficacia biológica intrínseca de moléculas bioactivas es conocido en la técnica.

Blumeria graminis f. sp. tritici (Erysiphe graminis f. sp. tritici) / disco de trigo / hoja preventivo (oídio del trigo)

10 Se colocaron segmentos foliares de trigo de cv. Kanzler sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Los discos de hoja fueron inoculados agitando plantas infectadas con oídio sobre las placas del ensayo 1 día después de la aplicación. Los discos de hoja inoculados se incubaron a 20 °C y 60 % de humedad relativa con un régimen de luz de 24 h de oscuridad, seguido de 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (6 - 8 días después de la aplicación).

15 Los siguientes compuestos dieron a 200 ppm al menos 80 % de control de la enfermedad en este ensayo, en comparación con los discos de hojas control sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un amplio desarrollo de la enfermedad:

20 67.002, 67.003, 67.007, 67.008, 67.009, 67.010, 67.011, 67.013, 67.014, 67.015, 67.016, 67.017, 67.018, 67.020, 67.021, 67.022, 67.023, 67.024, 67.025, 67.026, 67.027, 67.028, 67.029, 67.030.

Puccinia recondita f. sp. tritici disco preventivo de trigo / hoja (roya parda)

25 Se colocaron segmentos foliares de trigo de cv. Kanzler sobre agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Los discos foliares fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Los segmentos de hoja inoculados se incubaron a 19 °C y 75 % de humedad relativa con un régimen de luz de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (7 - 9 días después de la aplicación).

30 Los siguientes compuestos dieron a 200 ppm al menos 80 % de control de la enfermedad en este ensayo, en comparación con los discos de hojas control sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un amplio desarrollo de la enfermedad:

35 67.002, 67.003, 67.007, 67.008, 67.009, 67.010, 67.011, 67.013, 67.014, 67.015, 67.016, 67.017, 67.018, 67.020, 67.021, 67.022, 67.023, 67.024, 67.025, 67.026, 67.028, 67.029, 67.030.

Puccinia recondita f. sp. tritici disco preventivo de trigo / hoja (roya parda)

40 Se colocaron segmentos foliares de trigo de cv. Kanzler sobre agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos). Los segmentos de hoja se inoculan con una suspensión de esporas del hongo. Las placas se almacenaron en la oscuridad a 19 °C y un 75% de hr. El compuesto o composición de mezcla de ensayo formulada diluida en agua se aplicó 1 día después de la inoculación. Los segmentos de hoja inoculados se incubaron a 19 °C y 75 % de humedad relativa con un régimen de luz de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (6 - 8 días después de la aplicación).

45 Los siguientes compuestos dieron a 200 ppm al menos 80 % de control de la enfermedad en este ensayo, en comparación con los discos de hojas control sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un amplio desarrollo de la enfermedad:

50 67.002, 67.003, 67.007, 67.008, 67.009, 67.010, 67.011, 67.012, 67.013, 67.014, 67.015, 67.016, 67.017, 67.018, 67.019, 67.020, 67.021, 67.022, 67.023, 67.024, 67.025, 67.026, 67.027, 67.028, 67.029, 67.030.

Phakopsora pachyrhizi en soja, tratamiento preventivo

La actividad del compuesto o composición de la mezcla se analizó en condiciones preventivas de 1 día. Las plantas de soja con una primera hoja trifoliada totalmente envuelta se pulverizaron con un pulverizador y un volumen de pulverización de 50 l/ha con los compuestos de ensayo o composición de la mezcla de ensayo en solitario o en mezcla

de tanque como se muestra en la siguiente tabla.

1 día después de la aplicación, los discos de hojas se cortaron de la primera hoja trifoliada y se colocaron en placas de múltiples pocillos en agua-agar. 5 discos de hoja por tratamiento se infestaron con esporas de una cepa de roya de la soja tolerante a triazol. Las placas de múltiples pocillos se sellaron y se colocaron en una incubadora durante 48 h en la oscuridad y a continuación siguiendo un ciclo de 12 h de luz/oscuridad. La infestación de la roya en los discos de hoja se evaluó visualmente 11 días después de la aplicación y se calculó la actividad media con relación a la gravedad de la enfermedad en los discos de hoja de control no tratados.

Los siguientes compuestos dieron a 200 ppm al menos 80 % de control de la enfermedad en este ensayo, en comparación con los discos de hojas control sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un amplio desarrollo de la enfermedad:

67.002, 67.003, 67.007, 67.008, 67.009, 67.010, 67.011, 67.012, 67.013, 67.014, 67.015, 67.016, 67.017, 67.018, 67.019 67.020, 67.023, 67.024, 67.025, 67.026, 67.027, 67.028, 67.029, 67.030.

Otros ejemplos de ensayo biológico:

Ejemplo B1: Actividad preventiva contra *Blumeria graminis* f. sp. *tritici* (*Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*) sobre trigo

Se colocaron segmentos foliares de trigo de cv. Kanzler sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Los discos foliares se inoculan agitando plantas infectadas con oídio sobre las placas de ensayo 1 día después de la aplicación. Los discos de hoja inoculados se incubaron a 20 °C y 60 % de humedad relativa con un régimen de luz de 24 h de oscuridad, seguido de 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (6 - 8 días después de la aplicación).

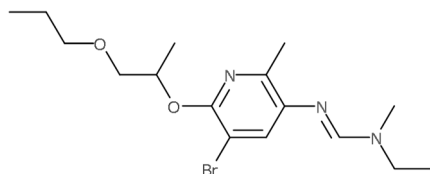
Ejemplo B2: Actividad contra *Mycosphaerella arachidis* (*Cercospora arachidicola*)

Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo o composición de la mezcla en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas del hongo. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 4-5 días después de la aplicación.

Ejemplo B3: Actividad preventiva contra *Phakopsora pachyrhizi* sobre soja

Se colocaron discos de hojas de soja sobre agar en agua en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Un día después de la aplicación los discos foliares se inoculan pulverizando una suspensión de esporas sobre su superficie foliar más baja. Después de un periodo de incubación en un armario climático de 24-36 horas en oscuridad a 20 °C y 75 % de RH, los discos de hojas se mantienen a 20 °C con 12 h de luz / día y 75 % de HR. La actividad de un compuesto o composición mezcla se evaluó como control de la enfermedad en porcentaje en comparación con los no tratados cuando un nivel apropiado de daños producidos por la enfermedad aparece en los discos de hojas de control no tratados (10 - 12 días después de la aplicación).

Las siguientes composiciones de mezcla (A: B) a la concentración indicada (en ppm) dieron al menos 80 % de control de la enfermedad en este ensayo, en comparación con los discos de hojas control sin tratar en las mismas condiciones, que muestran un amplio desarrollo de la enfermedad:

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
 <p>N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (Compuesto 67.013)</p>	Azoxistrobina	1 : 1	66 : 66

ES 2 789 582 T3

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	1 : 1	7.3 : 7.3
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	2.44 : 0.8
Compuesto 67.013	Azoxistrobina	3 : 1	0.8 : 0.27
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	1 : 3	7.33 : 22
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Trifloxiestrobina	3 : 1	2.44 : 0.8
Compuesto 67.013	Ciproconazol	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Ciproconazol	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Ciproconazol	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Ciproconazol	3 : 1	66 : 22

ES 2 789 582 T3

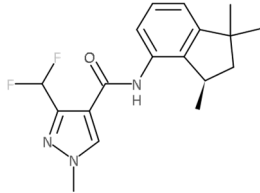
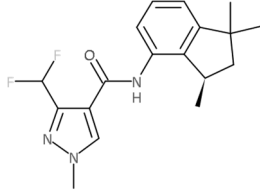
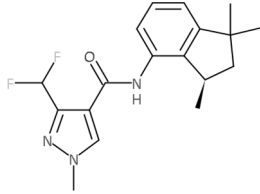
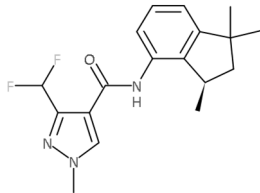
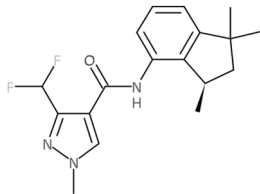
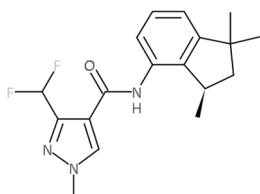
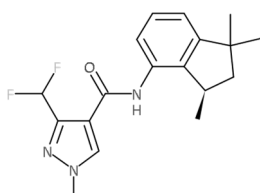
Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013	Ciproconazol	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Ciproconazol	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Ciproconazol	3 : 1	2.44 : 0.8
Compuesto 67.013	Difenoconazol	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Difenoconazol	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Difenoconazol	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Difenoconazol	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Difenoconazol	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Difenoconazol	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Difenoconazol	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Difenoconazol	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Protioconazol	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Protioconazol	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Protioconazol	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Protioconazol	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Protioconazol	1 : 3	7.33 : 22
Compuesto 67.013	Protioconazol	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Protioconazol	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Protioconazol	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Protioconazol	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	3 : 1	200 : 66

ES 2 789 582 T3

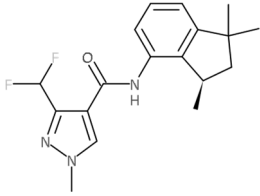
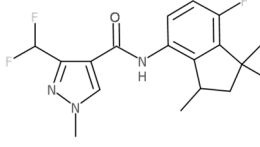
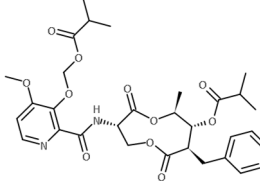
Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Mefentrifluconazol	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Bixafeno	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Bixafeno	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Bixafeno	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Bixafeno	1 : 3	22 : 66
Compuesto 67.013	Bixafeno	1 : 3	7.33 : 22
Compuesto 67.013	Bixafeno	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Bixafeno	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Bixafeno	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Bixafeno	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	9 : 1	200 : 22
Compuesto 67.013	Fluxapiroxad	9 : 1	66 : 7.33
Compuesto 67.013	Isopirazam	9 : 1	66 : 7.3
Compuesto 67.013	Isopirazam	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Isopirazam	3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013	Isopirazam	55 : 2	200 : 7.33
Compuesto 67.013	Isopirazam	55 : 2	66 : 2.44
Compuesto 67.013	Isopirazam	55 : 2	22 : 0.8

ES 2 789 582 T3

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013	Isopirazam	55 : 2	7.3 : 0.27
Compuesto 67.013	Sedaxano	9 : 1	66 : 7.3
Compuesto 67.013	Sedaxano	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Sedaxano	55 : 2	200 : 7.33
Compuesto 67.013	Sedaxano	55 : 2	66 : 2.44
Compuesto 67.013	Sedaxano	55 : 2	22 : 0.8
Compuesto 67.013	Sedaxano	55 : 2	7.3 : 0.27
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	9 : 1	66 : 7.3
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	9 : 1	22 : 2.44
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	9 : 1	7.3 : 0.8
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	3 : 1	7.33 : 2.44
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	3 : 1	2.44 : 0.8
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	55 : 2	200 : 7.33
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	55 : 2	66 : 2.44
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	55 : 2	22 : 0.8
Compuesto 67.013	Benzovindifupir	55 : 2	7.3 : 0.27
Compuesto 67.013		9 : 1	66 : 7.3

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013		9 : 1	22 : 2.44
Compuesto 67.013		3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013		3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013		3 : 1	7.33 : 2.44
Compuesto 67.013		55 : 2	200 : 7.33
Compuesto 67.013		55 : 2	66 : 2.44
Compuesto 67.013		55 : 2	22 : 0.8

ES 2 789 582 T3

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013		55 : 2	7.3 : 0.27
Compuesto 67.013	 (Fuindapir)	3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013	Fuindapir	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Fuindapir	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	Fuindapir	1 : 1	7.3 : 7.3
Compuesto 67.013	Fuindapir	9 : 1	200 : 22
Compuesto 67.013	Fuindapir	9 : 1	66 : 7.33
Compuesto 67.013	Fuindapir	9 : 1	22 : 2.44
Compuesto 67.013	Fuindapir	9 : 1	7.3 : 0.8
Compuesto 67.013	 (UK-2A procida)	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	UK-2A procida	3 : 1	22 : 7.3
Compuesto 67.013	UK-2A procida	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	UK-2A procida	1 : 1	22 : 22
Compuesto 67.013	UK-2A procida	1 : 1	7.3 : 7.3
Compuesto 67.013	UK-2A procida	9 : 1	200 : 22
Compuesto 67.013	UK-2A procida	9 : 1	66 : 7.33

Componente A	Componente B	Relación A:B	Conc. (ppm) (A : B)
Compuesto 67.013	UK-2A procida	9 : 1	22 : 2.44
Compuesto 67.013	UK-2A procida	9 : 1	7.3 : 0.8
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	3 : 1	7.3 : 2.44
Compuesto 67.013	Clorotalonilo	3 : 1	2.44 : 0.8
Compuesto 67.013	Mancozeb	1 : 1	66 : 66
Compuesto 67.013	Mancozeb	1 : 3	66 : 200
Compuesto 67.013	Mancozeb	3 : 1	200 : 66
Compuesto 67.013	Mancozeb	3 : 1	66 : 22
Compuesto 67.013	Mancozeb	3 : 1	22 : 7.33
Compuesto 67.013	Mancozeb	3 : 1	7.3 : 2.44

Ejemplo B4: Actividad preventiva contra *Phakopsora pachyrhizi* sobre soja

- 5 Se pulverizan plantas de soja de 4 semanas de edad en una cámara de pulverización con el compuesto de ensayo formulado o composición de la mezcla diluida en agua. Se recortan discos foliares a partir de las plantas tratadas y se colocan en placas de 24 pocillos un día después de la aplicación. Los discos foliares se inoculan pulverizando una suspensión de esporas sobre su superficie foliar inferior. Después de un periodo de incubación en un armario climático de 24-36 horas en oscuridad a 20 °C y 75 % de RH, después, los discos de hojas se mantienen a 20 °C con 12 h de luz / día y 75 % de HR. El área porcentual de los discos foliares afectada por la enfermedad se evalúa cuando se observa un nivel adecuado de la enfermedad en plantas de control no tratadas (12-14 días después de la aplicación).

Ejemplo B5: Actividad preventiva contra *Puccinia recondita* sobre trigo

- 10 Se colocaron segmentos foliares de trigo de cv. Kanzler sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizaron con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Los discos de hoja se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Los segmentos de hoja inoculados se incubaron a 19 °C y 75 % de humedad relativa con un régimen de luz de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (7 - 9 días después de la aplicación).

Ejemplos B6: Actividad preventiva contra *Pyrenophora teres* sobre cebada

- 20 Se colocan segmentos foliares de cebada cv. Hasso sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizan con el compuesto de ensayo formulado o la composición de la mezcla diluida en agua. Los segmentos de hoja se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 2 días después de la aplicación. Los

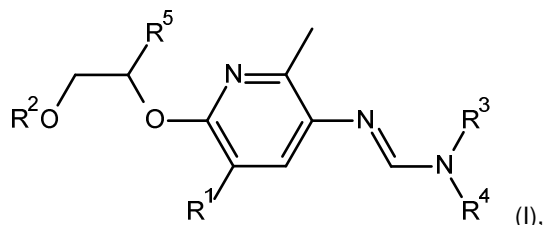
5 segmentos de hoja inoculados se incubaron a 20 °C y 65% de humedad relativa con un régimen de luz de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto o composición de mezcla se evaluó como porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los no tratados cuando una nivel adecuado de daños producidos por la enfermedad aparece en segmentos de hojas de ensayo no tratadas (5 - 7 días después de la aplicación).

Ejemplo B7: Actividad contra *Thanatephorus cucumeris* (*Rhizoctonia solani*)

10 Se mezclan directamente fragmentos de micelios de un cultivo líquido recién cultivado del hongo en caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo o composición de la mezcla en una placa de microtitulación (formato de 96 pocillos), se añade el caldo nutriente que contiene las esporas del hongo. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición fungicida que comprende una mezcla de componentes (A) y (B), en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I)



5 donde

R¹ representa hidrógeno, cloro, bromo, ciano, alquilo C₁-C₂, CO₂(alquilo C₁-C₂), CO₂H, CONH₂, CONH(alquilo C₁-C₄), CON(alquilo C₁-C₄)₂, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

R² representa alquilo C₃-C₆, alqueno C₃-C₆ o R⁶;

10 R³ y R⁴ independientemente uno de otro representan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o ciclopropilo; o R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo cíclico saturado de 3, 4 o 5 miembros;

R⁵ representa alquilo C₁-C₃, o alcoxi C₁-C₂ alquilo C₁-C₂;

R⁶ representa fenilo, que puede estar sustituido con cloro o fluoroalquilo C₁; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos;

y el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

15 (B1) un fungicida estrobilurina seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, enoxastrobina, piraxistrobina, mandestrobina, flufenoxistrobina, coumoxistrobina, orisastrobina, dimoxistrobina, metominostrobin, fenaminostrobin, pirametostrobin, triclopiricarb, cresoxim-metilo, fluoxastrobina, piribencarb, piraclostrobin y trifloxistrobina;

20 (B2) un fungicida azol seleccionado del grupo que consiste en azaconazol, etaconazol, ipconazol, tebuconazol, bitertanol, fenbucoanzol, metconazol, tetraconazol, bromuconazol, fluquinconazol, miclobutanilo, triadimefon, flusilazol, penconazol, triadimenol, triticonazol, simeconazol, imibenconazol, hexaconazol, flutriafol, diniconazol, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, propiconazol, protioconazol, pirfenox, nuarimol, fenarimol, imizalilo, triflumizol, procloraz, pefurazoato, oxpoconazol, mefentrifluconazol, 2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]4H-1,2,4-triazol-3-tiona y 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1,2,4-triazol -1-il)propan-2-ol;

25 (B3) un fungicida morfolina seleccionado de aldimorf, dodemorf, fenpropimorf y tridemorf;

30 (B4) un fungicida carboxamida seleccionado de bixafeno, fluopiram, fluxapiroxad, isopirazam, sedaxano, furametpir, penflufeno, pentiopirad, benzovindiflupir, tifluzamida, isofetamid, boscalid, carboxín, oxicarboxín, fenfuram, flutolanil, piraziflumid, pidiflumetofeno, mepronil, benodanil, N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-indan-4-il)-1-metil-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida y (R)-3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida;

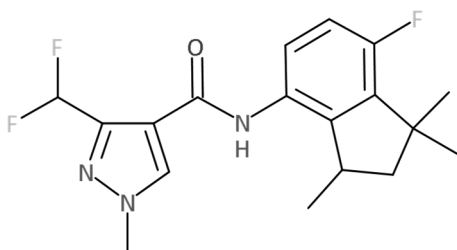
(B5) un fungicida anilino pirimidina seleccionado de ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanilo;

(B6) un fungicida fenilpirrol seleccionado de fludioxonilo y fenciclonilo;

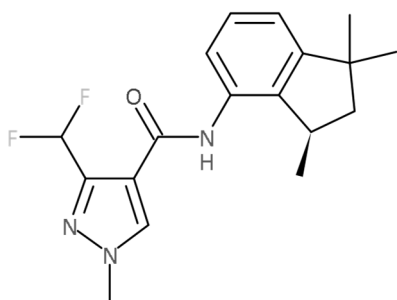
35 (B7) un fungicida fenilamina seleccionado de benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, mafenoxam (metalaxilo-M) y metalaxilo, ofurace y oxadixilo;

40 (B8) un fungicida seleccionado del grupo que consiste en ametocradina, amisulbrom, anilazina, aureofungina, benomilo, bentiavalicarb, bentiazol, betoxazina, BLAD, blastidina-S, mezcla de Burdeos, bupirinato, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbarilo, carbendazim, carpropamid, quinometionato, quitosano, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, climbazol, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, óxido de cobre, ciazofamida, ciclafuramid, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, diclofluanid, diclorprop, diclocimet,

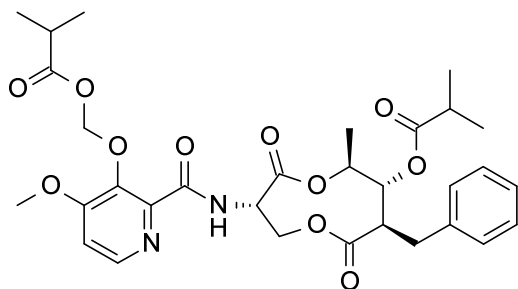
diclomezina, diclorán, dietofencarb, diflumetorim, dimetachlone, dimetipin, dimetirimol, dimetomorf, dinocap, dinocton, dinobutón, dinopenton, dipimetitrona, ditalimfos, ditianón, dodicina, dodina, doguadina, edifenfos, ETEM, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenhexamida, fenoxanilo, fenpropidina, fempirazamina, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumorf, fluopicolido, fluoroimida, flusulfamida, flutianil, folpet, fosetilo -Al, fuberidazol, ácido giberélico, guazatina, himexazol, iminoctadina, iodocarb, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarbo, isoprotilano, kasugamicina, mancozeb, mandipropamid, maneb, metam, meptildinocap, metiram, metrafenona, nabam, oxatiapirolina, paclobutrazol, pencicurón, fenamacril, fosdifeno, ftalida, picarbutrazox, polioxina D, probenazol, procimidona, prohexadona, propamocarb, propineb, proquinazid, pirazofos, pirifenox, pirimorf, piriofenona, piroquilon, quinoxifeno, quintoceno, siltiofam, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebufloquin, teclotalam, tecnazeno, tiabendazol, tidiazurón, ticiofeno, tiofanato-metilo, tiram, tioximid, tolclofos-metilo, tolprocarb, tolilfluanaida, triazóxido, tribufos, triciclazol, triforina, validamicina, valifenalato, Vapam, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, [2-[3-[2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)pirazol-1-il]acetil]-4-piperidil]tiazol-4-il]-4,5-dihidroisoxazol-5-il]-3-cloro-fenil]metanosulfonato, pero-3-inil N-[6-[[Z)-(1-metiltetrazol-5-il)-fenil-metilen]amino]oximetil]-2-piridil] arbamato, N'-[4-(4,5-diclorotiazol-2-il)oxi-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, 4-(2-bromo-4-fluoro-fenil)-N-(2-cloro-6-fluoro-fenil)-2,5-dimetil-pirazol-3-amina, 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolilo)oxi]fenil]propan-2-ol, 4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolilo)isoquinolina, 3-cloro-6-metil-5-fenil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina, 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenil-piridazina, 2-(difluorometil)-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)-N-(3-isobutil-1,1-dimetil-indan-4-il)piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)N-[(3R)-1,1,3-trimetilindan-4-il] piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)N-[(3R)-3-etil-1,1-dimetil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, 2-(difluorometil)N-[(3R)-1,1-dimetil-3-propil-indan-4-il]piridina-3-carboxamida, un compuesto de la fórmula



, un compuesto de la fórmula



, y un compuesto de la fórmula:



25

(B9) un biorregulador de plantas seleccionado del grupo que consiste en

acibenzolar-S-metilo, cloruro de clormecuat, etefón, isotianilo, cloruro de mepiquat, tiadinilo y trinexapac-etilo;

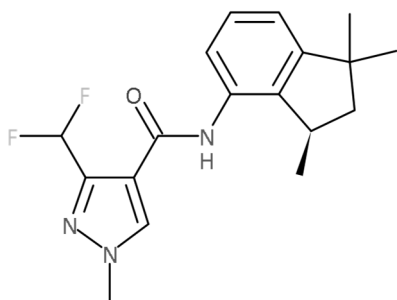
(B10) un insecticida seleccionado del grupo que consiste en abamectina, acequinocil, acetamiprid, acrinatrina, afidopiropen, alanicarb, aletrina, alfa-cipermetrina, alfametrina, amidoflumet, azadiractina, azociclotina, firmus Bacillus, Bacillus thuringiensis, bensultap, benzoximato, Betacifluthrin, bifenazato, binapacril, bioaletrina, bioesmetrina, bifentrina, broflanilida, broflutrinatp bromofosetilo, buprofezina, cadusafos, carbarilo, carbosulfán, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, cromafenozida, cloetocarb, clotianidina, ciantraniliprol, ciclaniliprol, cicloprotrina, cicloxaprid, cianopirafen, ciflumetofeno, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina, ciromazina, deltametrina, demetón-s-metilo, diafentiurón, dialifos, dicloromezotiaz, diflovidazina, diflubenzurón, dinactina, dinocap, dinotefurano, d-limoneno, emamectina, empentrina, esfvalerato, etión, etiprol, etofenprox, etoxazol, famfur, fenazaquina, fenflutrin, fenobucarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronil, flometoquin, flonicamid, fluacpirim, fluazurón, flubendiamida, flucitrinato, fluensulfona, flufenerim, flufenprox, flufiprol, fluhexafón, flumetrina, flupiradifurón, fluvalinato, fostiazato, gamma-cihalotrina, gossiplure, guadipir, halofenozida, halofenprox, harpin, hexitiazox, hidrametilnón, imiciafos, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, iodometano, isotioato, ivermectina, lambda-cihalotrina, lepimectina, lufenurón, metaflumizona, metaldehído, metomilo, metoxifenocida metoflutrina, milbemectina, niclosamida, nitenpiram, oxamil, paratión-etilo, Pasteuria nishizawae, p-cimeno, permetrina, fenotrina, fosfocarb, butóxido de piperonilo, pirimicarb, pirimifos-etilo, virus de la polihedrosis, praletrina, profenofos, profenofos, propargita, propetamfos, protrifenbute, piflubumida, pimetozina, piraclafos, pirafluprol, piretrina, piridabén, piridalilo, pirifluquinazon, pirimidifen, piriprol, piriproxifeno, selamectina, silafluofeno, espinetoram, espinosad, espiroclifofeno, espiromesifeno, espirotretamat, sulfoxaflor, tebufenozida, tebufenpirad, teflutrina, mezclas de terpenos, terpenoides, tetradiphon, tetra-, tetranactina, tetraniliprole, theta-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiozafafen, tolfenpirad, transflutrina, triclorfón, triflumezopirim, zeta-cipermetrina y α -terpineno; y (B11) glifosato,

en el que la relación en peso de componente (A) al componente (B) es de 30: 1 a 1:40.

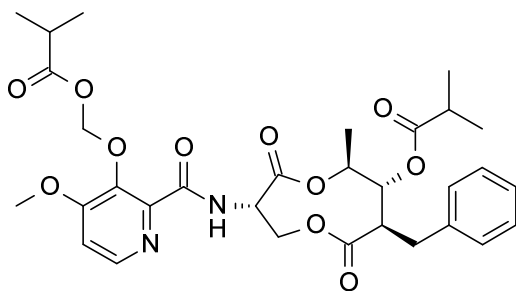
2. Una composición fungicida según la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es cloro, bromo, ciano, metilo o fluoroalquilo C₁; R² es n-propilo, iso-propilo o alilo; R³ es metilo; R⁴ es etilo o iso-propilo; y R⁵ es metilo; o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

3. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el componente (B) es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina, piraclostrobrina, trifloxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, metconazol, propiconazol, protioconazol, mefentrifluconazol, bixafen, fluopiram, fluxapiroxad, isopirazam, sedaxane, benzovindiflupir, pidiflumetofen, acibenzolar-S-metilo, clorotalonilo, mancozeb, ditianon, un compuesto de la fórmula

, un compuesto de la fórmula



, y un compuesto de la fórmula:



4. Una composición fungicida de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde el componente (A) es un

5 compuesto seleccionado a partir de N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil] -N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002), N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R) -1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridilo]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003), N'-[5-ciano-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi) -3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.007), N'-[5-(difluorometil)-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.009), N'-[2,5-dimetil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.011), N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013), N'-[6-(2-aliloxi-1-metil-etoxi)-5-cloro-2-metil-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.014), N'- [5-cloro-2 metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015), y N'-[5-bromo-2-metil-6-(1-metil-2-propoxi-etoxi)-3-piridil]-N-isopropil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

10 5. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el componente (a) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1S)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.002); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido de los mismos.

15 6. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4 en la que el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[(1R)-1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.003); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

7. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4 en la que el componente (A) es N '-[5-bromo-2-metil-6-[1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.013); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

20 8. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4 en la que el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.015); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

25 9. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4 en la que el componente (A) es N'-[5-bromo-2-metil-6-[1-metil-2-propoxi-etoxi]-3-piridil]-N-etil-N-metil-formamidina (compuesto 67.018); o una sal, enantiómero, tautómero o N-óxido del mismo.

10. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende uno o más pesticidas seleccionados de entre el grupo que consiste en:

30 un fungicida, seleccionado del etridiazol, fluazinam, benalaxil, benalaxil-M (kiralaxil), furalaxil, metalaxil, metalaxil-M (mefenoxam), dodicín, N'-(2,5-dimetil-4-fenoxi-fenil)-N- etil-N-metil-formamidina, N'- [4-(4,5-dicloro-tiazol-2-iloxi)-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, N'-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetil-fenil]-N-etil-N-metil-formamidina, etirimol, 3'-cloro-2-metoxi-N-[(3RS) tetrahidro-2-oxofuran-3-il]acet-2', 6'-xilidida (clozilacon), ciprodinil, mepanipirim, pirimetanil, ditianón, aureofungin, blasticidina-S, bifenilo, cloroneb, diclorán, hexaclorobenceno, quintoceno, tecnaceno, (TCNB), tolclofós-metilo, metrafenona, 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencilo) benzamida, flupicolido (flupicolide), tioximid, flusulfamida, benomil, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, chlorfenazole, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo, bentiavalicarbo, chlobenthiazone, probenazol, acibenzolar, bethoxazin, piriofenone (IKF-309), acibenzolar-S-metilo, piribencarb (KIF-7767), butilamina, 3-iodo-2-propinilo n-butilcarbamato (IPBC), iodocarb (butilcarbamato isopropanil), isopropanil butilcarbamato (iodocarb), picarbutrazox, polycarbamato, propamocarb, tolprocarb, 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3,3-tetrametil-indan-4-il) -1 diclocimet-metil-pirazol-4-carboxamida, N-[(5-cloro-2-isopropil-fenil)metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-pirazol-4-carboxamida N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-[(2-isopropilfenil)metil]-1-metil-pirazol-4-carboxamida carpropamid, clorotalonil, flumorf, oxina-cobre, cimoxanil, phenamacril, ciazofamida, flutianil, thicofen, clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina, bupirimate, dinocton, dinopenton, dinobuton, dinocap, meptildinocap, difenilamina, fosdifen, 2,6-dimetil [1,4] dithiino [2,3-c: 5,6-c '] dipirrol-1,3,5,7 (2H, 6H) -tetraone, azithiram, ETEM, ferbam, mancozeb, maneb, metam, metiram (Poliram), metiram-zinc, nabam, propineb, tiram, Vapam (metam sodio), zineb, ziram, ditioéter, isoprotilano, etaboxam, fosetil, fosetil-al (fosetil-al), bromuro de metilo, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, ciclafuramid, fenfuram, validamicina, estreptomycin, (2RS) -2-bromo-2- (bromometil) glutaronitrilo (bromothalonil), dodine, doguadine, guazatina, iminocetadina, triacetato de iminocetadina, 2,4-D, 2,4-DB, kasugamicina, dimetirimol, fenhexamida, himexazol, imazalil hidroxisoxazol, sulfato de imazalil, oxpoconazol, pefurazolato, procloraz, triflumizol, fenamidona, caldo bordelés, polisulfuro de calcio, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolate cobre, cobre silicato, sulfato de cobre, talato de cobre, óxido de cobre, azufre, carbaril, ftalida (ftalida), dingjunezuo (jun Si Qi), oxathiapiprolin, fluoroimida, mandipropamida, KSF-1002, benzamorf, dimetomorf, fenpropimorf, tridemorf, dodemorf, dietofencarb, acetato de fentin, hidróxido de fentin, carboxin, oxicarboxin, draxoxolon, famoxadona, m-fenilfenol, p-fenilfenol, tribromofenol (TBP), 2-[2-[(7,8-difluoro-2-metil-3-quinolil) oxi]-6-fluoro-fenil]propan-2-ol 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolil)oxi]fenil]propan-2-ol ciflufenamida, ofurace, oxadixil, flutolanilo, mepronilo, isofetamid, fencipionil, fludioxonil, pencicurón, edifenfos, iprobenfos, pirazofos, ácidos de fósforo, tecloftalam, captafol, captan, ditalimfos, triforina, fenpropidina, piperalin, osthol, 1-metilciclopropeno, 4-CPA, clormecuat, clofencet, diclorprop,

5 dimetipin, endotal, etefón, flumetralina, forclorfenurón, ácido giberélico, giberelinas, himexazol, hidrazida maleica, mepiquat, acetamida de naftaleno, paclobutrazol, prohexadiona, prohexadiona de calcio, tidiazurón, tribufos (tributil fosforotritioato), trinexapac, uniconazol, acético α -naftaleno ácido, polioxina D (polioxrim), BLAD, quitosano, fenoxanilo, folpet, 3- (difluorometil)-N-metoxi-1-metil-N-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil) etil] pirazol-4-carboxamida, bixafen, fluxaproxad, furametpir, isopirazam, penflufeno, pentiopirad, sedaxane, fenpirazamina, diclomezina, pirifenox, boscalid, fluopiram, diflumetorim, fenarimol, 5-fluoro-2-(p-tolilmetoxi)pirimidin-4-amina ferimzona, dimetachlone (dimethaclone), piroquilon, proquinazid, etoxiquina, quinoxifeno, 4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolil)isoquinolina 4,4-difluoro-3,3-dimetil-1-(3-quinolil)isoquinolina5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-(3-quinolil)isoquinolina9-fluoro-2,2-dimetil-5-(3-quinolil)-3H-1,4-benzoxazepina, tebufloquin, ácido oxolínico, quinometionato (oxithioquinox, quinoximethionate), espiroxamina, (E) -N-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamide, (mandestrobin), azoxistrobina, coumoxistrobin, dimoxistrobina, enestroburin, enoxastrobin fenamistrobin, flufenoxistrobin, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, mandestrobin, metaminostrobin, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobin, pirametostrobin, piraoxistrobin, triclopíricarb, trifloxistrobina, amisulbrom, diclofluanida, toliifluanida, pero-3-inil N-[6-[[[(Z)-[(1-metiltetrazol-5-il)-fenil-metilen]amino]oximetil]-2-piridil]carbamat, dazomet, isotianil, tiadinilo, tifulzamida, benthiazole (TCMTB), siltiofam, zoxamida, anilazina, triciclazol, (+ -.) - cis-1- (4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol(huanjunzuo), 1-(5-bromo-2-piridil)-2-(2,4-difluorofenil)-1,1-difluoro-3-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol 2-(1-terc-butyl)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol (TCDP), azaconazol, bitertanol (biloxazol), bromuconazol, climbazol, ciproconazol, difenoconazol, dimetconazole, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, Mefentrifluconazole, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triázóxido, triticonazol, 2-[[[(1R, 5S)-5-[(4-fluorofenil)metil]-1-hidroxi-2,2-dimetil-ciclopentil] metil]4H-1,2,4-triazol-3-tiona 2-[[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]4H-1,2,4-triazol-3-tiona, ametoctradina (imidium), iprovalicarbo, valifenalate, 2-bencil-4-clorofenol (clorofeno), alcohol alílico, azafenidina, cloruro de benzalconio, cloropicrina, cresol, daracide, diclorofeno (diclorofeno), difenzoquat, dipiritiona, N-(2-p-chlorobenzoilethil) cloruro de -hexaminium, FNN-0721, octilinona, oxasulfurón, propamidina y ácido propiónico; o

30 una insecticidas seleccionados de abamectina, acefato, acetamiprid, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, buprofezina, carbofurano, cartap, clorantraniliprol (DPX-E2Y45), clorfenapir, clorfluazuron, clorpirifos, clorpirifos metilo, cromafenozida, clotianidina, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinón, dieldrina, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurano, diofenolano, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrin, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamide, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701), flufenoxurón, fonofos, halofenozida, hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malation, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidatió, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoflutrina, monocrotofos, metoxifenocide nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón (XDE-007), oxamil, paratió, paratió-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofos, proflutrina, pimetozina, pirafuprol, piretrina, piridalilo, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclorofeno, espiromesifeno (BSN 2060), espirotretamat, sulprofos, tebufenozida, teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrina, triazamato, triclorfón y triflumurón; o

un bactericida seleccionado de estreptomina; o

un acaricida seleccionado de amitraz, quinometionato, clorobencilato, cienopirafen, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben y tebufenpirad; o

45 un agente biológico seleccionado de *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxina, baculovirus, y bacterias entomopatógenos, virus y hongos.

11. Una composición fungicida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además un portador agrícolamente aceptable y, opcionalmente, un agente tensioactivo y / o adyuvantes de formulación.

50 12. Un método para controlar o prevenir enfermedades fitopatógenos, especialmente hongos fitopatógenos, en plantas útiles o en su material de propagación, que comprende aplicar a las plantas útiles, el emplazamiento de las mismas o el material de propagación una composición fungicida como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

55 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que los componentes de la composición (A) y (B) se aplican de una manera secuencial.