



No. 11-181745-00000-0000

Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO DERIVADOS DE FENIL(OXI/TIO)ALCANOL
SUSTITUIDOS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO MONHEIN, ALEMANIA

74. APODERADO JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

22. BOGOTA, D.C., _____

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-181745- 00000-0000

Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención

SOLICITUD DE:

☐ Patente de Modelo de Utilidad☒ Capítulo I☐ Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BAYER CROPSCIENCE AG**
Dirección: **Alfred-Nobel -Str. 50, 40789 MONHEIM, ALEMANIA**
Nacionalidad o domicilio: **MONHEIN, ALEMANIA**
Lugar de Constitución: **MONHEIN, ALEMANIA**
Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual: _____

Número:

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**
Dirección: **Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202
BOGOTA D.C., COLOMBIA**
Teléfono: **2444096** Fax: **2442496**
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cuál

Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
BOGOTA

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre:
Dirección: **VER HOJA ANEXA**
Nacionalidad o Domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2010/003909**Fecha: **25 - 06 -10**Publicacion Internacional No. **WO 2011/003528 A2**Fecha: **13 - 01 - 11**

6

Título (54)

DERIVADOS DE FENIL(OXI/TIO)ALCANOL SUSTITUIDOS

7

Clasificación internacional (51) _____

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EP

(32) Fecha

08/07/2009

(31) Número de Solicitud

09164930.1

9

Comprobante de pago No.

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

INVENTORES

- 1) **NISING, Carl, Friedrich**
Auf dem Sändchen 2, 40764 Langenfeld, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 2) **KUNZ, Klaus**
Hochdahler Str. 3, 40625 Düsseldorf, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 3) **GREUL, Jörg, Nico**
Max- Schönenberg-St. 6a, 51381 Leverkusen, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 4) **HELMKE, Hendrik**
Im Kohlruf 51, 65835 Liederbach, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 5) **PERIS, Gorka**
Sechzigstr. 10, 50733 Köln, ALEMANIA,
Nacionalidad: Española
- 6) **BENTING, Jürgen**
Amselstrasse 7, 42799 Leichlingen, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 7) **DAHMEN, Peter**
Altebrücker Str. 61, 41470 Neuss, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 8) **HÄUSER-HAHN, Isolde**
Dünfelder Str. 22, 51375 Leverkusen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 9) **HEINEMANN, Ines**
Ubierstraße 13, 65719 Hofheim ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 10) **PAULITZ, Christian**
In den Eichen 91, 65835 Liederbach am Taunus, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 11) **SCHMUTZLER, Dirk**
Hauptmannweg 2, 65795 Hattersheim, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 12) **WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike**
Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 13) **BRAUN, Christoph, Andreas**
Benderstrasse 18, 40625 Düsseldorf, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 14) **MEISSNER, Ruth**
Kuhlmannweg 35, 51375 Leverkusen ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 15) **HADANO, Hiroyuki [JP/JP];**
3-2-18 Gion Shimotsuke-shi, Tochigi 329-0434, JAPON,
Nacionalidad: Japonesa

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPER).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☒ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
Publicación Internacional No. WO 2011/003528 A2

FIGURA CARACTERISTICA

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:

C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
Business Planning and Administration
Law and Patents
Patents and Licensing
Alfred-Nobel-Str. 50, Building 6100
40789 Monheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 07 September 2010 (07.09.2010)	
Applicant's or agent's file reference BCS093081-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2010/003909	International filing date (day/month/year) 25 June 2010 (25.06.2010)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 08 July 2009 (08.07.2009)
Applicant BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
08 July 2009 (08.07.2009)	09164930.1	EP	30 August 2010 (30.08.2010)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Yolaine Cussac e-mail pt05.pcl@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	--

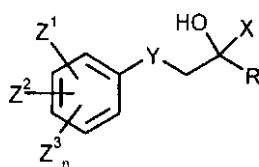
Derivados de fenil(oxi/tio)alcohol sustituidos

La presente invención se refiere a derivados de fenil(oxi/tio)alcohol sustituidos novedosos, a procedimientos para preparar estos compuestos, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso como compuestos biológicamente activos, en particular para combatir microorganismos perjudiciales en protección de cultivos y en la protección de materiales y como reguladores del crecimiento de las plantas.

Ya se sabe que determinados derivados de fenil(oxi/tio)alcohol pueden usarse en protección de cultivos como fungicidas y/o reguladores del crecimiento (véanse los documentos DE-A 39 05 317, JP-A 58-124772, EP-A 0 298 332, EP-A 0 028 755, EP-A 0 061 835, EP-A 0 040 345, EP-A 0 001 399, EP-A 0 793 657 y EP-A 0 594 963).

Dado que las exigencias ecológicas y económicas sobre los compuestos activos actuales, por ejemplo fungicidas, aumentan constantemente, por ejemplo con respecto a su espectro de actividad, toxicidad, selectividad, tasa de aplicación, formación de residuos y fabricación favorable, y que además pueden aparecer problemas, por ejemplo, con resistencias, existe la necesidad constante de desarrollar fungicidas novedosos que, al menos en algunas áreas, tengan ventajas sobre los conocidos.

La presente invención proporciona derivados de fenil(oxi/tio)alcohol sustituidos novedosos de la fórmula (I)



(I)

en la que

X representa 5-pirimidinilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 3-piridinilo, 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo o 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ión-1-ilmetilo,

5 Y representa O, S, SO, SO₂ o CH₂,

Z¹ representa bromo, yodo o trifluorometilo,

Z² y Z³ representan, independientemente una de otra, halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, (alquil C₁-C₄)-tio, halo-(alquilo C₁-C₄), halo-(alcoxi C₁-C₄) o halo-(alquil C₁-C₄)-tio,

10 n representa 0 ó 1,

R representa *tert*-butilo, isopropilo, 1-halociclopropilo, 1-(alquil C₁-C₄)ciclopropilo, 1-(alcoxi C₁-C₄)ciclopropilo o 1-((alquil C₁-C₄)-tio)ciclopropilo,

y las sales agroquímicamente activas de los mismos,

15 excepto para los compuestos

1-(3-bromo-2-clorofenoxi)-3,3-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butan-2-ol

1-(4-bromo-2-clorofenoxi)-3,3-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butan-2-ol

4-(3-bromo-4-fluorofenil)-2-(1-clorociclopropil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol

1-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)pental-3-ol

20 Las sales que se pueden obtener de este modo también tienen propiedades fungicidas y/o reguladoras del crecimiento de las plantas.

La fórmula (I) proporciona una definición general de los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol que pueden usarse de acuerdo con la invención. Las

definiciones de radicales preferentes para las fórmulas que se muestran anteriormente y más adelante se dan más adelante. Estas definiciones se aplican a los productos finales de la fórmula (I) y también a todos los intermedios (véase también más adelante bajo el epígrafe "Explicación de los procedimientos e intermedios").

- 5
- X representa preferentemente 5-pirimidinilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 3-piridinilo o 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo,
- X de modo particularmente preferente representa 5-pirimidinilo.
- X también de modo particularmente preferente representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.
- 10
- X también de modo particularmente preferente representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.
- X de modo muy particularmente preferente representa 5-pirimidinilo.
- X también de modo muy particularmente preferente representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.
- 15
- Y representa preferentemente O, S o CH₂.
- Y de modo particularmente preferente representa O o CH₂.
- Y de modo muy particularmente preferente representa O.
- Z¹ representa preferentemente bromo o yodo,
- 20
- Z¹ de modo particularmente preferente representa bromo.
- Z¹ también de modo particularmente preferente representa yodo.
- Z¹ de modo muy particularmente preferente representa bromo en la posición 4.
- Z¹ de modo muy particularmente preferente representa yodo en la posición 4.
- 25
- Z² representa preferentemente flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-

propilo, isopropilo, n-, iso-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.

5 Z^2 de modo particularmente preferente representa flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio en la posición 2 ó 3.

Z^2 de modo muy particularmente preferente representa flúor, cloro, metilo, metoxi, metiltio, trifluorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio en la posición 2 ó 3.

10 Z^3 representa preferentemente flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.

15 Z^3 de modo particularmente preferente representa flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.

Z^3 de modo muy particularmente preferente representa flúor, cloro, metilo, metoxi, metiltio, trifluorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.

n representa preferentemente 0.

20 n también representa preferentemente 1.

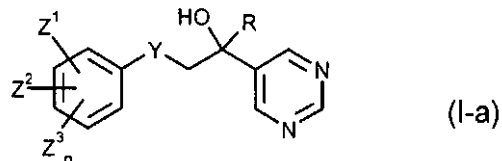
n de modo particularmente preferente representa 0.

R preferentemente representa *terc*-butilo, isopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo o 1-metiltiociclopropilo.

25 R de modo particularmente preferente representa *terc*-butilo, isopropilo, 1-

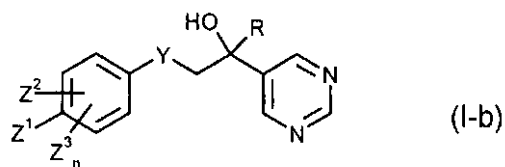
clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo o 1-metilciclopropilo.

Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-a)



5 en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

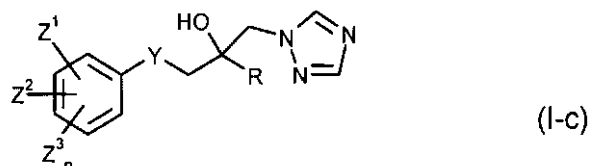
Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-b)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

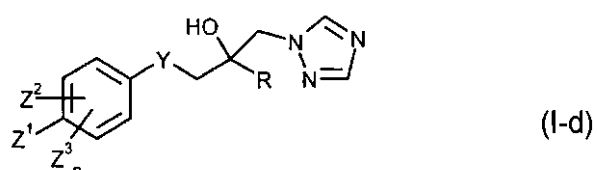
10 En la presente fórmula (I-b), n, en otra realización, representa 0.

Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-c)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

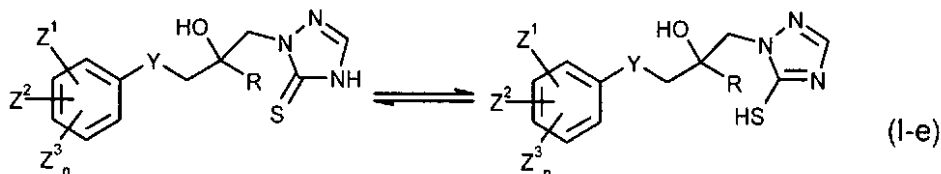
15 Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-d)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

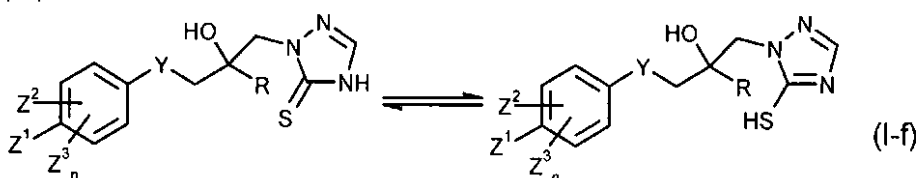
En la presente fórmula (I-d), n, en otra realización, representa 0.

Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-e)



5 en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

Otra realización de la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-f)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

10 En la presente fórmula (I-f), n, en otra realización, representa 0.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa *terc*-butilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa isopropilo.

15 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa 1-clorociclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa 1-fluorociclopropilo.

20 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa 1-metilciclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I)

en la que Z¹ representa yodo y R representa *terc*-butilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa isopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa 1-clorociclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa 1-fluorociclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa 1-metilciclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa *terc*-butilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa isopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa 1-clorociclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa 1-fluorociclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa 1-metilciclopropilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa *terc*-butilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa *terc*-butilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa *terc*-butilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I)
5 en la que Z¹ representa bromo, R representa *terc*-butilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa *terc*-butilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

10 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa isopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,2,4-
15 triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa isopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,3-
20 imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa isopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I)
25 en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa

5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

5 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa
10 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa 1-clorociclopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa
15 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

20 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa
25 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa bromo y R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa *terc*-butilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z representa yodo y R representa *terc*-butilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa *terc*-butilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa *terc*-butilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa *terc*-butilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa isopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa isopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa isopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa 1-clorociclopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I)

en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 3-
5 piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa yodo y R representa 1-fluorociclopropilo y X representa
10 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa *terc*-butilo y X representa 5-
pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa *terc*-butilo y X representa
15 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa *terc*-butilo y X representa 3-
20 piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa *terc*-butilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo y R representa *terc*-butilo y X representa
25

2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa isopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

5 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa isopropilo y X representa 3-
10 piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa isopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa isopropilo y X representa 2,4-
15 dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

20 Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-clorociclopropilo y X
25 representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-clorociclopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 5-pirimidinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 3-piridinilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo.

Otra realización de la presente invención son compuestos de la fórmula (I) en la que Z¹ representa trifluorometilo, R representa 1-fluorociclopropilo y X representa 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tion-1-ilmetilo.

Las definiciones y explicaciones de radicales indicadas anteriormente en general o indicadas en intervalos preferentes pueden también, no obstante, combinarse como se desee con otras, es decir, entre intervalos respectivos e intervalos de preferencia. Se aplican a los productos finales y,

correspondientemente, a precursores e intermedios. Además, pueden no aplicarse definiciones individuales.

Se da preferencia a compuestos de la fórmula (I) en la que todos los radicales tienen, en cada caso, los significados preferentes mencionados anteriormente.

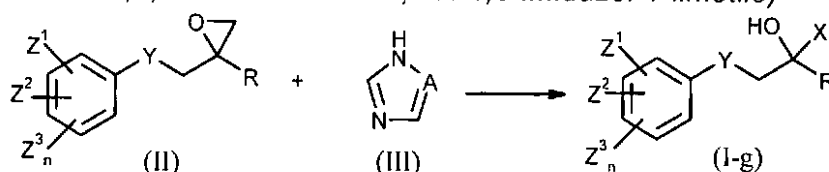
Se da particular preferencia a compuestos de la fórmula (I) en la que todos los radicales tienen, en cada caso, los significados particularmente preferentes mencionados anteriormente.

Explicación de los procedimientos e intermedios

Los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) pueden prepararse por varias rutas. Inicialmente, los procedimientos factibles se muestran a continuación esquemáticamente. A menos de que se indique lo contrario, los radicales dados tienen los significados dados anteriormente.

Esquema 1: Procedimiento A – Preparación de derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-g)

(X¹ = 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo)

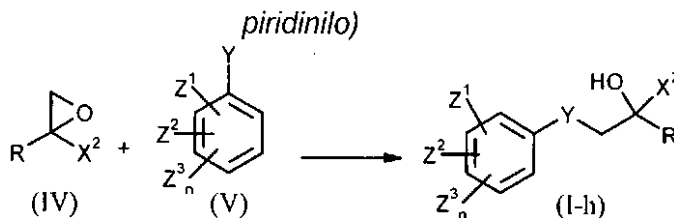


A representa CH o N.

5

**Esquema 2: Procedimiento B – Preparación de derivados de
fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I-h)**

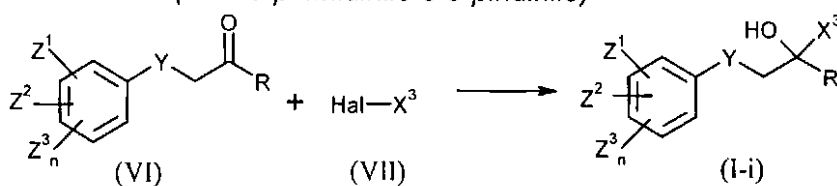
(X² = 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo, 5-pirimidinilo o 3-
piridinilo)



10

**Esquema 3: Procedimiento C – Preparación de derivados de
fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I-i)**

(X³ = 5-pirimidinilo o 3-piridinilo)

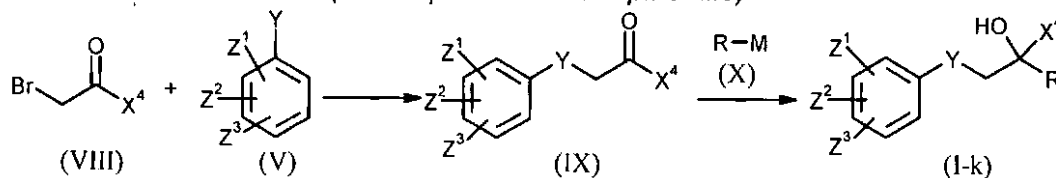


Hal representa halógeno.

15

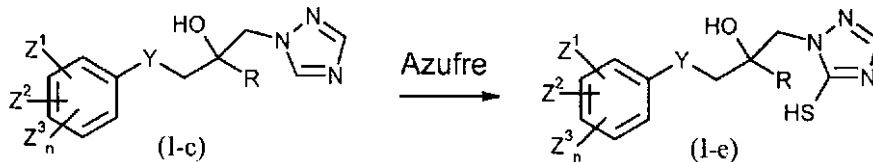
**Esquema 4: Procedimiento D – Preparación de derivados de
fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I-k)**

(X⁴ = 5-pirimidinilo o 3-piridinilo)



M representa metal.

Esquema 5: Procedimiento E – Preparación de derivados de fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I-e)



Las definiciones preferentes de radicales para las fórmulas y esquemas
5 que se mencionan anteriormente y más adelante se han dado ya anteriormente.
Estas definiciones no sólo se aplican a los productos finales de la fórmula (I) sino
también a todos los intermedios.

Procedimiento A

Los derivados de oxirano de la fórmula (II) que se requieren como
10 materiales de partida para llevar a cabo el procedimiento A de acuerdo con la
invención son novedosos, excepto por el compuesto 2-{2-[3,5-
bis(trifluorometil)fenil]etil}-2-terc-butiloxirano. Pueden prepararse mediante
procedimientos conocidos a partir de feniloxi(tio)cetonas de la fórmula (VI)
(véase el documento EP-A 0 040 345).

15 El 1,2,4-triazol y el 1,3-imidazol de la fórmula (III) son conocidos.

El procedimiento A de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente y, si es apropiado, en presencia de una base. Si es apropiado, se añaden después al compuesto de fórmula (I-g) obtenido un ácido o

una sal metálica (véase más adelante).

Diluyentes adecuados para la reacción de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos que sean inertes. Éstos incluyen, preferentemente, alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y metoxietanol, cetonas, tales como, por ejemplo, 2-butanona, nitrilos, tales como, por ejemplo, 5 acetonitrilo, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, éteres, tales como, por ejemplo, dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno y tolueno o amidas, tales como, por ejemplo, dimetilformamida.

Bases adecuadas para la reacción de acuerdo con la invención son todas 10 las bases orgánicas e inorgánicas que puedan usarse habitualmente. Éstas incluyen, preferentemente, carbonatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, carbonato de sodio o carbonato de potasio, hidróxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, alcóxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, metóxido de sodio y metóxido de potasio y 15 etóxido de sodio y etóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, hidruro de sodio y también alquilaminas terciarias inferiores, cicloalquilaminas y aralquilaminas, tales como, en particular, trietilamina.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo relativamente 20 amplio. En general, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de entre 0 °C y 200 °C, preferentemente de entre 60 °C y 150 °C.

Si es apropiado, la reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión elevada. En general, la reacción se realiza a entre 100 y 5.000 kPa, preferentemente a entre 100 y 2.500 kPa.

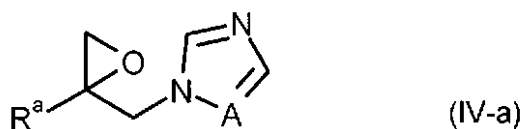
25 Cuando se lleva a cabo el procedimiento A de acuerdo con la invención,

se usan preferentemente de 1 a 2 moles de 1,2,4-triazol de la fórmula (III) y, si es apropiado, de 1 a 2 moles de base por mol de oxirano de la fórmula general (II). El aislamiento de los productos finales se realiza de un modo generalmente habitual.

5 Procedimiento B

Algunos de los derivados de oxirano de la fórmula (IV) que se requieren como materiales de partida para llevar a cabo el procedimiento B de acuerdo con la invención son novedosos. Pueden prepararse mediante procedimientos conocidos a partir de las triazolilcetonas correspondientes (véanse los
10 documentos DE-A 31 11 238, EP-A 0 157 712).

Derivados de oxirano de la fórmula (IV-a)



en la que

15 R^a representa isopropilo, 1-halociclopropilo, 1-(alquil C₁-C₄)ciclopropilo, 1-(alcoxi C₁-C₄)ciclopropilo o 1-(alquil C₁-C₄-tio)ciclopropilo,

A representa CH o N.

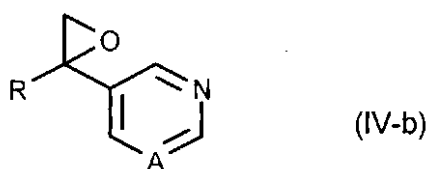
son novedosos.

20 R^a Representa preferentemente isopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo o 1-metiltiociclopropilo.

R^a representa de modo particularmente preferente isopropilo, 1-clorociclopropilo o 1-metilciclopropilo.

R^a de modo muy particularmente preferente representa isopropilo.

Derivados de oxirano de la fórmula (IV-b)



en la que

R tiene los significados dados anteriormente y

A representa CH o N,

5 en la que R no representa terc-butilo si A representa CH.

son también novedosos.

R preferentemente, de modo particularmente preferente y de modo muy particularmente preferente tiene los significados dados anteriormente, donde, en cada caso, R no representa terc-butilo si A representa CH.

10 Los (tio)fenoles de la fórmula (V) son conocidos.

El procedimiento B de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente y, si es apropiado, en presencia de una base. Si es apropiado, se añaden después al compuesto de fórmula (I-h) obtenido un ácido o una sal metálica (véase más adelante).

15 Diluyentes adecuados para la reacción de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos que sean inertes. Éstos incluyen, preferentemente, alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y metoxietanol, cetonas, tales como, por ejemplo, 2-butanona, nitrilos, tales como, por ejemplo, acetonitrilo, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, éteres, tales como, por ejemplo, dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno y tolueno o amidas, tales como, por ejemplo, dimetilformamida.

20 Bases adecuadas para la reacción de acuerdo con la invención son todas las bases orgánicas e inorgánicas que puedan usarse habitualmente. Éstas

incluyen, preferentemente, carbonatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, carbonato de sodio o carbonato de potasio, hidróxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, alcóxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, metóxido de sodio y metóxido de potasio y
5 etóxido de sodio y etóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, hidruro de sodio y también alquilaminas terciarias inferiores, cicloalquilaminas y aralquilaminas, tales como, en particular, trietilamina. Se da particular preferencia al uso de hidruro de sodio.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, las
10 temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de entre 0 °C y 200 °C, preferentemente de entre 60 °C y 150 °C.

Si es apropiado, la reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión elevada. En general, la reacción se realiza a entre 100 y 5.000
15 kPa, preferentemente a entre 100 y 2.500 kPa.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento B de acuerdo con la invención, se usan preferentemente de 1 a 2 moles de (tio)fenol de la fórmula (V) y, si es apropiado, de 1 a 2 moles de base por mol de oxirano de la fórmula general (IV). El aislamiento de los productos finales se realiza de un modo generalmente
20 habitual.

Procedimiento (C)

Algunas de las fenil(oxi/tio)cetonas de la fórmula (VI) requeridas como materiales de partida para llevar a cabo el procedimiento C de acuerdo con la invención son conocidas. Pueden prepararse de un modo conocido (véanse los
25 documentos EP-A 0 040 345, EP-A 0 001 399).

Los haluros de la fórmula (VII) son conocidos. En la fórmula (VII), Hal es preferentemente cloro o bromo.

El procedimiento C de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente y en presencia de un compuesto orgánico de metal
5 alcalino. Si es apropiado, se añaden después al compuesto de fórmula (I-i) obtenido un ácido o una sal metálica (véase más adelante).

Diluyentes preferentes para la reacción de acuerdo con la invención son disolventes orgánicos inertes. Éstos incluyen preferentemente los que tienen un punto de congelación bajo, tal como, en particular, éteres, tales como éter
10 dietílico o tetrahidrofurano. Se da preferencia a operar con mezclas de estos dos éteres.

Compuestos orgánicos de metales alcalinos que se usan para la reacción de acuerdo con la invención son alquilos de metales alcalinos, tales como, en particular, n-butil-litio; no obstante, también es posible usar arilos de metales
15 alcalinos, tales como fenil-litio.

En los procedimientos de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo determinado. En general, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de entre -150 °C y -50 °C, preferentemente de entre -120 °C y -80 °C.

20 La reacción de acuerdo con la invención se lleva a cabo, preferentemente, en gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, las feniloxi(tio)cetonas de la fórmula (VI) y los haluros de la fórmula (VII) se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares; no obstante, es
25 posibles situarse por encima o por debajo de esta relación en hasta

aproximadamente un 20 por ciento en moles. El compuesto orgánico de metal alcalino se usa ventajosamente en un exceso de desde el 5 al 75 por ciento en moles, preferentemente de desde el 10 al 50 por ciento en moles.

Aquí, puede permitirse inicialmente al compuesto orgánico de metal alcalino reaccionar con el haluro de la fórmula (VII) y puede añadirse después el compuesto ceto de la fórmula (VI); no obstante, es también posible cargar inicialmente el compuesto ceto y el haluro y después añadir el compuesto orgánico de metal alcalino a temperatura baja (por ejemplo a desde -100°C a -130°C). El aislamiento de los compuestos de la fórmula (I-b) se lleva a cabo hidrolizando, con agua, el alcóxido de metal alcalino (por ejemplo alcóxido de litio) formado inicialmente en la reacción. Después, se realiza un postratamiento adicional de un modo habitual.

Procedimiento D

Los bromuros de la fórmula (VIII) son conocidos. Los (tio)fenoles de la fórmula (V) son también conocidos.

Las fenil(oxi/tio)cetonas de la fórmula (IX) que actúan como intermedios cuando se lleva a cabo el procedimiento D de acuerdo con la invención son novedosas. Pueden prepararse de un modo conocido (véanse los documentos JP-A 62-084061, WO 01/87878).

Los compuestos organometálicos de la fórmula (X) son conocidos, representando M en la fórmula (X) preferentemente litio o magnesio.

El procedimiento D (etapa 1) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente y, si es apropiado, en presencia de una base. Diluyentes adecuados para la reacción de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos que sean inertes. Éstos incluyen, preferentemente,

alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y metoxietanol, cetonas, tales como, por ejemplo, 2-butanona, nitrilos, tales como, por ejemplo, acetonitrilo, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, éteres, tales como, por ejemplo, dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno y tolueno o
5 amidas, tales como, por ejemplo, dimetilformamida.

Bases adecuadas para la reacción de acuerdo con la invención son todas las bases orgánicas e inorgánicas que puedan usarse habitualmente. Éstas incluyen, preferentemente, carbonatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, carbonato de sodio o carbonato de potasio, hidróxidos de metales
10 alcalinos, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, alcóxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, metóxido de sodio y metóxido de potasio y etóxido de sodio y etóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, hidruro de sodio y también alquilaminas terciarias inferiores, cicloalquilaminas y aralquilaminas, tales como, en particular, trietilamina.

15 Cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se realiza a temperaturas de entre 0 °C y 200 °C, preferentemente de entre 20 °C y 100 °C.

Si es apropiado, la reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a
20 cabo a presión elevada. En general, la reacción se lleva a cabo a entre 100 y 5.000 kPa, preferentemente a entre 100 y 2.500 kPa.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento D (etapa 1) de acuerdo con la invención, se usan preferentemente de 1 a 2 moles de (tio)fenol de la fórmula (V) y, si es apropiado, de 1 a 3 moles de base por mol de bromocetona de la fórmula
25 general (VIII). El aislamiento de los productos finales se realiza, en general, de

un modo habitual.

El procedimiento D (etapa 2) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente y en presencia de un compuesto orgánico de metal alcalino. Si es apropiado, se añaden después al compuesto de fórmula (I-d) obtenido un ácido o una sal metálica (véase más adelante).

Diluyentes preferentes para la conversión de acuerdo con la invención de compuestos de la fórmula (IX) en compuestos de la fórmula (I-d) son disolventes orgánicos inertes. Éstos incluyen en particular éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano. Compuestos orgánicos de metales alcalinos preferentes que se usan para la reacción de acuerdo con la invención son alquilos de metales alcalinotérreos, tales como, en particular, n-butilmagnesio; no obstante, también es posible usar alquilos de metales alcalinos, tales como t-butil-litio.

En los procedimientos de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo determinado. En general, el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de entre -100 °C y +20 °C, preferentemente de entre -78 °C y 0 °C.

La reacción de acuerdo con la invención se lleva a cabo, preferentemente, en gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, las cetonas de la fórmula (IX) y los compuestos organometálicos de la fórmula (X) se usan en cantidades aproximadamente equimolares; no obstante, es posible situarse por encima o por debajo de esta relación en hasta aproximadamente un 20 por ciento en moles. El compuesto orgánico de metal alcalino se usa ventajosamente en un exceso de desde el 5 al 75 por ciento en moles, preferentemente de desde el 10 al 50 por ciento en moles.

20

Aquí, la cetona (IX) puede cargarse inicialmente, y el compuesto organometálico de la fórmula (X) puede añadirse después a una temperatura adecuada (por ejemplo 0 °C). El aislamiento de los compuestos de la fórmula (I-d) se lleva a cabo hidrolizando, con agua, el alcóxido metálico (por ejemplo alcóxido de magnesio) formado inicialmente en la reacción. Después, se realiza un postratamiento adicional de un modo habitual.

Procedimiento E

La conversión de los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-c) en derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-e) puede llevarse a cabo por dos rutas diferencias (véase el documento EP-A 0 793 657).

Los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-c) bien

(α) se hacen reaccionar sucesivamente con bases fuertes y azufre en presencia de un diluyente y después se hidrolizan con agua, si es apropiado en presencia de un ácido, o bien

(β) se hacen reaccionar con azufre en presencia de un diluyente de alto punto de ebullición y después, si es necesario, se tratan con agua y, si es necesario, con ácido.

Bases adecuadas para llevar a cabo el procedimiento E, variante (α), de acuerdo con la invención son todas las bases fuertes de metales alcalinos habituales para reacciones semejantes. Se da preferencia al uso de n-butil-litio, diisopropilamida de litio, hidruro de sodio, amida de sodio y también terc-butóxido de potasio en mezcla con tetrametiletilendiamina (= TMEDA).

Diluyentes adecuados para llevar a cabo el procedimiento E, variante (α), de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos habituales para reacciones semejantes. Se da preferencia al uso de éteres, tales como

37
tetrahidrofurano, dioxano, éter dietílico y 1,2-dimetoxietano, además de amoniaco líquido o si no disolventes muy polares, tales como dimetilsulfóxido.

El azufre se emplea preferentemente en forma de polvos. Cuando se lleva a cabo el procedimiento E, variante (α), de acuerdo con la invención, se usa
5 agua, si es apropiado en presencia de un ácido, para realizar la hidrólisis. Ácidos adecuados son todos los ácidos inorgánicos u orgánicos habituales para reacciones semejantes. Se da preferencia al uso de ácido acético, ácido sulfúrico diluido y ácido clorhídrico diluido. No obstante, también es posible llevar a cabo la hidrólisis con solución acuosa de cloruro de amonio.

10 Cuando se realiza la variante (α), las temperaturas de reacción pueden variar dentro de intervalos determinados. En general, la variante se lleva a cabo a temperaturas de entre -70°C y $+20^{\circ}\text{C}$, preferentemente de entre -70°C y 0°C .

El procedimiento E de acuerdo con la invención se lleva a cabo, en general, a presión atmosférica. Sin embargo, es también posible operar a
15 presión elevada o reducida. De este modo, cuando se lleva a cabo la variante (α), es posible en particular operar a presión elevada.

Quando se lleva a cabo el procedimiento E de acuerdo con la invención de acuerdo con la variante (α), se usan, en general, de 2 a 3 equivalentes, preferentemente de 2,0 a 2,5 equivalentes, de base fuerte y subsecuentemente
20 una cantidad equivalente o si no un exceso de azufre por mol de derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-c). La reacción puede llevarse a cabo en atmósfera de gas de protección, por ejemplo, en nitrógeno o argón. El postratamiento se realiza por procedimientos habituales.

Diluyentes adecuados para llevar a cabo el procedimiento E, variante (β),
25 de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos de alto punto de

ebullición habituales para reacciones semejantes. Se da preferencia al uso de amidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, además de a compuestos heterocíclicos, tales como N-metilpirrolidona, y también a éteres, tales como éter difenílico.

5 Cuando se realiza el procedimiento E de acuerdo con la invención de acuerdo con la variante (β), el azufre se usa también generalmente en forma de polvo. Después de la reacción, puede realizarse opcionalmente el tratamiento con agua y, si es apropiado, ácido. Tiene lugar, como la hidrólisis, cuando se realiza la variante (α).

10 Cuando se realiza el procedimiento E, variante (β), de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar también dentro de un intervalo relativamente amplio. En general, la variante se realiza a temperaturas de entre 150 °C y 300 °C, preferentemente de entre 180 °C y 250 °C.

15 Cuando se realiza el procedimiento E de acuerdo con la invención de acuerdo con la variante (β), se usan, en general, de 1 a 5 moles, preferentemente de 1,5 a 3 moles, de azufre por mol de derivado de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-c). El postratamiento se realiza por procedimientos habituales.

20 Los compuestos de la fórmula general (I) que pueden obtenerse mediante los procedimientos A y B de acuerdo con la invención pueden convertirse en sales de adición de ácidos o complejos de sales metálicas.

Los ácidos siguientes son adecuados para producir sales de adición de ácidos de los compuestos de la fórmula general (I) fisiológicamente aceptables: ácidos halohídricos, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, en particular ácido clorhídrico, además de ácido fosfórico, ácido

25

nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos mono y bifuncionales y ácidos hidroxicarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico y también ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico y ácido 1,5-naftalenodisulfónico.

Las sales de adición de ácidos de los compuestos de la fórmula general (I) pueden obtenerse de un modo sencillo mediante procedimientos habituales para formar sales, por ejemplo disolviendo un compuesto de la fórmula general (I) en un disolvente inerte adecuado y añadiendo el ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, y se aíslan de un modo conocido, por ejemplo por filtración y, si se necesita, se purifican lavando con un disolvente orgánico inerte.

Son preferentes para la preparación de complejos de sales metálicas de los compuestos de la fórmula general (I) sales de de metales de los grupos principales II a IV y de los grupos de transición I y II y IV a VIII del sistema periódico, ejemplos de los cuales que pueden mencionarse son cobre, cinc, manganeso, estaño, hierro y níquel.

Aniones adecuados de las sales son los que se derivan preferentemente de los ácidos siguientes: ácidos halohídricos, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, además de ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de sales metálicas de compuestos de la fórmula general (I) pueden obtenerse de un modo sencillo mediante procedimientos habituales, por ejemplo disolviendo la sal metálica en alcohol, por ejemplo etanol, y añadiendo la solución al compuesto de la fórmula general (I). Los complejos de sales metálicas pueden aislarse de un modo conocido, por ejemplo mediante filtración

y, si se necesita, purificarse por recristalización.

La presente invención se refiere además a una composición para combatir microorganismos no deseados que comprende los compuestos activos de acuerdo con la invención. Éstas son preferentemente composiciones fungicidas que comprenden coadyuvantes, disolventes, vehículos, tensioactivos
5 o cargas agrícola­mente adecuados.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque los compuestos activos de acuerdo con la invención se aplican a los hongos fitopatógenos y/o a su hábitat.

10 De acuerdo con la invención, un vehículo es una sustancia, natural o sintética, orgánica o inorgánica, con la que se mezcla o se une el compuesto activo para mejorar la aplicabilidad, en particular para la aplicación a plantas o partes de plantas o semillas. El vehículo, que puede ser sólido o líquido, es generalmente inerte y debe ser adecuado para usar en agricultura.

15 Vehículos sólidos o líquidos adecuados son: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como sílice finamente dividida, alúmina y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, especialmente butanol,
20 disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales y sus derivados. También pueden usarse mezclas de dichos vehículos. Vehículos sólidos adecuados para gránulos son: por ejemplo, rocas naturales molidas y fraccionadas tales como calcita, piedra pómez, mármol, sepiolita, dolomita y gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y también gránulos de materiales orgánicos, tales como
25 serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.

Las cargas o vehículos gaseosos licuados adecuados son líquidos que son gaseosos a temperatura ambiente y a presión atmosférica, por ejemplo propulsores para aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, y también butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

5 En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o dispersiones poliméricas, tales como goma arábica, polivinilalcohol y polivinilacetato, o si no fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos posibles son aceites minerales y vegetales.

10 Si la carga usada es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. En esencia, disolventes líquidos adecuados son: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos o diclorometano, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metil-
15 isobutylcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y también agua.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender adicionalmente otros componentes, tales como, por ejemplo, tensioactivos. Son tensioactivos adecuados los emulsionantes y/o espumantes, agentes dispersantes o humectantes que tienen propiedades iónicas o no iónicas, o mezclas de estos tensioactivos. Ejemplos de los mismos son sales de ácido poliacrílico, sales de
25 ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico,

policondensado de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínicos, derivados de taurina (preferentemente taurato de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles
5 polietoxilados, ésteres grasos de polioles, y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, hidrolizados de proteína, lejías de lignosulfito y metilcelulosa. Se requiere la presencia de un
10 tensioactivo si uno de los compuestos activos y/o uno de los vehículos inertes es insoluble en agua y cuando la aplicación tiene lugar en agua. La proporción de tensioactivos varía entre el 5 y el 40 por ciento en peso de la composición de acuerdo con la invención.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales
15 como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y colorantes de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Si es apropiado, pueden estar presentes otros componentes adicionales, por ejemplo coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes,
20 sustancias tixotrópicas, penetrantes, estabilizantes, agentes secuestrantes, formadores de complejos. En general, los compuestos activos pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido de uso habitual para fines de formulación.

Las composiciones y formulaciones de acuerdo con la invención
25 comprenden, en general, entre el 0,05 y el 99 % en peso, entre el 0,01 y el 98 %

en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 95 % en peso, de modo particularmente preferente entre el 0,5 y el 90 % de compuesto activo, de modo muy particularmente preferente entre el 10 y el 70 % en peso.

Los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención
5 pueden usarse como tales o, dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, en forma de sus formulaciones o formas de uso preparadas a partir de ellas, tales como aerosoles, cápsulas, suspensiones, concentrados de niebla fría, concentrados de niebla caliente, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados fluidizables para el tratamiento de
10 semillas, soluciones listas para su uso, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones de aceite en agua, emulsiones de agua en aceite, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, concentrados fluidizables miscibles en aceite, líquidos miscibles en aceite, espumas, pastas, semillas recubiertas de plaguicida, concentrados de suspensiones, concentrados
15 de suspoemulsión, concentrados solubles, suspensiones, polvos humectables, polvos, agentes de espolvoreo y gránulos solubles, gránulos o comprimidos hidrosolubles, polvos hidrosolubles para el tratamiento de semillas, polvos humectables, productos naturales y sustancias sintéticas impregnadas con compuesto activo, y también microencapsulaciones en sustancias poliméricas y
20 en materiales recubiertos para semillas y también formulaciones ULV de niebla caliente y niebla fría.

Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de un modo conocido por sí mismo, por ejemplo mezclando los compuestos activos con al menos una carga, disolvente o diluyente habitual, un emulsionante, un agente dispersante y/o
25 de unión o fijador, un humectante, un repelente de agua, si fuera apropiado

secantes y estabilizadores UV y si fuera apropiado tintes y pigmentos, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también otros coadyuvantes de procesamiento.

Las composiciones de acuerdo con la invención incluyen no sólo
5 formulaciones ya preparadas para su uso y que pueden aplicarse a las plantas o a las semillas usando un aparato adecuado, sino también concentrados comerciales que pueden diluirse con agua antes de su uso.

Los compuestos activos de acuerdo con la invención pueden presentarse como tales o en sus formulaciones (comerciales) y también en sus formas de uso
10 preparadas a partir de estas formulaciones en forma de mezcla con otros compuestos activos (conocidos), tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, fertilizantes, protectores y/o productos semioquímicos.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de las
15 plantas con las composiciones o compuestos activos se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento usando procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, atomización, irrigación, evaporación, espolvoreado, nebulización, dispersión, espumación, unción, esparcido, irrigación (empapamiento), irrigación
20 por goteo, en el caso de material de reproducción, en particular en el caso de semillas, además en forma de polvo para el tratamiento de semillas en seco, una solución para el tratamiento de semillas en húmedo, un polvo soluble en agua para el tratamiento como suspensión, por incrustación, por recubrimientos con una o más capas, etc. Es posible, además, la aplicación de los compuestos
25 activos mediante el procedimiento por volumen ultra bajo o la inyección en el

suelo de la preparación de compuestos activos o de los mismos compuestos activos.

La invención incluye además un procedimiento para el tratamiento de semillas.

5 La invención se refiere, además, a semillas tratadas de acuerdo con uno de los procedimientos descritos en el párrafo anterior. Las semillas de acuerdo con la invención son útiles en procedimientos para la protección de semillas frente a microorganismos no deseados. En estos procedimientos, se usan semillas tratadas con al menos un compuesto activo de acuerdo con la invención.

10 Los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención son también adecuados para tratar semillas. Una gran parte del daño a las plantas de cultivo causado por organismos perjudiciales se desencadena por la infección de las semillas durante su almacenamiento o después de la siembra, así como durante y después de la germinación de la planta. Esta fase es particularmente crítica, ya que las raíces y los brotes de la planta en crecimiento son particularmente sensibles, e incluso el daño más pequeño puede desembocar en la muerte de la planta. En consecuencia, existe un gran interés en proteger la
15 semilla y la planta en germinación usando composiciones apropiadas.

La lucha contra hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de semillas
20 de plantas se conoce desde hace mucho tiempo y es objeto de mejoras continuas. Sin embargo, el tratamiento de semillas conlleva una serie de problemas que no siempre pueden resolverse de un modo satisfactorio. Así, es deseable desarrollar procedimientos para proteger las semillas y las plantas en germinación que eximan de, o al menos reduzcan considerablemente, la aplicación adicional de
25 agentes de protección de cultivos después de sembrar o después de la

emergencia de las plantas. Es deseable, además, optimizar la cantidad de compuesto activo que se va a usar de tal modo que se proporcione la máxima protección para la semilla y la planta en germinación frente al ataque de hongos fitopatógenos, pero que no se dañe la planta en sí con el compuesto activo que se usa. En particular, los procedimientos para el tratamiento de semillas deben tener en cuenta las propiedades fungicidas intrínsecas de las plantas transgénicas con el fin de lograr una protección óptima de las semillas y de las plantas en germinación empleando un mínimo de agentes de protección de cultivos.

Por lo tanto, la presente invención, en particular, se refiere también a un procedimiento para la protección de semillas y plantas en germinación frente al ataque hongos fitopatógenos, tratando las semillas con una composición de acuerdo con la invención. La invención se refiere también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para tratar semillas para proteger la semilla y la planta en germinación frente a hongos fitopatógenos. Además, la invención se refiere a semillas tratadas con una composición de acuerdo con la invención para la protección frente a hongos fitopatógenos.

El control de hongos fitopatógenos que dañan las plantas después del brote se realiza principalmente tratando el suelo y las partes aéreas de las plantas con composiciones fitoprotectoras. Debido a la preocupación en relación con un posible impacto de los agentes de protección de cultivos sobre el medio ambiente y la salud de seres humanos y animales, se están realizando esfuerzos para reducir la cantidad de compuestos activos que se aplican.

Una de las ventajas de la presente invención es que las propiedades sistémicas particulares de los compuestos activos de acuerdo con la invención implican que el tratamiento de las semillas con estos compuestos activos y

composiciones no sólo protege las semillas en sí, sino también las plantas resultantes tras la emergencia, de hongos fitopatógenos. De este modo puede evitarse el tratamiento inmediato de los cultivos en el momento de la siembra o poco después.

5 Se considera también una ventaja que los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención puedan usarse en particular también en semillas transgénicas en las que la planta que crece de estas semillas es capaz de expresar una proteína que actúa contra plagas. Tratando dichas
10 semillas con los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención, incluso mediante la expresión de, por ejemplo, proteínas insecticidas, se pueden combatir determinadas plagas. De modo sorprendente, puede observarse en este caso un efecto sinérgico que aumenta adicionalmente la eficacia de la protección frente al ataque de plagas.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas para
15 proteger semillas de cualquier variedad de plantas que se emplea en agricultura, en invernaderos, en bosques o en horticultura y viticultura. En particular, lo anterior se plasma en forma de semillas de cereales (tales como trigo, cebada, centeno, triticales, sorgo/mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, alubia, café, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera),
20 cacahuete, colza, amapola, olivas, coco, cacao, caña de azúcar, tabaco, hortalizas (tales como tomate, pepinos, cebollas y lechuga), césped y plantas ornamentales (véase también más adelante). Es de particular importancia el tratamiento de semillas de cereales (tales como trigo, cebada, centeno, tritical y avena), maíz y arroz.

25 Como también se describe más adelante, el tratamiento de semillas

transgénicas con los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención es de particular importancia. Esto se refiere a semillas de plantas que contienen al menos un gen heterólogo que permite la expresión de un polipéptido o proteína que tiene propiedades insecticidas. El gen heterólogo en
5 semillas transgénicas puede provenir, por ejemplo, de microorganismos de las especies *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. Preferentemente, este gen heterólogo proviene de *Bacillus* sp., el producto génico que presenta actividad frente al taladrador del maíz europeo y/o al gusano de la raíz del maíz occidental. De modo
10 particularmente preferente, el gen heterólogo proviene de *Bacillus thuringiensis*.

Dentro del contexto de la presente invención, las composiciones de acuerdo con la invención se aplican a las semillas solas o en una formulación adecuada. Preferentemente, las semillas se tratan en un estado en el que son suficientemente estables como para evitar daños durante el tratamiento. En
15 general, las semillas pueden tratarse en cualquier punto temporal entre la recolección y la siembra. Habitualmente, las semillas que se usan se han separado de la planta y se han liberado de mazorcas, cáscaras, tallos, envoltorios, pelos o de carne de los frutos. Así, es posible usar, por ejemplo, semillas que se han recolectado, limpiado y secado hasta un contenido de
20 humedad de menos de un 15% en peso. Alternativamente, es también posible usar semillas que se han tratado tras el secado, por ejemplo, con agua y después se han secado de nuevo.

Cuando se tratan semillas, debe tenerse cuidado, en general, de que la cantidad de la composición de acuerdo con la invención que se aplica a la
25 semilla y/o la cantidad de aditivos adicionales se elija de modo que la

germinación de las semillas no se vea afectada de forma adversa, o de que no se dañe la planta resultante. Esto debe tenerse presente en particular en el caso de compuestos activos que puedan tener efectos fitotóxicos a determinadas tasas de aplicación.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden aplicarse directamente, es decir, sin ningún otro componente y sin diluirlas. En general, es preferible aplicar las composiciones a las semillas en forma de una formulación adecuada. Los expertos en la técnica conocen formulaciones adecuadas y procedimientos para el tratamiento de semillas, que se describen, por ejemplo,
10 en los documentos siguientes: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Los compuestos activos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden convertirse en las formulaciones habituales de recubrimiento de semillas,
15 tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, suspensiones densas u otros materiales de recubrimiento para semillas, y también formulaciones ULV.

Estas formulaciones se preparan de un modo conocido mezclando los compuestos activos con aditivos habituales tales como, por ejemplo, cargas
20 habituales y también disolventes o diluyentes, colorantes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también agua.

Colorantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que se pueden usar de acuerdo con la invención son
25 todos los colorantes que son habituales para tales fines. En este contexto, se

44
pueden usar tanto pigmentos, que son apenas solubles en agua, como colorantes, que son solubles en agua. Ejemplos que pueden mencionarse son los colorantes conocidos por los nombres rodamina B, C.I. pigmento rojo 112 y C.I. disolvente rojo 1.

- 5 Agentes humectables adecuados que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención son todas las sustancias que estimulan la humidificación y que son habituales en la formulación de compuestos agroquímicamente activos. Se da preferencia al uso de naftalenosulfonatos de alquilo, tales como
- 10 naftalenosulfonatos de diisopropilo o de diisobutilo.

- Dispersantes y/o emulsionantes adecuados que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que se pueden usar de acuerdo con la invención son todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos que se usan convencionalmente para la formulación de compuestos
- 15 agroquímicamente activos. Se da preferencia al uso de dispersantes no iónicos o aniónicos o a mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Dispersantes no iónicos adecuados que pueden mencionarse son, en particular, polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, alquilfenil poliglicol éteres y triestirilfenol poliglicol éter y sus derivados fosfatados o sulfatados. Dispersantes
- 20 aniónicos adecuados son, en particular, lignosulfonatos, sales de ácido poliacrílico y condensados de arilsulfonato/formaldehído.

- Antiespumantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención son todas las sustancias inhibidoras de espuma que se usan de forma convencional
- 25 para la formulación de compuestos agroquímicamente activos. Pueden usarse,

preferentemente, antiespumantes de silicona y estearato de magnesio.

Conservantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que se pueden usar de acuerdo con la invención son todas las sustancias que se pueden emplear para tales fines en composiciones agroquímicas. Pueden mencionarse a modo de ejemplo diclorofeno y alcohol bencílico hemiformal.

Espesantes secundarios que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que se pueden usar conforme a la invención son todas las sustancias que se pueden emplear para tales fines en composiciones agroquímicas. Son preferentes derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, xantano, arcillas modificadas y sílice muy dispersa.

Adhesivos que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención son todos los aglutinantes habituales que pueden usarse en productos de recubrimiento de semillas. Se pueden mencionar como preferentes polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y tilosa.

Giberelinas que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención son preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7, siendo especialmente preferente el ácido giberélico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" [Chemistry of crop protection agents and pesticides], Vol. 2, Springer Verlag, 1970, pág. 401-412).

Las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden usarse para el tratamiento de un amplio

abanico de semillas, incluidas las semillas de plantas transgénicas, directamente o después de haberlas diluido previamente con agua. En este contexto, también pueden producirse efectos sinérgicos adicionales en combinación con las sustancias formadas por expresión.

5 Todos los mezcladores que pueden usarse convencionalmente para la operación de recubrimiento de semillas son adecuados para el tratamiento de semillas con las formulaciones de recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención o con las preparaciones preparadas a partir de las mismas por adición de agua. Específicamente, durante la operación de
10 recubrimiento de semillas se sigue un procedimiento en el que las semillas se disponen en un mezclador, se añade la cantidad específica deseada de formulaciones de recubrimiento de semillas, como tal o después de haberla diluido previamente con agua y se mezcla todo hasta que la formulación se distribuye uniformemente sobre las semillas. Si es apropiado, se continúa con un
15 procedimiento de secado.

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

20 En protección de cultivos, se pueden usar fungicidas para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, citridiomicetos, cigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

Pueden usarse bactericidas en protección de cultivos para combatir pseudomonadáceas, rizobiáceas, enterobacteriáceas, corinebacteriáceas y
25 estreptomicetáceas.

Las composiciones fungicidas de acuerdo con la invención pueden usarse para la lucha curativa o de protección de hongos fitopatógenos. En consecuencia, la invención se refiere también a procedimientos curativos y de protección para combatir hongos fitopatógenos usando los compuestos activos o composiciones
5 de acuerdo con la invención, que se aplican a las semillas, las plantas o partes de plantas, el fruto o el suelo en el que crecen estas plantas.

Las composiciones de acuerdo con la invención para combatir hongos fitopatógenos en protección de cultivos comprenden una cantidad eficaz, pero no fitotóxica, de los compuestos activos de acuerdo con la invención. "Cantidad
10 eficaz, pero no fitotóxica" significa una cantidad de la composición de acuerdo con la invención que es suficiente para combatir la enfermedad fúngica de la planta de un modo satisfactorio o para erradicar completamente la enfermedad fúngica, y que, al mismo tiempo, no provoca ningún síntoma significativo de fitotoxicidad. En general, esta tasa de aplicación puede variar dentro de un
15 intervalo relativamente amplio. Depende de una pluralidad de factores, por ejemplo del hongo que hay que combatir, la planta, las condiciones climáticas y los ingredientes de las composiciones de acuerdo con la invención.

El hecho de que los compuestos activos, en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades vegetales, sean bien tolerados por
20 las plantas, permite el tratamiento de partes aéreas de las plantas, del material de propagación y de las semillas y del suelo.

Pueden tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas y partes de la planta. Por plantas se entiende, en el presente documento, todas las plantas y poblaciones de plantas tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o
25 plantas de cultivo (incluidas plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de

cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante los procedimientos de cultivo y optimización convencionales o por procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o mediante combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de propiedad varietal. Por partes de plantas se entiende que significa todas las partes y órganos de las plantas, aéreos y subterráneos, tales como brote, hoja, flor y raíz, pudiendo mencionarse a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos, semillas, raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de plantas incluyen también las plantas recolectadas y el material de propagación vegetativa y por generación, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

Los compuestos activos de acuerdo con la invención son adecuados para proteger plantas y órganos de plantas, para aumentar el rendimiento de las cosechas, para mejorar la calidad del producto cosechado, siendo bien toleradas por las plantas y teniendo una toxicidad favorable en animales de sangre caliente y siendo bien tolerados por el medio ambiente. Pueden emplearse, preferentemente, como agentes de protección de plantas. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todos o algunos estadios de desarrollo.

Pueden mencionarse las plantas siguientes como plantas que pueden tratarse de acuerdo con la invención: algodón, lino, vides, frutales, verduras, tales como *Rosaceae* sp. (por ejemplo fruta pomácea, tal como manzanas y peras, pero también fruta de hueso, tal como albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fruta roja como las fresas), *Ribesioidae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp., *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp.,

Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (por ejemplo árboles y plantaciones de plátanos), Rubiaceae sp. (por ejemplo café), Theaceae sp., Sterculiaceae sp., Rutaceae sp. (por ejemplo limones, naranjas y pomelo), Solanaceae sp. (por ejemplo tomates), Liliaceae sp., Asteraceae sp. (por ejemplo lechuga), Umbelliferae sp., Cruciferae sp., Chenopodiaceae sp., Cucurbitaceae sp. (por ejemplo pepinos), Alliaceae sp. (por ejemplo puerro, cebollas), Papilionaceae sp. (por ejemplo guisantes); plantas de cultivo de gran importancia, tales como Gramineae sp. (por ejemplo maíz, césped, cereales tales como trigo, centeno, arroz, cebada, avena, mijo y tritical), Asteraceae sp. (por ejemplo girasoles), Brassicaceae sp. (por ejemplo repollo, col lombarda, brócoli, coliflor, coles de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábanos de jardín y también colza, mostaza, rúcula y berro), Fabaceae sp. (por ejemplo alubias, guisantes), Papilionaceae sp. (por ejemplo soja), Solanaceae sp. (por ejemplo patatas), Chenopodiaceae sp. (por ejemplo remolacha azucarera, remolacha forrajera, acelga suiza, remolacha roja), plantas útiles y ornamentales en jardín y bosque, y también, en cada caso, variedades modificadas genéticamente de estas plantas.

Como se ha mencionado ya anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una realización preferente, se tratan especies de plantas silvestres y variedades de plantas cultivadas o las obtenidas mediante procedimientos de reproducción biológicos convencionales, tales como entrecruzamiento o fusión con protoplastos, y sus partes. En una realización preferente adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades cultivadas obtenidas mediante procedimientos de ingeniería genética, si fuera apropiado combinados con procedimientos convencionales (organismos

genéticamente modificados) y sus partes. Los términos "partes", "partes de plantas" y "partes de la planta" se han explicado anteriormente. De modo particularmente preferente, las plantas de variedades de cultivo que estén en cada caso disponibles comercialmente o en uso se tratan de acuerdo con la invención. Se entiende que variedades cultivadas de plantas significa plantas que tienen propiedades novedosas ("características") que se han obtenido mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Estas pueden ser variedades cultivadas, biotipos o genotipos.

El procedimiento de tratamiento de la invención puede usarse para tratar organismos modificados genéticamente (GMO), por ejemplo plantas o semillas. Las plantas modificadas genéticamente (o plantas transgénicas) son plantas en las que se ha integrado un gen heterólogo en el genoma de manera estable. La expresión "gen heterólogo" significa en esencia un gen que se ha proporcionado o ensamblado fuera de la planta y que cuando se introduce en el genoma nuclear, de los cloroplastos o mitocondrial, confiere a la planta transformada propiedades agronómicas nuevas o mejoradas u otras propiedades, expresando una proteína o un polipéptido de interés o reduciendo o anulando otro(s) gen(es) presente(s) en la planta (usando por ejemplo tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo que se localiza en el genoma se denomina también transgén. Un transgén, que se define por su ubicación particular en el genoma de las plantas, se denomina un evento de transformación o transgénico.

Dependiendo de las especies de plantas o de las variedades de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (tierra, clima, periodo de vegetación,

- dieta), el tratamiento de acuerdo con la invención puede provocar también efectos superaditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, son posibles los efectos siguientes, los cuales exceden los efectos que realmente se esperarían: reducción de las tasas de aplicación y/o ampliación del espectro de actividad y/o
- 5 aumento de la actividad de los compuestos activos y de las composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, crecimiento mejorado de las plantas, tolerancia aumentada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia aumentada frente a la sequedad o al contenido de agua o sal del suelo, rendimiento aumentado de floración, facilidad de recolección, aceleración de la maduración,
- 10 mayores rendimientos de cosecha, frutos más grandes, mayor altura de la planta, hojas de un verde más intenso, adelanto de la floración, mayor calidad y/o valor nutricional de los productos recolectados, mayor concentración de azúcar en los frutos, posibilidad de almacenamiento y/o procesamiento del producto recolectado más favorables.
- 15 A determinadas tasas de aplicación, los compuestos activos de acuerdo con la invención pueden tener también un efecto fortalecedor en plantas. En consecuencia, son adecuados para movilizar el sistema defensivo de la planta frente al ataque de hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. Si es apropiado, esto puede ser una de las razones de la mejora de la
- 20 actividad de las combinaciones de acuerdo con la invención, por ejemplo frente a hongos. Sustancias fortalecedoras de plantas (inductoras de resistencia) se entiende que significa también, en el presente contexto, las sustancias o combinaciones de sustancias capaces de estimular el sistema defensivo de plantas de modo que, cuando se inoculan subsiguientemente con hongos
- 25 fitopatógenos no deseados, las plantas tratadas presentan un grado sustancial

de resistencia a estos hongos fitopatógenos no deseados. Así, las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse para proteger plantas contra el ataque de los patógenos anteriormente mencionados dentro de un determinado periodo después del tratamiento. El periodo en el que se proporciona protección se
5 prolonga por lo general de 1 a 10 días, preferentemente 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los compuestos activos.

Las plantas y variedades de plantas que se tratan preferentemente de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas con material genético que confiere a estas plantas propiedades particularmente ventajosas y útiles
10 (independientemente de que esto se haya logrado mediante cultivo y/o biotecnología).

Las plantas y variedades de plantas que se tratan también de modo preferente de acuerdo con la invención son resistentes contra uno o varios factores de estrés biótico, es decir, estas plantas presentan una defensa
15 mejorada contra plagas animales y microbianas, tales como nematodos, insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias, virus y/o viroides.

Las plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son las plantas que son resistentes a uno o varios factores de estrés abiótico. Las condiciones de estrés abiótico pueden incluir, por
20 ejemplo, sequía, exposición a temperaturas frías, exposición al calor, estrés osmótico, inundación, aumento de la salinidad del suelo, exposición aumentada a minerales, exposición a ozono, exposición a la luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes nitrogenados, disponibilidad limitada de nutrientes fosforados o elusión de la sombra.

25 Las plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse de

acuerdo con la invención son las plantas que se caracterizan por un aumento de las características de rendimiento de cosecha. Un aumento del rendimiento de la cosecha puede ser, en dichas plantas, el resultado de, por ejemplo, una mejor fisiología de la planta, un mejor crecimiento y un mejor desarrollo, como un uso
5 de agua eficaz y una retención de agua eficaz, un uso mejorado del nitrógeno, una asimilación de carbono mejorada, fotosíntesis mejorada, una eficacia de germinación mejorada y una aceleración de la maduración. El rendimiento puede verse además afectado por una arquitectura de la planta mejorada (en condiciones de estrés o de no estrés), incluyendo floración temprana, controles
10 de la floración para la producción de semillas híbridas, fortaleza de la plántula, tamaño de la planta, número y separación de los internodios, crecimiento de las raíces, tamaño de las semillas, tamaño de los frutos, tamaño de las vainas, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, peso de las semillas, aumento del relleno de las semillas, reducción de la dispersión de
15 semillas, reducción de la dehiscencia de las vainas, así como resistencia al encamado. Otros rasgos adicionales de rendimiento incluyen la composición de las semillas, tal como el contenido en hidratos de carbono, el contenido en proteínas, el contenido en aceite y la composición del aceite, valor nutricional, disminución de compuestos desfavorables para la nutrición, capacidad de
20 almacenamiento y de procesamiento mejorada.

Las plantas que se pueden tratar de acuerdo con la invención son plantas híbridas, que ya expresan las características de heterosis o vigor híbrido, lo que en general conduce a un incremento de rendimiento, fortaleza, salud y resistencia frente a factores de estrés biótico y abiótico. Tales plantas se producen
25 típicamente cruzando una línea parental endogámica estéril masculina (progenitor

femenino) con otra línea parental endogámica fértil masculina (progenitor masculino). Las semillas híbridas se cosechan de forma típica de las plantas estériles masculinas y se venden a los reproductores. Las plantas estériles masculinas pueden producirse ocasionalmente (por ejemplo el maíz) mediante
5 despenchado (es decir, eliminación mecánica de los órganos reproductores o de las flores masculinas), pero, de modo más típico, la esterilidad masculina es el resultado de determinantes genéticos en el genoma de las plantas. En este caso, y especialmente cuando se trate de las semillas del producto deseado que hay que cosechar a partir de las plantas híbridas, es útil, típicamente, asegurar que se
10 restaure por completo la fertilidad masculina en las plantas híbridas, las cuales contienen determinantes genéticos responsables de la esterilidad masculina. Esto puede conseguirse asegurándose de que los progenitores masculinos poseen los genes de restauración de la fertilidad apropiados capaces de restaurar la fertilidad masculina en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos
15 responsables de la esterilidad masculina. En el citoplasma pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina. Ejemplos de esterilidad citoplásmica masculina (CMS) se han descrito, por ejemplo, para las especies de Brassica. Sin embargo, también pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina en el genoma nuclear. También se pueden obtener plantas
20 estériles masculinas por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como ingeniería genética. En el documento WO 89/10396 se describe un modo particularmente útil de obtención de plantas estériles masculinas, en el que, por ejemplo, se expresa selectivamente una ribonucleasa como una barnasa en las células del tapete de los estambres. La fertilidad puede restaurarse entonces
25 mediante la expresión en las células del tapete de un inhibidor de la ribonucleasa

tal como barstar.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por medio de procedimientos de biotecnología vegetal como la ingeniería genética) que se pueden tratar de acuerdo con la invención, son plantas tolerantes al herbicida, es decir, plantas
5 que se han hecho tolerantes a uno o varios herbicidas determinados. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tal tolerancia a herbicidas.

Plantas tolerantes a herbicidas son por ejemplo plantas tolerantes al
10 glifosato, es decir, plantas que se han hecho tolerantes al herbicida glifosato o a sus sales. Por ejemplo, plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse mediante la transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fostatosintasa (EPSPS). Ejemplos de tales genes EPSPS son el gen *aroA* (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium*, el gen
15 CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.*, los genes que codifican una EPSPS de la petunia, una EPSPS del tomate o una EPSPS de la eleusine. Puede ser también una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes al glifosato también pueden obtenerse expresando un gen que codifica la enzima glifosato oxidorreductasa. Las plantas tolerantes al glifosato también pueden obtenerse expresando un gen
20 que codifica la enzima glifosato acetiltransferasa. Las plantas tolerantes al glifosato pueden también obtenerse seleccionando plantas que contienen mutaciones naturales de los genes mencionados anteriormente..

Otras plantas resistentes a herbicidas son, por ejemplo, plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima glutaminsintasa, tales como
25 bialafos, fosfinotricina o glufosinato. Dichas plantas pueden obtenerse expresando

un enzima que desintoxique el herbicida o un mutante de la enzima glutaminsintasa resistente al inhibidor. Tal enzima desintoxicante eficaz es, por ejemplo, una enzima que codifica la fosfinotricina acetiltransferasa (tal como la proteína pat o la proteína bar de especies de estreptomices, por ejemplo). Se han
5 descrito plantas que expresan una fosfinotricina acetiltransferasa exógena.

Otras plantas tolerantes a herbicidas son también las plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD). Las hidroxifenilpiruvato dioxigenasas son enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se transforma en
10 homogentisato. Se pueden transformar plantas tolerantes a inhibidores de HPPD con un gen que codifique una enzima HPPD resistente de origen natural o un gen que codifique una enzima HPPD mutada. También puede obtenerse tolerancia frente a inhibidores de HPPD transformando plantas con genes que codifican ciertas enzimas que posibilitan la formación de homogentisato a pesar de la
15 inhibición de la enzima nativa de HPPD por medio del inhibidor HPPD. La tolerancia de plantas a los inhibidores HPPD puede también mejorarse transformando plantas que, adicionalmente a un gen que codifica una enzima tolerante al HPPD, tienen un gen que codifica una enzima prefenato dehidrogenasa.

20 Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han hecho tolerantes a inhibidores de acetolactato sintasa (ALS). Los inhibidores de la ALS conocidos incluyen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidina, pirimidinilo(tio)benzoato y/o herbicidas de sulfonilaminocarbonil triazolinona. Se sabe que diferentes mutaciones en la enzima ALS (también conocida como ácido
25 acetohidroxi sintasa, AHAS) confieren tolerancia a diversos herbicidas o grupos de

herbicidas. En la publicación internacional WO 1996/033270 se describe la producción de plantas tolerantes a la sulfonilurea y de plantas tolerantes a la imidazolinona. Otras plantas tolerantes a la sulfonilurea y a la imidazolinona se describen también, por ejemplo en el documento WO 2007/024782.

- 5 Otras plantas tolerantes a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse por mutagénesis inducida, mediante selección en cultivos celulares en presencia de herbicidas o mediante cultivo de mutación.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética), que pueden tratarse
10 también de acuerdo con la invención, son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir, plantas que se han hecho resistentes al ataque de ciertos insectos diana. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tal resistencia a insectos.

- 15 El término "planta transgénica resistente a insectos" incluye, en el presente contexto, cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia de codificación que codifique:

- 1) una proteína cristalina insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una porción insecticida de la misma, tal como las proteínas cristalinas insecticidas que
20 se enumeran en Internet en el sitio:
http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, o porciones insecticidas de las mismas, por ejemplo proteínas de las clases de proteínas Cry: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae o bien Cry3Bb o porciones insecticidas de las mismas; o
25 2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma

que tiene actividad insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina diferente de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma, como la toxina binaria, que consta de las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o

- 5 3) una proteína híbrida insecticida que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis*, tal como un híbrido de la proteína de 1) anterior o un híbrido de la proteína de 2) anterior, por ejemplo la proteína Cry1A.105, que se produce del evento del maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o
- 10 4) una proteína de cualquiera de 1) a 3) anteriores, en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectadas y/o debido a las modificaciones inducidas en el
- 15 ADN codificador durante la clonación o la transformación, tales como la proteína Cry3Bb1 en los eventos del maíz MON863 o MON88017 o la proteína Cry3A en el evento del maíz MIR 604;
- 5) una proteína insecticida segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus*, o una porción insecticida de la misma, tal como las
- 20 proteínas insecticidas vegetativas (VIP), que se enumeran en:
http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o
- 6) una proteína segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus* que en presencia de una segunda proteína segregada por el *Bacillus*
- 25 *thuringiensis* o el *B. cereus* tiene actividad insecticida, como la toxina

binaria compuesta por las proteínas VIP1A y VIP2A;

- 7) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de diferentes proteínas segregadas por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus*, tales como un híbrido de la proteína de 1) anterior o en híbrido de la proteína de 2) anterior; o
- 8) una proteína de cualquiera de 1) a 3) anteriores, en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectados y/o debido a las modificaciones inducidas en el ADN codificador durante la clonación o la transformación (mientras todavía codifica una proteína insecticida), como la proteína VIP3Aa en el evento del algodón COT 102.

Ciertamente, plantas transgénicas resistentes a insectos, tal como se usa en el presente documento, incluyen también las plantas que comprenden una combinación de genes que codifican una proteína de algunas de las clases mencionadas anteriormente de 1 a 8. En una realización, una planta resistente a insectos contiene más de un gen transgénico que codifica una proteína de acuerdo con cualquiera de las clases anteriormente de 1 a 8, para ampliar el espectro de especies de insectos diana o para retrasar el desarrollo de una resistencia de los insectos frente a las plantas, usando diversas proteínas que son insecticidas para las mismas especies de insectos diana, que presentan sin embargo un modo de acción diferente, como la unión en diferentes sitios de unión del receptor en el insecto.

Las plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de

biotecnología vegetal, como la ingeniería genética), que se pueden tratar también de acuerdo con la invención, son tolerantes frente a factores de estrés abiótico. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tal resistencia al estrés. Las plantas particularmente útiles con tolerancia al estrés incluyen:

- a. plantas que contienen un gen transgénico capaz de disminuir la expresión y/o la actividad del gen de la poli(ADP-ribosa) polimerasa (PARP) en las células vegetales o en las plantas.
- 10 b. plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés, capaz de reducir la expresión y/o la actividad de genes de plantas o de células vegetales que codifican PARP;
- c. plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional de plantas de la ruta de biosíntesis de salvamento de nicotinamida adenina dinucleótido, que incluye nicotinamidasa, nicotinato fosforribosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adeniltransferasa, nicotinamida adenina dinucleotidosintetasa o nicotinamida fosforribosiltransferasa.
- 15

Plantas o variedades de plantas (que se han obtenido por procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética), que también se pueden tratar de acuerdo con la invención, presentan una cantidad, calidad y/o capacidad de almacenamiento del producto cosechado alterada y/o propiedades alteradas de ingredientes específicos del producto cosechado, tales como, por ejemplo:

- 1) plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado, el cual está modificado en sus características fisicoquímicas, en particular el contenido
- 25

en amilosa o la relación amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, la longitud media de las cadenas, la distribución de las cadenas laterales, el comportamiento de la viscosidad, la estabilidad del gel, el tamaño de grano de almidón y/o la morfología del grano de almidón, en comparación con el almidón sintetizado en células de plantas o en plantas de tipo silvestre, de tal manera que este almidón modificado es más adecuado para determinadas aplicaciones.

- 2) plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón o polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón con propiedades alteradas en comparación con plantas de tipo silvestre sin modificación genética. Ejemplos son plantas que producen polifrutosa, en particular de los tipos inulina y levano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano 1,6-alfa ramificado y plantas que producen alternano.
- 3) plantas transgénicas que producen hialuronano.

Las plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética) que se pueden tratar también de acuerdo con la invención, son plantas, tales como plantas de algodón, con características de fibra alteradas. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades de fibra alteradas e incluyen

- a) plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma alterada de genes de celulosasintasa,
- b) plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma alterada

de los ácidos nucleicos homólogos rsw2 y rsw3;

- c) plantas, tales como plantas de algodón, con una expresión aumentada de sacarosafosfatasa;
- d) plantas, tales como plantas de algodón, con una expresión aumentada de
5 sacarosasa sintasa;
- e) plantas, tales como plantas de algodón, en las que está alterado el momento de control de paso de plasmodesmos sobre la base de la célula de fibra, por ejemplo, mediante regulación a la baja de la β -1,3-glucanasa selectiva de fibras;
- 10 f) plantas, tales como plantas de algodón, que poseen fibras con reactividad alterada, por ejemplo mediante la expresión del gen de la N-Acetilglucosamina transferasa, incluido nodC, y de los genes de la quitina sintasa.

Las plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por
15 procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética), que se pueden tratar también de acuerdo con la invención, son plantas, tales como colza o plantas de Brassica relacionadas, con características modificadas de perfil de aceite. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que
20 confiera tales características de aceite alteradas e incluyen

- a) plantas, tales como plantas de colza, que producen el aceite con un alto contenido en ácido oleico;
- b) plantas, tales como plantas de colza, que producen el aceite con un bajo contenido en ácido linolénico;
- 25 c) plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite con un bajo

contenido en ácidos grasos saturados.

Plantas transgénicas particularmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas que comprenden uno o más genes que codifican una o más toxinas; son las plantas transgénicas disponibles con los nombres comerciales siguientes: YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, alubias de soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), BiteGard® (por ejemplo maíz), BT-Xtra® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón), Nucotn 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicida que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que están disponibles con los nombres comerciales siguientes: Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, habas de soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Las plantas resistentes a herbicidas (plantas reproducidas de forma convencional para la tolerancia a herbicida) que pueden mencionarse incluyen las variedades que se venden con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz).

Plantas transgénicas particularmente útiles que se pueden tratar de acuerdo con la invención son plantas que contienen eventos de transformación o una combinación de eventos de transformación y que se enumeran, por ejemplo, en los archivos de distintas administraciones nacionales o regionales (véase por ejemplo http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

Además, en la protección de materiales, las composiciones o compuestos activos de acuerdo con la invención pueden usarse para proteger materiales industriales contra el ataque y la destrucción por parte de microorganismos no

deseados, tales como, por ejemplo, hongos e insectos.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse solos o en combinaciones con otros compuestos activos como composiciones antiincrustantes.

- 5 En el presente contexto, se entiende que materiales industriales significa materiales carentes de vida preparados para su uso en industria. Por ejemplo, materiales industriales que se pretende protegerse por medio de los compuestos activos de acuerdo con la invención contra la modificación o destrucción por parte de microbios pueden ser adhesivos, colas, papel, papel de empapelar y
- 10 cartón, textiles, alfombras, cuero, madera, pinturas y artículos plásticos, lubricantes refrigeradores y otros materiales susceptibles de ser infectados o destruidos por microorganismos. Partes de plantas de producción y edificios, por ejemplo circuitos de agua de refrigeración, sistemas de refrigeración y de calefacción y unidades de ventilación y aire acondicionado, que pueden verse
- 15 afectados por la proliferación de microorganismos, pueden mencionarse también dentro del ámbito de los materiales que pueden protegerse. Materiales industriales que pueden mencionarse preferentemente dentro del ámbito de la presente invención son adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigeradores y fluidos intercambiadores de calor, y de
- 20 modo particularmente preferente, madera. Las composiciones o compuestos activos de acuerdo con la invención pueden evitar efectos negativos tales como pudrición, deterioración, decoloración, desteñido o la formación de moho. Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse también para proteger objetos que están en contacto con agua marina o salobre, en particular cascos
- 25 de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones de atraque y sistemas de

señalización, contra la incrustación.

El procedimiento de acuerdo con la invención para combatir hongos no
deseados puede emplearse también para proteger géneros de almacén. En el
presente documento, se entiende que géneros de almacén significa sustancias
5 naturales de origen vegetal o animal o productos procesados a partir de los
mismos de origen natural, para los que se desea una protección a largo plazo.
Pueden protegerse géneros de almacén de origen vegetal, tales como, por
ejemplo, plantas o partes de plantas, tales como tallos, hojas, tubérculos, semillas,
frutos, granos, recién cosechados o tras el procesamiento mediante (pre)secado,
10 humedecimiento, trituración, molienda, prensado o tueste. Los géneros de
almacén incluyen también madera, no procesada, como madera para la
construcción, barreras y postes eléctricos, o en forma de productos terminados,
tales como muebles. Géneros de almacén de origen animal son, por ejemplo,
pellejos, cuero, pieles y pelo. Los compuestos activos de acuerdo con la invención
15 pueden evitar efectos negativos tales como pudrición, deterioración, decoloración,
deseñido o la formación de moho.

Algunos patógenos de enfermedades fúngicas que pueden tratarse de
acuerdo con la invención pueden mencionarse a modo de ejemplo, pero no
como limitación:

20 enfermedades provocadas por patógenos de oidio, tales como, por
ejemplo, especies de Blumeria, tales como, por ejemplo, Blumeria graminis;
especies de Podosphaera, tales como, por ejemplo, Podosphaera leucotricha;
especies de Sphaerotheca, tales como, por ejemplo, Sphaerotheca fuliginea;
especies de Uncinula, tales como, por ejemplo, Uncinula necator;

25 enfermedades provocadas por patógenos de la enfermedad de la roya,

tales como, por ejemplo, especies de *Gymnosporangium*, tales como, por ejemplo, *Gymnosporangium sabinae*; especies de *Hemileia*, tales como, por ejemplo, *Hemileia vastatrix*; especies de *Phakopsora*, tales como, por ejemplo, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiaae*; especies de *Puccinia*, tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita* o *Puccinia triticina*; especies de *Uromyces*, tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

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

enfermedades de la mancha de la hoja y enfermedades del marchitado de la hoja provocadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria solani*; especies de *Cercospora*, tales como, por ejemplo, *Cercospora beticola*; especies de *Cladosporium*, tales como, por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*; especies de *Cochliobolus*, tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*); especies de *Colletotrichum*, tales como, por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*; especies de *Cycloconium*, tales como, por ejemplo, *Cycloconium oleaginum*; especies de *Diaporthe*, tales como, por ejemplo, *Diaporthe citri*; especies de *Elsinoe*, tales como, por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*; especies de *Gloeosporium*, tales como, por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*;

especies de *Glomerella*, tales como, por ejemplo, *Glomerella cingulata*; especies de *Guignardia*, tales como, por ejemplo *Guignardia bidwelli*; especies de *Leptosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria maculans*; especies de *Magnaporthe*, tales como, por ejemplo, *Magnaporthe grisea*; especies de

5 *Microdochium* tales como, por ejemplo, *Microdochium nivale*; especies de *Mycosphaerella*, tales como, por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola* y *M. fijiensis*; especies de *Phaeosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres*; especies de *Ramularia*, tales como, por ejemplo, *Ramularia collo-cygni*; especies

10 de *Rhynchosporium*, tales como, por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*; especies de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria apii*; especies de *Typhula*, tales como, por ejemplo *Typhula incarnata*; especies de *Venturia*, tales como, por ejemplo *Venturia inaequalis*;

enfermedades de la raíz y el tallo, provocadas, por ejemplo, por especies

15 de *Corticium*, tales como, por ejemplo, *Corticium graminearum*; especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium oxysporum*; especies de *Gaeumannomyces*, tales como, por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Rhizoctonia*, tales como, por ejemplo *Rhizoctonia solani*; especies de *Tapesia*, tales como, por ejemplo, *Tapesia acuformis*; especies de

20 *Thielaviopsis*, tales como, por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;

enfermedades de la espiga y la mazorca (incluidas las mazorcas de maíz) provocadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria* spp.; especies de *Aspergillus*, tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium*, tales como, por ejemplo, *Cladosporium*

25 *cladosporioides*; especies de *Claviceps*, tales como, por ejemplo, *Claviceps*

- purpurea; especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, tales como, por ejemplo, *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, tales como, por ejemplo, *Monographella nivalis*; especies de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;
- 5 enfermedades provocadas por hongos del carbón, tales como, por ejemplo, especies de *Sphacelotheca*, tales como, por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*; especies de *Tilletia*, tales como, por ejemplo *Tilletia caries*; *T. controversa*; especies de *Urocystis*, tales como, por ejemplo *Urocystis occulta*; especies de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda*; *U. nuda tritici*;
- 10 podredumbre de la fruta, provocada, por ejemplo, por especies de *Aspergillus*, tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Botrytis*, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*; especies de *Penicillium*, tales como, por ejemplo, *Penicillium expansum* y *P. purpurogenum*; especies de *Sclerotinia*, tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- 15 especies de *Verticillium*, tales como, por ejemplo, *Verticillium alboatrum*;
- enfermedades de podredumbre o marchitado transmitidas por las semillas o el suelo, y también enfermedades de la plántula, provocadas, por ejemplo, por especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Phytophthora*, tales como, por ejemplo, *Phytophthora cactorum*; especies de
- 20 *Pythium*, tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*; especies de *Rhizoctonia*, tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Sclerotium*, tales como, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;
- enfermedades cancerosas, agallas y escoba de bruja provocadas, por ejemplo, por especies de *Nectria*, tales como, por ejemplo *Nectria galligena*;
- 25 enfermedades de marchitado, provocadas, por ejemplo, por especies de

Monilinia, tales como, por ejemplo Monilinia laxa;

deformaciones de hojas, flores y frutos provocadas, por ejemplo, por especies de Taphrina, tales como, por ejemplo Taphrina deformans;

- 5 enfermedades degenerativas de plantas leñosas provocadas, por ejemplo, por especies de Esca, tales como, por ejemplo Phaemoniella clamydospora y Phaeoacremonium aleophilum y Fomitiporia mediterranea;

enfermedades de flores y semillas provocadas, por ejemplo, por especies de Botrytis, tales como, por ejemplo, Botrytis cinerea;

- 10 enfermedades de tubérculos de plantas provocadas, por ejemplo, por especies de Rhizoctonia, tales como, por ejemplo, Rhizoctonia solani; especies de Helminthosporium, tales como, por ejemplo, Helminthosporium solani;

- enfermedades provocadas por patógenos bacterianos, tales como, por ejemplo, especies de Xanthomonas, tales como, por ejemplo, Xanthomonas campestris pv. oryzae; especies de Pseudomonas, tales como, por ejemplo, 15 Pseudomonas syringae pv. lachrymans; especies de Erwinia, tales como, por ejemplo, Erwinia amylovora.

Se da preferencia a la lucha contra las enfermedades siguientes de la soja:

- enfermedades fúngicas en hojas, tallos, vainas y semillas, provocadas, por ejemplo por mancha foliar por alternaria (Alternaria sp. atrans tenuissima), 20 antracnosis (Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum), mancha marrón (Septoria glycines), mancha foliar y tizón por cercospora (Cercospora kikuchii), tizón foliar por choanephora (Choanephora infundibulifera trispora (sin.)), mancha foliar por dactuliophora (Dactuliophora glycines), mildew velloso (Peronospora manshurica), tizón por drechslera (Drechslera glycini), mancha 25 púrpura foliar (Cercospora sojina), mancha foliar por leptosphaerulina

(*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phyllosticta* (*Phyllosticta sojaecola*), tizón del tallo y la vaina (*Phomopsis sojae*), mildew pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), tizón aéreo, foliar y radicular por *rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por *stemphylium* (*Stemphylium botryosum*), mancha anillada (*Corynespora cassiicola*).

enfermedades fúngicas en raíces y la base del tallo, provocadas, por ejemplo, por podredumbre radicular negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), tizón o marchitado por *fusarium*, podredumbre radicular, y de las vainas y del cuello (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre radicular por *mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), *neocosmospora* (*Neocosmopora vasinfesta*), tizón de la vaina y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por *phythophthora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotilum*, *Pythium ultimum*), podredumbre radicular por *rhizoctonia*, podredumbre blanda del tallo y caída de plántulas (*Rhizoctonia solani*), podredumbre blanda del tallo por *sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), tizón meridional por *sclerotinia* (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre radicular por *thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Como microorganismos que pueden degradar o modificar los materiales industriales se pueden mencionar bacterias, hongos, levaduras, algas y mixomicetos. Los compuestos activos de acuerdo con la invención actúan preferentemente contra hongos, en particular mohos, hongos que decoloran la

madera, hongos que destruyen la madera (basidiomicetos) y contra mixomicetos y algas. Pueden mencionarse como ejemplos microorganismos de los géneros siguientes: *Alternaria*, tal como *Alternaria tenuis*; *Aspergillus*, tal como *Aspergillus niger*; *Chaetomium*, tal como *Chaetomium globosum*; *Coniophora*, tal como *Coniophora puetana*; *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*; *Penicillium*, tal como *Penicillium glaucum*; *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*; *Aureobasidium*, tal como *Aureobasidium pullulans*; *Sclerophoma*, tal como *Sclerophoma pityophila*; *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*; *Escherichia*, tal como *Escherichia coli*; *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas aeruginosa*; *Staphylococcus*, tal como *Staphylococcus aureus*.

Además, los compuestos activos de acuerdo con la invención tienen también una actividad antimicótica muy buena. Tienen un espectro de acción antimicótico muy amplio, en particular contra dermatofitos y levaduras, moho y hongos difásicos (por ejemplo contra especies de *Candida* tales como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) y contra *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus* tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton* tales como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon* tales como *Microsporon canis* y *audouinii*. La lista de estos hongos no limita de ningún modo el espectro micótico cubierto, sino que es sólo como ilustración.

En consecuencia, los compuestos activos de acuerdo con la invención pueden usarse tanto en aplicaciones médicas como no médicas.

Cuando se usan los compuestos activos de acuerdo con la invención como fungicidas, las tasas de aplicación pueden variar dentro de un intervalo relativamente amplio, dependiendo del tipo de aplicación. La tasa de aplicación

de los compuestos activos de acuerdo con la invención es

- cuando se tratan partes de plantas, por ejemplo hojas: de 0,1 a 10.000 g/ha, preferentemente de 10 a 1.000 g/ha, de modo particularmente preferente de 50 a 300 g/ha (cuando la aplicación se realiza por irrigación o rociado es incluso posible reducir la tasa de aplicación, sobre todo cuando se usa un sustrato inerte como lana mineral o perlita);
- cuando se tratan semillas: de 2 a 200 g por 100 kg de semillas, preferentemente de 3 a 150 g por 100 kg de semillas, de modo particularmente preferente de 2,5 a 25 g por 100 kg de semillas, de modo muy particularmente preferente de 2,5 a 12,5 g por 100 kg de semillas;
- cuando se trata el suelo: entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g/ha.

Estas tasas de aplicación se mencionan sólo a modo de ejemplo y no son limitantes en el sentido de la invención.

Los compuestos activos o composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse también para proteger plantas durante un periodo determinado después del tratamiento contra el ataque de los patógenos mencionados. El periodo para el que se proporciona protección se extiende en general de 1 a 28 días, preferentemente de 1 a 14 días, de modo particularmente preferente de 1 a 10 días, de modo muy particularmente preferente de 1 a 7 días tras el tratamiento de la planta con los compuestos activos o hasta 200 días tras un tratamiento de semillas.

Además, mediante el tratamiento de acuerdo con la invención es posible

reducir el contenido en micotoxina en el material recolectado y en los artículos para alimentación humana y animal preparados a partir del mismo. Se puede hacer aquí mención particular, pero no exclusiva, de las siguientes micotoxinas: desoxinivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 y HT2, 5 fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxyscirpenol (DAS), beauvericina, enniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ocratoxina, patulina, alcaloide del tizón y aflatoxina, producidas, por ejemplo, por los hongos siguientes: *Fusarium spec.*, tales como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F.* 10 *fujikoroi*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides*, entre otros, y también por *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.*, entre otros.

15 Si es apropiado, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse también, a determinadas concentraciones o tasas de aplicación, como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de la planta, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos agentes contra viroides) o como 20 agentes contra MLO (organismos similares a microplasma) y RLO (organismos similares a rickettsia). Si es apropiado, pueden emplearse también como intermedios o precursores para la síntesis de otros compuestos activos.

Los compuestos activos de acuerdo con la invención interfieren con el metabolismo de las plantas y pueden usarse también, por lo tanto, como 25 reguladores del crecimiento.

Los reguladores del crecimiento de las plantas pueden tener varios efectos sobre las plantas. El efecto de los compuestos depende esencialmente del tiempo de aplicación basado en el estadio de desarrollo de la planta y también de las cantidades de compuesto activo aplicadas a las plantas o a su ambiente y del tipo de aplicación. En cada caso, los reguladores de crecimiento tienen un efecto deseado determinado sobre las plantas de cultivo.

Pueden usarse compuestos reguladores del crecimiento de las plantas, por ejemplo, para inhibir el crecimiento vegetativo de las plantas. Una inhibición semejante del crecimiento es de interés económico, por ejemplo, en el caso de céspedes, ya que así es posible reducir la frecuencia de siega del césped en jardines ornamentales, parques e instalaciones deportivas, en cunetas, en aeropuertos o en cultivos de frutas. Es también importante la inhibición del crecimiento de herbáceas y plantas leñosas en cunetas y en la vecindad de tuberías o cables aéreos o, de modo bastante general, en zonas en las que no se desea un crecimiento intenso de las plantas.

Tiene también importancia el uso de reguladores del crecimiento para inhibir el crecimiento longitudinal de los cereales. De este modo es posible reducir o eliminar completamente el riesgo de encamado de las plantas antes de su recolección. Además, los reguladores de crecimiento pueden fortalecer el tallo de los cereales, lo que también actúa contra el encamado. La aplicación de reguladores del crecimiento para estabilizar y fortalecer tallos permite el uso de tasas de aplicación de fertilizante más elevadas para aumentar el rendimiento de cosecha sin riesgo de encamado de los cereales.

En muchas plantas de cultivo, la inhibición del crecimiento vegetativo permite una siembra más compacta y es posible, de este modo, lograr

rendimientos de cosecha más elevados sobre la base de la superficie del suelo. Otra ventaja de plantas más pequeñas obtenidas de este modo es que los cultivos son más fáciles de cultivar y de recolectar.

La inhibición del crecimiento vegetativo de la planta puede provocar
5 también un aumento del rendimiento de cosecha en lo referente a que los nutrientes y sustancias asimiladas benefician más la formación flores y frutos que a las partes vegetativas de las plantas.

Frecuentemente, los reguladores del crecimiento también pueden usarse para promover el crecimiento vegetativo. Esto representa un gran beneficio en la
10 recolección de partes vegetativas de las plantas. No obstante, favorecer el crecimiento vegetativo puede favorecer también el crecimiento generativo en lo referente a que se forman más sustancias asimilables, dando como resultado más frutos o más grandes.

En algunos casos puede lograrse un aumento en el rendimiento
15 manipulando el metabolismo de la planta, no siendo detectable ningún cambio en el crecimiento vegetativo. Además, los reguladores del crecimiento pueden usarse para modificar la composición de las plantas, que a su vez pueden dar como resultado una mejora en la calidad de los productos cosechados. De este modo es posible, por ejemplo, aumentar el contenido de azúcar en remolacha azucarera,
20 caña de azúcar, piña y también cítricos, o aumentar el contenido de proteínas en soja o en cereales. También es posible, por ejemplo, inhibir, con reguladores del crecimiento, la degradación de ingredientes deseados, tales como, por ejemplo, azúcar en remolacha azucarera o caña de azúcar, antes o después de la recolección. Además, puede existir un efecto positivo sobre la producción o la
25 eliminación de ingredientes secundarios de las plantas. Como ejemplo puede

mencionarse el flujo de látex en árboles de caucho.

Con la ayuda de reguladores del crecimiento, pueden formarse frutos partenocárpicos. Además, puede ser posible influir sobre el sexo de las flores. También es posible producir polen estéril, lo que es de gran importancia en el
5 cultivo y producción de semillas híbridas.

Usando reguladores del crecimiento puede controlarse la ramificación de las plantas. Por una parte, rompiendo la dominancia apical, es posible favorecer el desarrollo de brotes laterales, que pueden ser muy deseados en particular en el cultivo de plantas ornamentales, en combinación también con una inhibición
10 del crecimiento. No obstante, por otra parte es también posible inhibir el crecimiento de los brotes laterales. Este efecto es de particular interés, por ejemplo, en el cultivo de tabaco o en el cultivo de tomates.

La cantidad de hojas en las plantas puede controlarse, con la ayuda de reguladores del crecimiento, de modo que se logre la defoliación de las plantas
15 en un punto temporal deseado. Dicha defoliación es de gran importancia en la recolección mecánica de algodón, pero también es interesante para facilitar la recolección en otros cultivos, tales como, por ejemplo, en viticultura. La defoliación de las plantas puede realizarse también para reducir la transpiración de las plantas antes de transplantarlas.

Pueden usarse también reguladores del crecimiento para regular la dehiscencia del fruto. Por un lado, es posible evitar la dehiscencia prematura del fruto. Por otra parte, es posible promover la dehiscencia del fruto o incluso el aborto de flores para lograr la masa deseada ("aclareo") para romper la alternancia. Se entiende que la alternancia es la característica de algunas
20 especies de frutas para dar, debido a factores endógenos, rendimientos muy
25

variados de año en año. Finalmente, usando reguladores del crecimiento en el momento de la cosecha, es posible reducir la fuerza requerida para separar las frutas para permitir la recolección mecánica o para facilitar la recolección manual.

Pueden usarse, además, reguladores del crecimiento para lograr acelerar o, de otra manera, retrasar la maduración del material cosechado antes o después de la recolección. Esto es particularmente ventajoso, ya que permite una adaptación óptima a los requisitos del mercado. Además, en algunos casos, los reguladores del crecimiento pueden mejorar la coloración del fruto. Además, pueden usarse reguladores del crecimiento para lograr una maduración concentrada dentro de un determinado periodo. Esto permite la recolección completa, mecánica o manual, en una única operación, por ejemplo en el caso de tabaco, tomate o café.

Además, usando reguladores del crecimiento, es posible influir sobre el resto de semillas y brotes de las plantas, de modo que plantas tales como, por ejemplo, piña o plantas ornamentales en viveros, germinan, echan brotes o florecen en un punto temporal cuando normalmente no tienden a hacerlo así. En zonas donde existe el riesgo de heladas, puede ser deseable retrasar la aparición de brotes o la germinación de semillas con la ayuda de reguladores del crecimiento para evitar los daños debidos a heladas tardías.

Finalmente, los reguladores del crecimiento pueden inducir resistencia a las plantas frente a las heladas, sequía o salinidad alta del suelo. Esto permite el cultivo de plantas en regiones que no son normalmente adecuadas para estos fines.

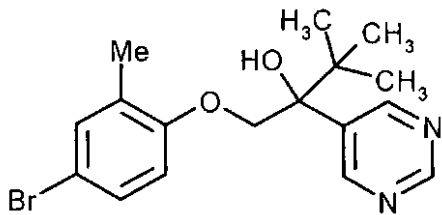
Las plantas enumeradas pueden tratarse de acuerdo con la invención de un modo particularmente ventajoso con los compuestos de la fórmula general (I)

y/o las composiciones de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes mencionados anteriormente para los compuestos activos y composiciones también son aplicables al tratamiento de estas plantas. Se otorga énfasis particular al tratamiento de plantas con los compuestos o las composiciones que se mencionan específicamente en el presente texto.

La invención se ilustra con los ejemplos siguientes. No obstante, la invención no está limitada a estos ejemplos.

Ejemplos de preparación

10 **Preparación del compuesto N° 12 (procedimiento C)**

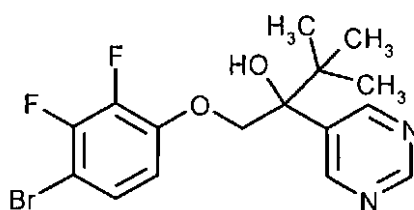


Con atmósfera de argón, se enfría hasta -120 °C una mezcla de 4,0 g (14,0 mmol) de 1-(4-bromo-2-metilfenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona y 2,57 g (16,1 mmol) de 5-bromopirimidina en 20 ml de tetrahidrofurano seco y 20 ml de éter dietílico seco. Después se añade lentamente con agitación *n*-butil-litio (10,5 ml, 1,6 M, 16,8 mmol). Una vez concluida la adición, la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta temperatura ambiente durante toda la noche. Se añaden a la mezcla de reacción 20 ml de una solución de cloruro de amonio al 10 % de fuerza y se retira la fase orgánica. Después, la fase orgánica se lava con ácido clorhídrico 1 N y solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra y el filtrado se concentra. El producto

bruto se purifica después mediante cromatografía de columna (ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Esto proporciona 0,7 g (13 %) del producto deseado.

5

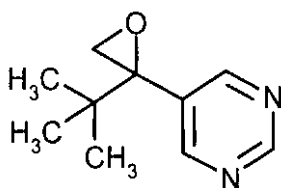
Preparación del compuesto N° 13 (procedimiento B)



A temperatura ambiente y con atmósfera de argón, se añaden 0,17 g (60
10 %, 4,32 mmol) de hidruro de sodio a 0,90 g (4,32 mmol) de 2,3-difluoro-4-bromotiofenol disuelto en 20 ml de N,N-dimetilformamida, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 h. Después se añaden 0,7 g (3,92 mmol) de 5-(2-terc-butiloxiran-2-il)pirimidina y la mezcla de reacción se agita a 100 °C durante 12 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el
15 disolvente se retira a presión reducida y se añade solución acuosa saturada de cloruro de sodio y acetato de etilo al residuo. La fase orgánica se retira, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra. El producto bruto se purifica después mediante cromatografía de columna (ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Esto proporciona 0,33 g (22 %) del producto deseado.

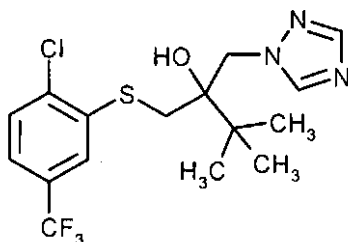
20

Preparación de 5-(2-terc-butiloxiran-2-il)pirimidina



Con atmósfera de argón, se añaden gota a gota lentamente 10 ml de dimetilsulfóxido a 0,96 g (4,3 mmol) de yoduro de trimetilsulfoxonio y 0,17 g de hidruro de sodio (60 %, 4,3 mmol). La mezcla de reacción se agita después a temperatura ambiente durante 15 min, y se añaden 0,65 g (3,9 mmol) de 2,2-dimetil-1-(5-pirimidinil)-1-propanona, disueltos en 2 ml de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 90 min. Después, la mezcla de reacción se concentra a presión reducida y se añade al residuo solución acuosa saturada de cloruro de sodio y acetato de etilo. La fase orgánica se retira, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra. Esto proporciona 0,70 g (99 %) del producto deseado, que se hace reaccionar sin purificación adicional.

Preparación del compuesto N° 1 (procedimiento B)

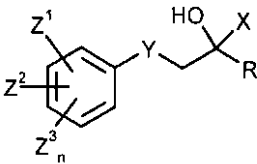


A temperatura ambiente y con atmósfera de argón, se añaden 124 mg (60 %, 3,09 mmol) de hidruro de sodio a 0,72 g (3,39 mmol) de 2-cloro-5-trifluorometiltiofenol disueltos en 25 ml de N,N-dimetilformamida, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 h. Después se añaden 0,56 g (3,09 mmol) de 1-[[2-(1,1-dimetiletil)-2-oxirani]metil]-1H-1,2,4-triazol (para preparación véase el documento DE 3111238) y la mezcla de reacción se agita a

100 °C durante 12 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el disolvente se retira a presión reducida y se añade solución acuosa saturada de cloruro de sodio y acetato de etilo al residuo. La fase orgánica se retira, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra. El producto bruto se purifica después mediante cromatografía de columna (ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Esto proporciona 0,21 g (18 %) del producto deseado.

Análogamente a los ejemplos anteriores y de acuerdo con las descripciones generales de los procedimientos de acuerdo con la invención, es posible obtener los compuestos de la fórmula (I) enumerados a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1



(I)

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
1	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	S	5-CF ₃	2-Cl	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,98 (s, 9H), 3,28-3,43 (m, 2H), 4,38-4,48 (m, 2H), 5,11 (s, 1H), 7,47 (dd, J = 8 Hz, 2 Hz, 1H), 7,63 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,75 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,91 (s, 1H), 8,53 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
2	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	S	3-CF ₃	5-CF ₃	—	tBu	δ (DMSO-d ₆) = 0,98 (s, 9H), 3,37-3,47 (m, 2H), 4,37-4,49 (m, 2H), 4,91 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,93 (s, 2H), 8,47 (s, 1H) ppm.
3	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	3-CF ₃	5-CF ₃	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1,04 (s, 9H), 3,82 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,16 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,38 (d, J = 14 Hz, 1H), 4,59 (d, J = 14 Hz, 1H), 4,75 (s, 1H), 7,48 (s, 2H), 7,56 (s, 1H), 7,82 (s, 1H), 8,40 (s, 1H) ppm.
4	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	3-CF ₃	4-Cl	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1,04 (s, 9H), 3,69 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,03 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,36-4,68 (m, 2H), 4,72 (s, 1H), 7,15-7,19 (m, 1H), 7,24-7,25 (m, 1H), 7,55-7,58 (m, 1H), 7,84 (s, 1H), 8,38 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
5	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	SO	5-CF ₃	2-Cl	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,99 (s, 9H), 3,07-3,27 (m, 2H), 4,45-4,57 (m, 2H), 5,19 (s, 1H), 7,89-7,92 (m, 3H), 8,07 (d, J = 2 Hz, 1H), 8,51 (s, 1H) ppm.
6	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	SO ₂	3-CF ₃	5-CF ₃	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,79 (s, 9H), 4,01-4,08 (m, 2H), 4,48-4,66 (m, 2H), 5,09 (s, 1H), 7,89 (s, 1H), 8,41 (s, 1H), 8,50-8,51 (m, 3H) ppm.
7	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	2-CH ₃	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1,05 (s, 9H), 3,46-3,92 (m, 2H), 4,37-4,62 (m, 2H), 4,66 (s, 1H), 6,60 (d, J = 9 Hz, 1H), 7,41 (dd, J = 9 Hz, 1 Hz, 1H), 7,45 (d, J = 1 Hz, 1H), 7,82 (s, 1H), 8,32 (s, 1H) ppm.

04

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
8	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 1,04 (s, 9H), 3,63-3,96 (m, 2H), 4,36-4,57 (m, 2H), 4,71 (s, 1H), 6,98-7,03 (m, 1H), 7,27-7,29 (m, 1H), 7,44-7,47 (m, 1H), 7,84 (s, 1H), 8,53 (s, 1H) ppm.
9	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-CF ₃	2-Cl	—	1-Cl-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,7 (m, 1H), 0,8-0,95 (m, 2H), 1,4 (m, 1H), 4,2 (d, 1H), 4,4 (d, 1H), 4,6 (dd, 2H), 5,6 (s, 1H), 7,3 (m, 1H), 7,65 (m, 1H), 7,8 (m, 1H), 7,95 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.
10	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	2-CF ₃	4-F	—	1-Cl-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,6 (m, 1H), 0,8-0,9 (m, 2H), 1,3 (m, 1H), 4,15 (d, 1H), 4,3 (d, 1H), 4,6 (m, 2H), 5,45 (s, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,5 (m, 2H), 7,9(s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
11	5-pirimidinilo	O	4-Br	3-Cl	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,91 (s, 9H), 4,22 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,88 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,55 (s, 1H), 6,82 (dd, J = 9 Hz, 3 Hz, 1H), 7,29 (d, J = 3 Hz, 1H), 7,58 (d, J = 9 Hz, 1H), 8,82 (s, 2H), 9,05 (s, 1H) ppm.
12	5-pirimidinilo	O	4-Br	2-Me	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,93 (s, 9H), 4,28 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,70 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,43 (s, 1H), 7,04 (d, J = 9 Hz, 1H), 7,22 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,30 (dd, J = 8 Hz, 2 Hz, 1H), 8,81 (s, 2H), 9,04 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
13	5-pirimidinilo	O	4-Br	2-F	3-F	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,91 (s, 9H), 4,40 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,89 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,59 (s, 1H), 7,20-7,40 (m, 1H), 7,45-7,48 (m, 1H), 8,84 (s, 2H), 9,05 (s, 1H) ppm.
14	5-pirimidinilo	O	4-Br	2-Cl	—	iPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,69 (d, 7 Hz, 3H), 0,96 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,33-2,40 (m, 1H), 4,20 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,34 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,54 (s, 1H), 7,14 (d, 9 Hz, 1H), 7,46 (dd, J = 9 Hz, 2,5 Hz, 1H), 7,61 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 8,91 (s, 2H), 9,06 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
15	5-pirimidinilo	O	4-Br	2-F	—	iPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,69 (d, 7 Hz, 3H), 0,94 (d, J = 7 Hz, 3H), 2,24-2,33 (m, 1H), 4,22 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,43 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,56 (s, 1H), 7,16-7,21 (m, 1H), 7,30-7,32 (m, 1H), 7,45-7,48 (m, 1H), 8,88 (s, 2H), 9,06 (s, 1H) ppm.
16	5-pirimidinilo	O	4-Br	3-OMe	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,91 (s, 9H), 3,61 (s, 3H), 4,20 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,70 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,40 (s, 1H), 7,05-7,08 (m, 3H), 8,83 (s, 2H), 9,04 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
17	5-pirimidinilo	O	4-I	2-F	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,91 (s, 9H), 4,33 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,80 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,54 (s, 1H), 7,13-7,17 (m, 1H), 7,46-7,53 (m, 2H), 8,82 (s, 2H), 9,04 (s, 1H) ppm.
18	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Cl	—	tBu	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,94 (s, 9H), 3,6 (d, 1H), 3,9 (d, 1H), 4,38 (d, 1H), 4,7 (d, 1H), 4,8 (s, 1H), 6,8 (dd, 1H), 7,1 (s, 1H), 7,6 (d, 1H), 7,9 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.
19	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Me	—	tBu	logP 3,41 ^[a] , [M] ⁺ =370/372
20	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-OMe	—	tBu	logP 3,09 ^[a] , [M] ⁺ =386/388
21	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	6-Cl	tBu	logP 4,04 ^[a] , [M] ⁺ =423,9/426
22	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Me	—	tBu	logP 3,5 ^[a] , [M] ⁺ =370/372

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
23	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Me	5-Me	tBu	logP 3,85 ^[a] , [M] ⁺ =384/386
24	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Me	6-Me	tBu	logP 3,85 ^[a] , [M] ⁺ =384/386
25	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	6-Me	tBu	logP 3,99 ^[a] , [M] ⁺ =403,9/407
26	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	—	tBu	logP 3,59 ^[a] , [M] ⁺ =389,9/393
27	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-OMe	—	tBu	logP 2,92 ^[a] , [M] ⁺ =386/388
28	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	6-F	tBu	logP 3,76 ^[a] , [M] ⁺ =407,9/411
29	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	5-F	tBu	logP 3,21 ^[a] , [M] ⁺ =392/394
30	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-F	—	tBu	logP 3,13 ^[a] , [M] ⁺ =374/376
31	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	6-F	tBu	logP 3,37 ^[a] , [M] ⁺ =392/394
32	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-CF ₃	—	tBu	logP 3,59 ^[a] , [M] ⁺ =424/426
33	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-F	5-F	tBu	logP 3,25 ^[a] , [M] ⁺ =392/394
34	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	3-F	tBu	logP 3,29 ^[a] , [M] ⁺ =392/394

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
35	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-OCF ₃	—	tBu	logP 3,72 ^[a] , [M] ⁺ =440/441
36	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	2-Me	5-Me	tBu	logP 4,15 ^[a] , [M] ⁺ =430/432
37	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	3-Me	5-Me	tBu	logP 4,04 ^[a] , [M] ⁺ =430/432
38	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	2-Me	6-Me	tBu	logP 4,04 ^[a] , [M] ⁺ =430/432
39	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Me	5-Me	1-Me-cPr	logP 3,5 ^[a] , [M] ⁺ =382/384
40	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	6-Me	1-Me-cPr	logP 3,68 ^[a] , [M] ⁺ =402/405
41	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	—	1-Me-cPr	logP 3,22 ^[a] , [M] ⁺ =388/391
42	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-OMe	—	1-Me-cPr	logP 2,67 ^[a] , [M] ⁺ =384/386
43	1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl	O	4-Br	3-F	5-F	1-Me-cPr	logP 2,95 ^[a] , [M] ⁺ =390/391
44	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	3-F	1-Me-cPr	logP 2,95 ^[a] , [M] ⁺ =390/391
45	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	2-Me	5-Me	1-Me-cPr	logP 3,76 ^[a] , [M] ⁺ =428/430
46	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	3-Me	5-Me	1-Me-cPr	logP 3,68 ^[a] , [M] ⁺ =428/430

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
47	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-I	2-Me	—	1-Me-cPr	logP 3,37 ^[a] , [M] ⁺ =414/416
48	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Me	—	1-Me-cPr	logP 3,1 ^[a] , [M] ⁺ =368/369
49	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-OCF ₃	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,17 a -0,14 (m, 1H), 0,01-0,04 (m, 1H), 0,22-0,25 (m, 1H), 0,6-0,65 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 3,9 (d, 1H), 4,1 (d, 1H), 4,45 (ABc, 2H), 4,9 (s, 1H), 7,0 (dd, 1H), 7,1(s, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,9 (s, 1H) 8,4 (s, 1H) ppm.
50	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-OMe	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,17 a -0,14 (m, 1H), 0,01-0,04 (m, 1H), 0,22-0,25 (m, 1H), 0,6-0,65 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 3,8 (s, 3H), 3,9 (d, 1H), 3,95 (d, 1H), 4,5 (ABc, 2H), 4,85 (s, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,05(d, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,9 (s, 1H) 8,4 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
51	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Me	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,15 a -0,08 (m, 1H), 0,03-0,07 (m, 1H), 0,24-0,29 (m, 1H), 0,7-0,75 (m, 1H) 1,05 (s, 3H), 1,95 (s, 3H), 3,9 (ABc, 2H), 4,45 (d, 1H), 4,5 (d, 1H), 4,9 (s, 1H), 6,8 (d, 1H), 7,2-7,3 (m, 1H), 7,95 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) 8,4 (s, 1H) ppm.
52	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	6-F	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,18 a -0,14 (m, 1H), 0,02-0,04 (m, 1H), 0,20-0,24 (m, 1H), 0,6-0,65 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 4,15 (ABc, 2H), 4,5 (ABc, 2H), 4,9 (s, 1H), 7,47-7,57 (m, 2H), 7,9 (s, 1H) 8,4 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
53	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-Cl	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,17 a -0,14 (m, 1H), 0,02-0,05 (m, 1H), 0,20-0,23 (m, 1H), 0,58-0,63 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 3,95 (d, 1H), 4,1 (d, 1H), 4,47 (ABc, 2H), 4,95 (s, 1H), 6,9 (dd, 1H), 7,25 (s, 1H) 7,65 (d, 1H), 7,9 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.
54	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-F	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,19 a -0,15 (m, 1H), 0,02-0,06 (m, 1H), 0,20-0,24 (m, 1H), 0,59-0,64 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 3,95 (d, 1H), 4,1 (d, 1H), 4,5 (ABc, 2H), 4,95 (s, 1H), 6,8 (d, 1H), 7,05 (d, 1H) 7,4 (t, 1H), 7,9 (s, 1H), 8,38 (s, 1H) ppm.

90

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
55	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	6-F	1-Cl-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = 0,58-0,65 (m, 2H), 0,8-0,85 (m, 1H), 1,25-1,35 (m, 1H) 4,25 (d, 1H), 4,4 (d, 1H), 4,55 (ABc, 2H), 5,7 (s, 1H), 7,35-7,55 (m, 2H), 7,95 (s, 1H), 8,45 (s, 1H) ppm.
56	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-Cl	6-F	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,2 a -0,24 (m, 1H), 0,02-0,05 (m, 1H), 0,11-0,15 (m, 1H), 0,58-0,63 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 4,15 (ABc, 2H), 4,55 (ABc, 2H), 4,9 (s, 1H), 7,45-7,6 (m, 2H), 7,9 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.

Nº	X	Y	Z ¹	Z ²	Z ³ _n	R	Datos físicos
57	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	2-F	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,18 a -0,14 (m, 1H), 0,04-0,07 (m, 1H), 0,26-0,3 (m, 1H), 0,59-0,64 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 4,0 (d, 1H), 4,05 (d, 1H), 4,5 (ABc, 2H), 4,95 (s, 1H), 7,15 (t, 1H), 7,24-7,3 (m, 1H) 7,55 (dd, 1H), 7,9 (s, 1H), 8,4 (s, 1H) ppm.
58	1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo	O	4-Br	3-CF ₃	—	1-Me-cPr	RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆): δ = -0,2 a -0,24 (m, 1H), 0,02-0,07 (m, 1H), 0,21-0,26 (m, 1H), 0,59-0,65 (m, 1H) 1,1 (s, 3H), 4,0 (d, 1H), 4,1 (d, 1H) 4,3-4,6 (m, 2H), 4,95 (s, 1H), 7,2 (d, 1H), 7,45 (s, 1H) 7,75 (d, 1H), 7,9 (s, 1H), 8,35 (s, 1H) ppm.

Los valores de logP se midieron de acuerdo con la directiva 79/831/CEE anexo V.A8 por HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento) en columnas de fase inversa (C 18), usando los procedimientos siguientes:

[a] La determinación de CL-EM en un intervalo ácido se llevó a cabo a pH de 2,7 usando las fases móviles de ácido fórmico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo (contiene ácido fórmico al 0,1 %), un gradiente lineal de desde acetonitrilo al 10 % a acetonitrilo al 95 %.

5 Ejemplo A: Ensayo de Sphaerotheca (pepino) / de protección

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilformamida
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de
10 disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes de pepino con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación establecida. Un día después del tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se
15 disponen después en un invernadero a una humedad atmosférica relativa del 70 % y a una temperatura de 23 °C. La evaluación se realiza 7 días después de la inoculación. Un 0% significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa infección. En este ensayo, los compuestos de acuerdo con la invención siguientes: 1, 4, 5, 7, 8,
20 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55 y 56 muestran, a una concentración de compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

25 Ejemplo B: Ensayo de Venturia (manzana) / de protección

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación establecida. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de conidios del patógeno de la sarna del manzano *Venturia inaequalis* y después permanecen en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y a una humedad atmosférica relativa del 100 % durante 1 día. Las plantas se disponen después en un invernadero a aproximadamente 21 °C y a una humedad atmosférica relativa de aproximadamente el 90 %. La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En este ensayo, los compuestos de acuerdo con la invención siguientes: 7, 8, 11, 12, 13, 18, 19, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 40, 41, 43, 47, 50, 51, 52 y 53 muestran, a una concentración de compuesto activo de 100 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

Ejemplo C: Ensayo de Uromyces (alubias) / de protección

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla

1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación establecida. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverizado, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del patógeno causante de la roya de la alubia (*Uromyces appendiculatus*) y permanecen después un día a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad atmosférica relativa en una cabina de incubación. Las plantas se disponen después en un invernadero a aproximadamente 21 °C y a una humedad atmosférica relativa de aproximadamente el 90 %. La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En este ensayo, los compuestos de acuerdo con la invención siguientes: 7, 8, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 33, 40, 41, 43, 47, 50, 51, 52 y 53 muestran, a una concentración de compuesto activo de 100 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

Ejemplo D: Ensayo de *Blumeria graminis* (cebada) / de protección

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación

establecida. Una vez ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se
espolvorean con esporas de *Blumeria graminis* f.sp. hordei. Las plantas se sitúan
en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 18 °C y una
humedad atmosférica relativa de aproximadamente el 80 % para promover el
5 desarrollo de pústulas de mildiu. La evaluación se lleva a cabo 7 días después de
la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control,
mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En
este ensayo, los compuestos de acuerdo con la invención siguientes: 7, 8, 11, 11,
12, 13, 14, 19, 22, 25, 28, 29, 30, 31 y 37 muestran, a una concentración de
10 compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

Ejemplo E Ensayo de *Leptosphaeria nodorum* (trigo) / de protección

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla
15 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de
disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la
concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan
plantas jóvenes con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación
establecida. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas
20 se pulverizan con una suspensión de esporas de *Leptosphaeria nodorum*. Las
plantas permanecen en una cabina de incubación a 20 °C y a una humedad
atmosférica relativa del 100 % durante 48 horas. Las plantas se disponen en un
invernadero a una temperatura de aproximadamente 22 °C y a una humedad
atmosférica relativa de aproximadamente el 80 %. La evaluación se lleva a cabo
25 8 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde

a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En este ensayo, los compuestos de acuerdo con la invención siguientes: 7, 8, 11, 12, 13, 14, 19, 22, 25, 28, 29, 30, 31 y 37 muestran, a una concentración de compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

5 Ejemplo F Ensayo de Pyricularia (arroz) / de protección

Disolvente: 28,5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla
1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad de disolvente establecida, y
10 el concentrado se diluye con agua y la cantidad establecida de emulsionante a la
concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan
plantas jóvenes de arroz con la preparación de compuesto activo a la tasa de
aplicación establecida. Un día después del tratamiento, las plantas se inoculan
con una suspensión acuosa de esporas de *Pyricularia oryzae*. Las plantas se
15 colocan en un invernadero a 70 % de humedad atmosférica relativa y a una
temperatura de 25 °C. La evaluación se lleva a cabo 7 días después de la
inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control,
mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En
este ensayo, el compuesto 12 de acuerdo con la invención muestra, a una
20 concentración de compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 80 % o superior.

Ejemplo G Ensayo de Rhizoctonia (arroz) / de protección

Disolvente: 28,5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla
25 1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad de disolvente establecida, y

el concentrado se diluye con agua y la cantidad establecida de emulsionante a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes de arroz con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación establecida. Un día después del tratamiento, las plantas se inoculan
5 con hifas de *Rhizoctonia solani*. Las plantas se colocan en un invernadero a una humedad atmosférica relativa del 100 % y a una temperatura de 25 °C. La evaluación se lleva a cabo 4 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En este ensayo, el compuesto 12 de
10 acuerdo con la invención muestra, a una concentración de compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 80 % o superior.

Ejemplo H Ensayo de Cochliobolus (arroz) / de protección

Disolvente: 28,5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

15 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad de disolvente establecida, y el concentrado se diluye con agua y la cantidad establecida de emulsionante a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas de arroz jóvenes con la preparación de compuesto activo a la tasa de
20 aplicación establecida. Un día después del tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Cochliobolus miyabeanus*. Las plantas se colocan en un invernadero a una humedad atmosférica relativa del 100 % y a una temperatura de 25 °C. La evaluación se lleva a cabo 7 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la
25 del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa

infección. En este ensayo, el compuesto 12 de acuerdo con la invención muestra, a una concentración de compuesto activo de 500 ppm, una eficacia del 80 % o superior.

Ejemplo I Ensayo de Phakopsora (habas de soja) / de protección

5	Disolvente:	28,5 partes en peso de acetona
	Emulsionante:	1,5 partes en peso de polioxietileno alquifenil éter (polioxietileno(16)triestearilfenil éter)

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades establecidas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de compuesto activo a la tasa de aplicación establecida. Un día después de la pulverización, se pulverizan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Phakopsora pachyrhiz*. Las plantas permanecen en un invernadero a 20 °C y a una humedad atmosférica relativa del 80 %. La evaluación se lleva a cabo 11 días después de la inoculación. Un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa infección. En este ensayo, el compuesto 8 de acuerdo con la invención muestra, a una concentración de 250 ppm, una eficacia del 80 % o superior.

Ejemplo J Producción de fumonisina FB1 por *Fusarium proliferatum*

Los compuestos se analizaron en placas de microvaloración en un medio líquido inductor de fumonisina (0,5 g de extracto de malta, 1 g de extracto de levadura, 1 g de bactopectona, 20 g de fructosa, 1 g de KH_2PO_4 , 0,3 g de $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,3 g de KCl, 0,05 g de $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ y 0,01 g de

CuSO₄ × 5 H₂O por litro) con DMSO (0,5 %). La inoculación se llevó a cabo usando una suspensión concentrada de esporas de *Fusarium proliferatum* a una concentración final de 2.000 esporas/ml. La placa se incubó a 20 °C y a una humedad atmosférica alta durante 5 días. Al comienzo y después de 5 días, se midió la DO a DO620 (mediciones repetidas: 3 x 3 mediciones por pocillo) para calcular la inhibición del crecimiento. Después de 5 días, se retiró una muestra del medio líquido y se diluyó 1:1000 con acetonitrilo al 50% de fuerza. Se analizó la concentración de FB1 de la muestra diluida mediante HPLC-EM/EM y los valores de las mediciones se usaron para calcular la inhibición de la producción de fumonisina FB1 en comparación con un control exento de compuesto activo.

Se llevó a cabo la HPLC-ES/ES usando los parámetros siguientes:

ionización: IES positiva
tensión de pulverización de iones: 5.500V
temperatura del gas de pulverización: 500 °C
potencial de clúster: 114 V
energía de colisión: 51 eV
gas de colisión: N₂
trazas RMN: 722,3 > 352,3; tiempo de residencia 100 ms
columna de HPLC: Waters Atlantis T3 (trifuncional C18 de unión, sellada)
tamaño de partícula: 3 µm
dimensiones de la columna: 50 x 2 mm
temperatura: 40 °C
disolvente A: agua + HCOOH al 0,1% (v/v)
disolvente B: acetonitrilo + HCOOH al 0,1% (v/v)
caudal: 400 µl/minuto

volumen de inyección: 5 µl

gradiente:

Tiempo (min)	% de A	% de B
0	90	10
2	5	95
4	5	95
4,1	90	10
9	90	10

5 Ejemplos de la inhibición de la producción de fumonisina FB1

Los ejemplos N°. 4, 5, 9, 7, 8, 10, 11, 12 y 13 muestran una actividad > 80 % en la inhibición de la producción de fumonisina FB1 a una concentración de 50 µM. La inhibición del crecimiento de *Fusarium proliferatum* de los ejemplos mencionados varia entre el 0 y el 98 % a 50 µM.

10 Ejemplo K Producción de DON/acetil-DON por *Fusarium graminearum*

Los compuestos se analizaron en placas de microvaloración en un medio líquido inductor de DON (1 g de (NH₄)₂HPO₄, 0,2 g de MgSO₄ × 7 H₂O, 3 g de KH₂PO₄, 10 g de glicerina, 5 g de NaCl y 40 g de sacarosa por litro) y DMSO (0,5 %). La inoculación se llevó a cabo usando una suspensión concentrada de 15 esporas de *Fusarium graminearum* a una concentración final de 2.000 esporas/ml. La placa se incubó a 28 °C y a una humedad atmosférica alta durante 7 días. Al comienzo y después de 3 días, se midió la DO a DO620 (mediciones repetidas: 3 x 3 mediciones por pocillo) para calcular la inhibición

del crecimiento. Después de 7 días, se añadió 1 volumen de una mezcla de acetonitrilo/agua 84/16, y se retiró después una muestra del medio líquido de cada pocillo y se diluyó 1:100 en acetonitrilo al 10 % de fuerza. Las proporciones de DON y acetil-DON en las muestras se analizaron por HPLC-EM/EM, y los valores de las mediciones se usaron para calcular la inhibición de la producción de DON/AcDON en comparación con el control exento de compuesto activo.

Las mediciones de HPLC-ES/ES se llevaron a cabo usando los parámetros siguientes:

- ionización: IES negativa
- 10 tensión de pulverización de iones: -4.500 V
- temperatura del gas de pulverización: 500 °C
- potencial de clúster: -40 V
- energía de colisión: -22 eV
- gas de colisión: N₂
- 15 trazas RMN: 355,0 >264,9;
- columna de HPLC: Waters Atlantis T3 (trifuncional C18 de unión, sellada)
- tamaño de partícula: 3 µm
- dimensiones de la columna: 50 x 2 mm
- temperatura: 40 °C
- 20 disolvente A: agua/NH₄OAc 2,5 mM + CH₃COOH al 0,05% (v/v)
- disolvente B: metanol/NH₄OAc 2,5 mM + CH₃COOH al 0,05% (v/v)
- caudal: 400 µl/minuto
- volumen de inyección: 11 µl
- gradiente:

25

Tiempo (min)	% de A	% de B
0	100	0
0,75	100	0
1,5	5	95
4	5	95
5	100	0
10	100	0

Ejemplos de inhibición de DON

Los ejemplos N°. 9, 7, 8, 10, 11, 12 y 13 muestran una actividad > 80 % en la inhibición de la producción de DON/AcDON a 50 µM. La inhibición del crecimiento de *Fusarium graminearum* de los ejemplos mencionados varia entre el 60 y el 98 % a 50 µM.

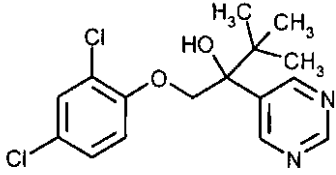
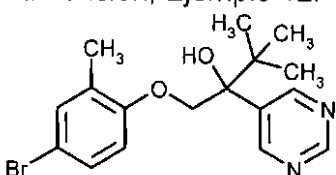
Ejemplo L Actividad fitorreguladora antes del brote

Actividad fitorreguladora antes del brote

Se disponen semillas de plantas de cultivo monocotiledóneas o dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en marga arenosa y se cubren con tierra. Los compuestos de ensayo, formulados en forma de polvos humectables (WP), se añaden después, en forma de suspensión acuosa con una tasa de aplicación de agua de 600 l/ha (convertida), con un 0,2 % de agente humectante, se aplican en varias dosis a la superficie de la cubierta de tierra. Después del tratamiento, las macetas se disponen en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de ensayo. El análisis visual de la supresión del crecimiento en las plantas de ensayo se

realiza después de un periodo de ensayo de aproximadamente 3 semanas por comparación con los controles no tratados (actividad fitorreguladora en tanto por ciento: 100 % de actividad = inhibición máxima del crecimiento de la planta, 0 % de actividad = crecimiento de la planta similar al del control no tratado.)

5 Resultados: Actividad fitorreguladora antes del brote

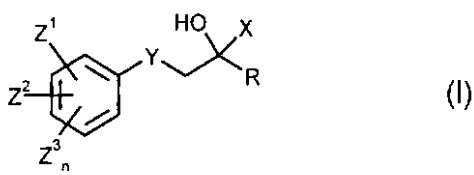
Compuestos activos	Dosis antes del brote [g de i.a./ha]	Inhibición del crecimiento de plantas útiles o perjudiciales en %				
		SETVI	TRZAS	BRSNW	VIOTR	ABUTH
conocido del documento EP-A 0 028 755, Ejemplo 5: 	320	80	40	60	90	40
de acuerdo con la invención, Ejemplo 12: 	320	90	50	60	90	80

SETVI = *Setaria viridis* (cola de zorro), TRZAS = *Triticum aestivum* (trigo)

común), BRSNW = *Brassica napus* (colza), VIOTR = *Viola tricolor* (pensamiento silvestre), ABUTH = *Abuthilon theophrasti* (malva de terciopelo).

Reivindicaciones

1. Derivados de fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I)



5

en la que

X representa 5-pirimidinilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 3-piridinilo, 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo o 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ión-1-ilmetilo,

Y representa O, S, SO, SO₂ o CH₂,

10 Z¹ representa bromo, yodo o trifluorometilo,

Z² y Z³, independientemente una de otra, representan halógeno, metilo o trifluorometilo,

n representa 0 ó 1,

R representa *terc*-butilo, isopropilo, 1-halociclopropilo, 1-(alquil C₁-C₄)ciclopropilo, 1-(alcoxi C₁-C₄)ciclopropilo o 1-((alquil C₁-C₄)-tio)ciclopropilo,

15

y las sales agroquímicamente activas de los mismos,

excepto para los compuestos

1-(3-bromo-2-clorofenoxi)-3,3-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butan-2-ol

20

1-(4-bromo-2-clorofenoxi)-3,3-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butan-2-ol

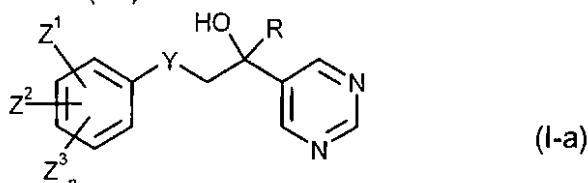
4-(3-bromo-4-fluorofenil)-2-(1-clorociclopropil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol

1-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-ol

2. Derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- X representa 5-pirimidinilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 3-piridinilo o 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ión-1-ilmetilo,
- 5 Y representa O, S o CH₂,
- Z¹ representa bromo o yodo,
- Z² representa flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.
- 10 Z³ representa flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometoxi o trifluorometiltio.
- R representa *terc*-butilo, isopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo o 1-metiltiociclopropilo.

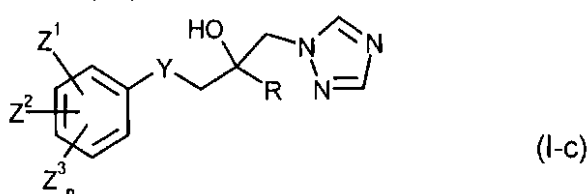
15

3. Compuestos de la fórmula (I-a)



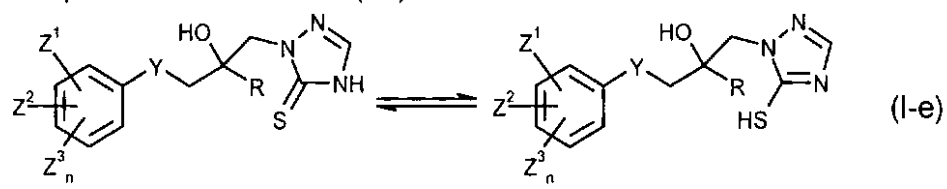
en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

- 20 4. Compuestos de la fórmula (I-c)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

5. Compuestos de la fórmula (I-e)



5 en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados anteriormente.

6. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos perjudiciales, caracterizado porque los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 se aplican a los hongos fitopatógenos perjudiciales y/o a su hábitat.

7. Composición para combatir hongos fitopatógenos perjudiciales, caracterizada porque comprende al menos un derivado de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, además de cargas y/o tensioactivos.

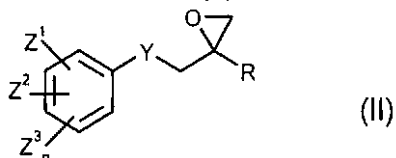
8. Uso de derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 para combatir hongos fitopatógenos perjudiciales.

9. Procedimiento para preparar composiciones para combatir hongos fitopatógenos perjudiciales, caracterizado porque los derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 se mezclan con cargas y/o tensioactivos.

10. Procedimiento para preparar derivados de fenil(oxi/tio)alcanol de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque

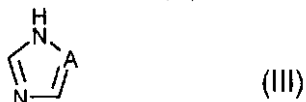
(A) si X^1 representa 1-H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo o 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo,

derivados de oxirano de la fórmula (II)



en la que Y, Z^1 , Z^2 , Z^3 , n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con 1,2,4-triazol o 1,3-imidazol de la fórmula (III)



en la que A representa CH o N,

en presencia de un diluyente; o

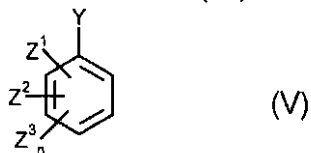
(B) si X^2 representa 1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilo, 1H-1,3-imidazol-1-ilmetilo, 5-pirimidinilo o 3-piridinilo,

derivados de oxirano de la fórmula (IV)



en la que R tiene los significados dados en la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con un (tio)fenol de la fórmula (V)

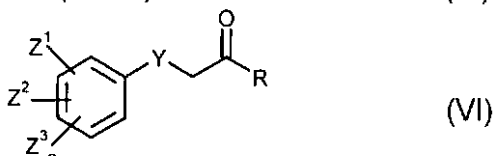


en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

en presencia de un diluyente; o

(C) si X³ representa 5-pirimidinilo o 3-piridinilo,

5 fenil(oxi/tio)cetona de la fórmula (VI)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con un haluro de la fórmula (VII)



en la que Hal representa halógeno,

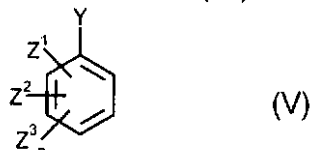
en presencia de un diluyente y en presencia de un compuesto orgánico de metal alcalino; o

(D) si X⁴ representa 5-pirimidinilo o 3-piridinilo,

15 en una primera etapa, bromuros de la fórmula (VIII)



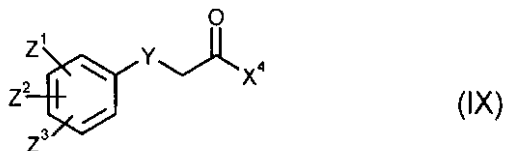
se hacen reaccionar con un (tio)fenol de la fórmula (V)



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

20 en presencia de un diluyente y las fenil(oxi/tio)cetona de la fórmula (IX)

obtenidas de este modo



en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

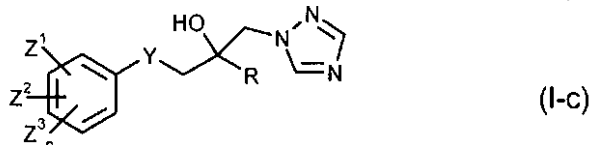
5 se hacen reaccionar en una segunda etapa con compuestos organometálicos de la fórmula (X)



en la que R tiene los significados dados en la reivindicación 1 y M representa metal,

10 en presencia de un diluyente y en presencia de un compuesto orgánico de metal alcalino; o

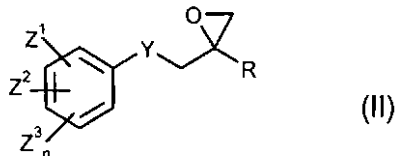
(E) derivados de fenil(oxi/tio)alcohol de la fórmula (I-c)



15 en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con azufre.

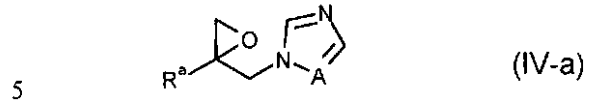
11. Derivados de oxirano de la fórmula (II)



20 en la que Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la

reivindicación 1, excepto para el compuesto 2-{2-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]etil}-2-terc-butiloxirano.

12. Derivados de oxirano de la fórmula (IV-a)



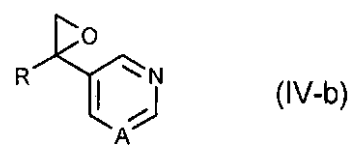
en la que

R^a representa isopropilo, 1-halociclopropilo, 1-(alquil C₁-C₄)ciclopropilo, 1-(alcoxi C₁-C₄)ciclopropilo o 1-((alquil C₁-C₄)-tio)ciclopropilo,

A representa CH o N.

10

13. Derivados de oxirano de la fórmula (IV-b)



en la que

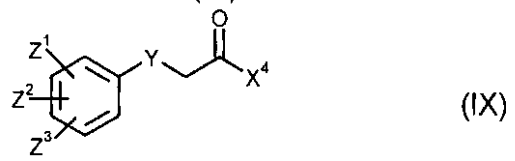
R tiene los significados dados anteriormente y

15

A representa CH o N,

donde R no representa *terc*-butilo si A representa CH.

14. Fenil(oxi/tio)cetonas de la fórmula (IX)



20

en la que X⁴ representa 5-pirimidinilo o 3-piridinilo e Y, Z¹, Z², Z³, n y R tienen los significados dados en la reivindicación 1.

Derivados de fenil(oxi/tio)alcohol sustituidos**Resumen**

La presente invención se refiere a derivados de fenil(oxi/tio)alcohol sustituidos novedosos, a procedimientos para preparar estos compuestos, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso como compuestos biológicamente activos, en particular para combatir microorganismos perjudiciales en protección de cultivos y en la protección de materiales y como reguladores del crecimiento de las plantas.

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:				
(51) Clasificación Internacional:						
(71) Solicitante (s): BAYER CROPSCIENCE AG						
(72) Inventor(es): NISING, Carl, Friedrich; KUNZ, Klaus; GREUL, Jörg, Nico; HELMKE, Hendrik; PERIS, Gorka; BENTING, Jürgen; DAHMEN, Peter; HÄUSER-HAHN, Isolde; HEINEMANN, Ines; PAULITZ, Christian; SCHMUTZLER, Dirk; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike; BRAUN, Christoph, Andreas; MEISSNER, Ruth; HADANO, Hiroyuki						
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS						
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		09164930.1		08/07/2009		EP
(85) Fecha inicio fase nacional: 08/02/2012					(87)	Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT						Fecha: 13 - 01 - 11 (dd/mm/aa)
Fecha de presentación de la solicitud: 25 - 06 - 10						N° publicación: WO 2011/003528 A2
No. de solicitud PCT/EP2010/003909						
(54) Título: DERIVADOS DE FENIL(OXI/TIO)ALCANOL SUSTITUIDOS						

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud		(22) Fecha de solicitud		
(51) Clasificación Internacional :				
(71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG				
(72) Inventor(es): NISING, Carl, Friedrich; KUNZ, Klaus; GREUL, Jörg, Nico; HELMKE, Hendrik; PERIS, Gorka; BENTING, Jürgen; DAHMEN, Peter; HÄUSER-HAHN, Isolde; HEINEMANN, Ines; PAULITZ, Christian; SCHMUTZLER, Dirk; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike; BRAUN, Christoph, Andreas; MEISSNER, Ruth; HADANO, Hiroyuki				
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS				
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País	
	09164930.1	08/07/2009	EP	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 08/02/2012		(87) Publicación internacional:		
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 13 - 01 - 11		
Fecha de presentación de la solicitud: 25 - 06 - 10		No. Publicación: WO 2011/003528 A2		
No. de solicitud PCT/EP2010/003909				
(54) Título: DERIVADOS DE FENIL(OXI/TIO)ALCANOL SUSTITUIDOS				
(57) Resumen: La presente invención se refiere a derivados de fenil(oxi/tio)alcanol sustituidos novedosos, a procedimientos para preparar estos compuestos, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso como compuestos biológicamente activos, en particular para combatir microorganismos perjudiciales en protección de cultivos y en la protección de materiales y como reguladores del crecimiento de las plantas.				
CONTINUA AL RESPALDO				

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION			
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) Pais	(72) Inventor(es) NISING, Carl, Friedrich; KUNZ, Klaus; GREUL, Jörg, Nico; HELMKE, Hendrik; PERIS, Gorka; BENTING, Jürgen; DAHMEN, Peter; HÄUSER-HAHN, Isolde; HEINEMANN, Ines; PAULITZ, Christian; SCHMUTZLER, Dirk; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike; BRAUN, Christoph, Andreas; MEISSNER, Ruth; HADANO, Hiroyuki	
	09164930.1	08/07/2009	EP	(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 08/02/2012 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 25 - 06 -10 No. de solicitud PCT/EP2010/003909		(87) Publicación Internacional Fecha: 13 - 01 - 11 Fecha (dd/mm/aa) N° publicación: WO 2011/003528 A2			
(54) Título: DERIVADOS DE FENIL(OXI/TIO)ALCANOL SUSTITUIDOS					

Resumen:

La presente invención se refiere a derivados de fenil(oxi/tio)alcanol sustituidos novedosos, a procedimientos para preparar estos compuestos, a composiciones que comprenden estos compuestos y a su uso como compuestos biológicamente activos, en particular para combatir microorganismos perjudiciales en protección de cultivos y en la protección de materiales y como reguladores del crecimiento de las plantas.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 124921

Bogotá D.C., Diciembre 23 de 2011 - 10:39:12

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	191657222	23/12/2011	7.364.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	571.000.00	571.000.00
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN		\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-181745- -00000-0000
Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltd.
Fecha: 2011/12/30 10:39:09*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 118373
		Bogotá D.C., Diciembre 06 de 2011 - 11:53:13

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA					NI 800.020.909	
*** Soporte del Pago ***						
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO	
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	392425800	06/12/2011	16.969.000.00	

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	27.000.00	
				===== \$27.000.00 =====	

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-181745- -00000-0000
Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*
Marca: Pc1 / 682010 / 003909
Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 118374
	Bogotá D.C., Diciembre 06 de 2011 - 11:53:13	

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA					NI 800.020.909	
*** Soporte del Pago ***						
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO	
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	392425800	06/12/2011	16.969.000.00	

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	27.000.00	
				\$27.000.00	

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-181745-00000-0000
Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: Pci 1620001.003909
Expon:

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 118371

Bogotá D.C., Diciembre 06 de 2011 - 11:53:13

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	392425800	06/12/2011	16.969.000.00

*** Conceptos Pagados ***

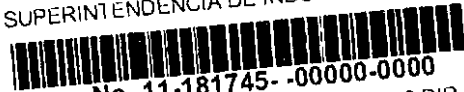
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-181745-00000-0000

Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Lda.
PC1/6P2010/003919*

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Diciembre 6 de 2011 - 11:53:29

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 118372
		Bogotá D.C., Diciembre 06 de 2011 - 11:53:13

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA					NI 800.020.909	
*** Soporte del Pago ***						
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO	
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	392425800	06/12/2011	16.969.000.00	

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO		Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00		27.000.00
					\$27.000.00
					=====

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-181745-00000-0000
Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: Pc1 1682010 1003919
Expediente: _____*



No. 11-181745-00000-0000

Fecha: 2011-12-30 14:07:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 124

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐