



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 748**

51 Int. Cl.:
A01N 37/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01930287 .6**

86 Fecha de presentación : **09.05.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1280408**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

54 Título: **Composición fungicida que contiene N-(α -ciano-2-tenil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida.**

30 Prioridad: **10.05.2000 KR 10-2000-0025096**

73 Titular/es: **LG Life Sciences Ltd.**
20, Yoido-dong, Yongdungpo-ku
Seoul 150-010, KR

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

72 Inventor/es: **Kang, Kyung Goo;**
Kang, Seung Hun;
Kim, Dal Soo;
Park, Hyun-Cheol;
Chun, Sam Jae;
Lee, Sang-Who;
Cho, Jin-Ho;
Cho, Kwang Yun;
Yu, Ju Hyun y
Lim, He Kyung

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

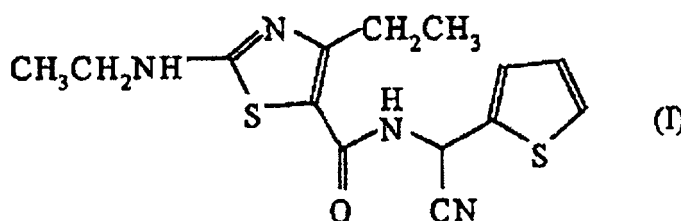
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Composición fungicida que contiene *N*-(α -ciano-2-tenil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una nueva composición fungicida que comprende un derivado de 2-aminotiazolcarboxamida, *N*-(α -ciano-2-tenil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida (nombre ISO propuesto: etaboxam), de fórmula:



y un agente tensioactivo no iónico adecuado como adyuvante.

Estado de la técnica

Ya se ha descrito un compuesto de fórmula (I), el etaboxam, como fungicida para la protección de las cosechas en la Patente Coreana N° 124.552 (solicitud de patente coreana N° 94-19960). Además, ya se conocían formulaciones que contenían etaboxam, por ejemplo polvo humectable (nombre comercial: Guardian, comercializado por Misung Ltd.).

Un adyuvante es un compuesto no pesticida para mejorar la actividad total de un pesticida, lo que le diferencia de un co-formulante, que controla las propiedades físicas de los ingredientes activos para facilitar su manejo. La presencia del adyuvante en una formulación pesticida aumenta la cantidad total de ingredientes activos que pueden ponerse en contacto con y/o penetrar en una planta objetivo para mejorar así la actividad del pesticida y reducir notablemente la cantidad de ingredientes activos que es necesario aplicar. Actualmente, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación están reconociendo la utilización de los adyuvantes como una importante herramienta en la consecución de la actividad deseada en nuevos ingredientes activos.

Los adyuvantes son ampliamente utilizados en los principales países avanzados, como Estados Unidos y países de la Comunidad Europea, y convencionalmente se fabrica y comercializan en envases individuales para su utilización como una formulación en mezcla en un depósito para la pulverización de herbicidas. Recientemente, su aplicación se ha extendido también a los fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento y fertilizantes. Sin embargo, el adyuvante para su uso formando parte de una formulación en mezcla en un depósito se fabrica como un envase individual y, por tanto, sus costes de producción y transporte inevitablemente aumentan y, en particular, se requieren datos experimentales estrictos para su registro. Por ello, su desarrollo lleva largo tiempo y exige enormes gastos.

Recientemente, posiblemente diversos fabricantes agroquímicos importantes están formulando un adyuvante en combinación con ingredientes activos en un envase, facilitando así la mezcla, el transporte y, en particular, el registro de los productos. Aquella formulación que contiene el adyuvante en combinación con los ingredientes activos en un envase se denomina "formulación premezclada en un solo pack", concepto contrario a una formulación mezclada en un depósito. Un ejemplo de formulación premezclada en un solo pack es una formulación "round-up" (de conjunto) que contiene como adyuvante amina de sebo y, como compuesto herbicida, glifosato, en un único envase.

Convencionalmente, se añade el adyuvante para fungicidas a un líquido para pulverización cuando se aplica y se utiliza mucho un producto que contiene un 75-95% de aceite mineral y un 5-25% de agente tensioactivo. Este adyuvante incrementa la actividad fungicida mejorando la retención de los ingredientes activos en las plantas más que aumentando la penetración foliar de los ingredientes activos. Sin embargo, este producto que contiene aceite mineral puede dañar las plantas y provocar una contaminación ambiental debido a su escasa biodegradabilidad.

Recientemente, con el fin de incrementar la eficacia de los fungicidas penetrantes de alta actividad, se sugirió la incorporación de agentes tensioactivos no iónicos, tales como ésteres de sorbitano de ácidos grasos, alquil éteres de polioxietileno, ésteres de sorbitano de polioxietileno, polioxietileno alquilfenol éteres, amidas de polioxietileno, en los fungicidas (véase la patente de Estados Unidos N° 5.905.072). Ejemplos de fungicidas que se pueden emplear son los siguientes: triazoles, por ejemplo tetraconazol, triadimefon, triadimenol, propiconazol, penconazol, hexaconazol, ciproconazol, flusilazol, etc.; imidazoles, por ejemplo procloraz, imazalil, etc.; morfollinas, por ejemplo fenpropimorf, tridemorf, etc.; dicarboxiimidaz, por ejemplo iprodione, vinclozolin, etc.; piperidinas, por ejemplo fenpropidin, etc.; acilalaninas, por ejemplo metalaxil, benalaxil, etc. En particular, se describe que los alquil éteres de polioxietileno aumentan selectivamente la eficacia del fungicida penetrante, benciltriazolilciclopentanos (véase la patente de Estados Unidos N° 5.393.770).

La EP 0639574 se refiere a nuevos derivados de 2-aminotiazolcarboxamida y a un proceso para su preparación, así como a la utilización de estos compuestos como agentes para controlar organismos fitopatogénicos.

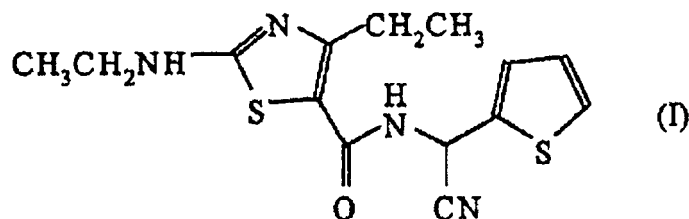
En consecuencia, con el fin de mejorar la actividad fungicida del etaboxam y reducir la cantidad de éste que es necesario aplicar, la búsqueda de un adyuvante respetuoso con el medioambiente y el desarrollo de una nueva composición fungicida que utilice el mismo puede proporcionar numerosas ventajas en los aspectos tanto comercial como ambiental.

Descripción de la invención

Con el fin de desarrollar un compuesto que aumente la eficacia del etaboxam y reduzca la cantidad de éste que se necesita aplicar, los presentes inventores incorporaron diversos compuestos potenciales que incluían agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos en el etaboxam, y realizaron experimentos en cuanto a su actividad de aumento en la eficacia. Como consecuencia, descubrieron que los agentes tensioactivos no iónicos del tipo alquil éter de polioxialquileo aumentan dicha actividad. Así, prepararon una formulación en un pack que los contenía y descubrieron que esta formulación aumentaba notablemente la actividad fungicida a un determinado nivel de etaboxam. Además, descubrieron que la formulación que contenía un alquil éter de polioxialquileo particular tenía una eficacia equivalente o incluso superior con la mitad o con una cantidad inferior de etaboxam, en comparación con la formulación de etaboxam sin el alquil éter de polioxialquileo y, así, completaron la presente invención.

Por tanto, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición fungicida que comprende etaboxam y un adyuvante no pesticida que sea más efectivo en el coste e inmediatamente biodegradable que los ingredientes activos.

En un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición fungicida que comprende *N*-(α -ciano-2-tenil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida, de fórmula:



(en adelante denominada etaboxam) y un agente tensioactivo no iónico.

En otro aspecto de la presente invención se proporciona un método para aumentar la actividad del etaboxam que comprende la adición de un agente tensioactivo no iónico a la formulación de etaboxam.

En todavía otro aspecto de la presente invención se proporciona un método para controlar fitopatógenos no deseados, método que comprende la aplicación de una formulación preparada a partir de la composición de la presente invención a las plantas diana.

El agente tensioactivo no iónico que se puede emplear en la presente invención está clasificado como un alquil éter de polioxialquileo, teniendo un polioxialquileo como parte hidrofílica y un alcohol alifático como parte lipofílica. El alquil éter de polioxialquileo preferente procede de un alcohol saturado o insaturado que tiene de 12 a 18 átomos de carbono en la cadena alquilo o de una mezcla de estos alcoholes. El alquil éter de polioxialquileo especialmente preferente procede de alcohol láurico, de 12 átomos de carbono, alcohol cetílico, de 16 átomos de carbono, estearil alcohol, saturado y de 18 átomos de carbono, o alcohol oleico, insaturado y de 18 átomos de carbono. En la presente invención, el polioxietileno es un polioxialquileo representativo, pero se incluye también el copolímero de polioxietileno-polioxipropileno, en el que el óxido de etileno y el óxido de propileno se copolimerizan. Por ejemplo, el polioxietileno tiene un promedio de 3 a 50, preferentemente de 7 a 20, en particular de 10 a 14, unidades de óxido de etileno por molécula, dependiendo del número de átomos de carbono de la cadena alquilo procedente del alcohol alifático. En la presente invención, son particularmente preferentes el lauril éter de polioxietileno, el cetil éter de polioxietileno, el estearil éter de polioxietileno o el oleil éter de polioxietileno, teniendo todos ellos un promedio de 7 a 20 unidades de óxido de etileno por molécula. El alquil éter de polioxialquileo empleado en la presente invención puede obtenerse por copolimerización de óxido de etileno y un alcohol alifático natural o sintético de 12 a 18 átomos de carbono y con una pureza del 50 al 98%.

La composición fungicida de la presente invención contiene del 1 al 80% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso de etaboxam, del 10 al 50% por ciento de adyuvante, del 10 al 89% en peso de un vehículo o aditivo sólido o líquido y del 0 al 20% en peso, preferentemente del 0,1 al 10% en peso de agentes tensioactivos. En caso de que la composición contenga menos del 1% en peso de etaboxam, resulta difícil controlar el coeficiente de dilución. Por el contrario, en caso de que la composición contenga más del 80% en peso de etaboxam, resulta difícil mantener las propiedades físicas de las formulaciones.

En la composición de la presente invención, la presencia del alquil éter de polioxialquileno reduce la cantidad de etaboxam que necesita ser aplicado para obtener un nivel determinado de actividad hasta un punto significativo. En la práctica, la concentración de etaboxam presente en una pulverización para controlar el mildiú veloso es de aproximadamente 250 mg/l. Pero, en caso de que contenga de 100 a 2.000 mg/l de un alquil éter de polioxialquileno determinado en una formulación premezclada en un pack o mezclada en un depósito, incluso con la mitad de concentración o menos concentración de etaboxam, la eficacia es equivalente o superior a la de la formulación libre del alquil éter de polioxialquileno.

En la composición para la formulación en un solo pack se incluye un adyuvante a un 10 a un 50% en peso. Puede obtenerse un incremento de actividad no sólo en una formulación de un solo pack, sino también en una formulación mezclada en un depósito. Pero, la concentración de adyuvante no es fija en la formulación mezclada en un depósito, a diferencia de la formulación en un solo pack. Se sugiere que el aumento de la actividad debida a la adición del adyuvante resulta del incremento de la permeabilidad dentro de las plantas gracias a la mejor penetración foliar. Esto se puede deducir de las diferencias en la permeabilidad según la concentración del adyuvante.

En la presente invención, la proporción en peso de etaboxam con respecto al adyuvante oscila de 1:0,5 a 1:10, preferentemente de 1:1 a 1:5.

La composición fungicida según la presente invención es eficaz para impedir o curar enfermedades en plantas causadas por fitopatógenos como las siguientes: pudrición de raíz en gerbera (*Phytophthora cryptogea*), tizón tardío de la patata (*Phytophthora infestans*), mildiú del pimiento (*Phytophthora capsici*), tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*), "pata prieta" del tabaco (*Phytophthora nicotianae* var. *nicotianae*), pudrición del sésamo (*Phytophthora nicotianae* var. *parasitica*), pudrición de la fruta del manzano por phytophthora (*Phytophthora cactorum*), *Cucumis melo* L. var. *makuwa* MAKINO mildiú veloso (*Pseudoperonospora cubensis*), mildiú veloso del melón (*Pseudoperonospora cubensis*), mildiú veloso del pepino (*Pseudoperonospora cubensis*), mildiú veloso de la col (*Peronospora parasitica*), mildiú veloso de la lechuga (*Bremia lactucae*), mildiú veloso del rosál (*Peronospora sparsa*), mildiú veloso de la uva (*Plasmopara viticola*), mildiú veloso del lúpulo (*Pseudoperonospora humuli*) y tizón Pythium del césped (*Phythium* spp.).

Si se desea, la composición fungicida de la presente invención puede contener vehículos, agentes tensioactivos o coformulantes de los normalmente utilizados en el campo de las formulaciones de pesticidas. Por ejemplo, la composición se procesa en formas no retocadas, por ejemplo como formulaciones en polvo humectable preparado por la mezcla homogénea del ingrediente activo y el expansor (por ejemplo, disolventes, vehículos sólidos y si fuera apropiado, agentes tensioactivos) y/o por trituración de la mezcla, como concentrado dispersable, concentrado emulsionable, gránulos dispersables en agua, concentrado en suspensión, fluido aceitoso, etc., y se aplica por pulverización sobre el follaje y el tallo de las plantas. La frecuencia y la velocidad de aplicación varían según las propiedades biológicas de los patógenos y las condiciones meteorológicas. Los vehículos y aditivos adecuados pueden ser sólidos o líquidos, tales como los habitualmente utilizados en la formulación de pesticidas, por ejemplo, materiales inorgánicos naturales o sintéticos, disolventes, agentes dispersantes, agentes humectantes, diluyentes y similares. El disolvente que se puede emplear es un disolvente polar tal como N-metil-2-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo o dimetilformamida. El disolvente auxiliar es un alcohol de cadena larga tal como N-octil-2-pirrolidona, un naftaleno sustituido, xileno, un benceno sustituido, decil alcohol, dodecil alcohol, etc., y ésters de cadena larga. El vehículo sólido que se puede emplear es un mineral natural micronizado, tal como talco, caolín, carbonato de calcio, diatomita o pirofilita. Además, para mejorar las propiedades físicas de la formulación, en particular la humectabilidad, se puede emplear un compuesto iónico soluble en agua tal como un sulfato de sodio anhidro o un compuesto sintético poroso hidrofílico.

El adyuvante puede estar adsorbido sobre un adsorbente, tal como una sílice sintética altamente dispersable o sobre un polímero adsorbente altamente dispersable, etc. (por ejemplo carbón blanco, silicato de calcio sintético) en una cantidad tal que no tenga efectos nocivos en la estabilidad de almacenamiento, en particular, en una proporción en peso entre el adyuvante y el adsorbente que oscila entre 2:1 y 1:1. Pueden emplearse agentes tensioactivos con diversas propiedades, dependiendo del tipo de formulación del etaboxam, siendo apropiado un agente tensioactivo no iónico o aniónico con una buena humectabilidad y dispersabilidad. Tal como se utiliza aquí, los agentes tensioactivos incluyen mezclas de los mismos. Un agente humectante a utilizar en la presente invención incluye un agente humectante aniónico tal como sulfato de lauril sodio, sulfonato de alquilfenil éter de polioxialquileno, sulfosuccinato de dialquilo, sulfonato de dialquilnaftaleno, sulfato de alquil éter de polioxialquileno, etc., un agente humectante no iónico del tipo acetileno y complejos con urea del agente tensioactivo no iónico. Son preferentes el sulfato de lauril sodio, el sulfonato de alquilfenil éter de polioxialquileno, el sulfato de alquil éter de polioxialquileno o el complejo con urea del agente tensioactivo no iónico, etc.

En las formulaciones en polvo, el agente dispersante incluye un agente dispersante aniónico, tal como sulfonato de lignina, sulfonato de naftaleno, sulfato de laurilo, sulfonato de laurilo, sulfato de alquilaril éter de polioxialquileno, sulfato de alquil éter de polioxialquileno, etc., y un agente dispersante no iónico tal como un alquilaril éter de polioxialquileno, un alquil éter de polioxialquileno, etc. Sin embargo, en caso de utilizar el cetil éter de polioxietileno o el estearil éter de polioxietileno con un promedio de 10 o más unidades de óxido de etileno por molécula como adyuvante, puede no incluirse un agente dispersante adicional, ya que el adyuvante puede funcionar también como agente dispersante. En las formulaciones líquidas, se puede utilizar un agente dispersante tal como un agente dispersante no iónico de alta dispersabilidad, por ejemplo alquilaril éter de polioxialquileno, preferentemente tristirilfenol éter de polioxialquileno o un alquil éter de polioxialquileno, etc. En muchos casos, este agente dispersante sirve también como

ES 2 296 748 T3

agente humectante. Los agentes humectantes y dispersantes no se limitan a aquellos mencionados anteriormente y pueden seleccionarse de entre todos los agentes tensioactivos no iónicos o aniónicos adecuados.

La composición fungicida de la presente invención puede fabricarse en formulaciones premezcladas en un pack, mezclando el etaboxam y el adyuvante con un vehículo o con un agente tensioactivo, o en formulaciones mezcladas en un depósito. En estos casos, las concentraciones de etaboxam y adyuvante se ajustan respectivamente a 30 a 300 mg/l y de 100 a 2.000 mg/l.

La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender además uno o más agentes adicionales para impedir o curar enfermedades de las plantas, entre los cuales se incluyen, sin limitarse a, azoxistrobina, oxiclo-
ruro de cobre, cimoxanil, dimetomorfo, famoxadona, fluazinam, metalaxil, oxadixil, clorotalonilo, ditianona, folfet, mancozeb, propineb, etc.

En la presente invención, el polvo humectable se puede preparar mediante el procedimiento siguiente: se mezcla el etaboxam con coformulantes distintos del adyuvante y del absorbente y se tritura la mezcla utilizando un molino de molienda adecuado. El adyuvante es adsorbido previamente en un adsorbente tal como carbón blanco, etc., y es triturado en un mezclador Warning. Luego, las dos partes trituradas se mezclan homogéneamente para obtener la composición fungicida. Por otro lado, se puede preparar el concentrado dispersable mediante el procedimiento siguiente: el ingrediente activo, el adyuvante y otros coformulantes, se disuelven utilizando un mezclador adecuado para obtener una combinación homogénea.

Mejor manera de llevar a cabo la invención

A continuación se explica de forma más detallada la presente invención con referencia a los ejemplos siguientes. Sin embargo, estos ejemplos son simplemente ilustrativos y no pretenden o no deben pretender limitar la presente invención.

Se prepararon formulaciones con composiciones tales como las que se exponen en las tablas siguientes. Salvo indicado de forma específica, *n* representa el promedio de unidades de óxido de etileno por molécula. En las tablas, KONION y Brij son productos de Korea Polyol (Corea) y UniQema (Reino Unido) y Koremul y HY de Han Nong Chemicals (Corea) respectivamente.

Ejemplos 1 a 5

Preparación de polvo humectable

El alquil éter de polioxietileno se adsorbió previamente en carbón blanco y se trituró con un mezclador Warning. El etaboxam se mezcló homogéneamente con otros coformulantes utilizando una bolsa de vinilo y luego se molió la mezcla en un molino. Entonces se mezclaron homogéneamente las dos partes trituradas para obtener el polvo humectable (Tabla 1).

TABLA 1

Unidad: % en peso

Ejemplo	1	2	3	4	5
Etaboxam	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Lauril éter de polioxietileno (n=10) (KONION LA-10)	40	-	-	-	-
Lauril éter de polioxietileno (n=20) (KONION LA-20)	-	40	-	-	-
Cetil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 56)	-	-	40	-	-
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	-	-	-	40	-
Cetil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 58)	-	-	-	-	40
Sulfato de sodio anhidro	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Sulfato de lauril sodio	2	2	2	2	2
Sulfonato de lignina sodio	3	3	3	3	3
Carbón blanco (Zeosil 39)	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0

ES 2 296 748 T3

Ejemplos 6 a 10

Preparación de polvo humectable

- 5 Se preparó polvo humectable que contenía la composición expuesta en la Tabla 2, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que el de los Ejemplos 1 a 5.

TABLA 2

Unidad: % en peso

Ejemplo	6	7	8	9	10
Etaboxam	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Oleil éter de polioxietileno (n=15) (KONION OA-15)	40	-	-	-	-
Oleil éter de polioxietileno (n=20) (Koremul OE-20)	-	40	-	-	-
Estearil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 76)	-	-	40	-	-
Estearil éter (n=14) (Koremul SE-14)	-	-	-	40	-
Estearil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 78)	-	-	-	-	40
Sulfato de sodio anhidro	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Sulfato de lauril sodio	2	2	2	2	2
Sulfonato de lignina sodio	3	3	3	3	3
Carbón blanco (Zeosil 39)	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0

Ejemplos 11 a 13

Preparación de polvo humectable

Se preparó un polvo humectable con la composición expuesta en la Tabla 3, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que los Ejemplos 1 a 5.

TABLA 3

Unidad: % en peso

Ejemplo	11	12	13
Etaboxam	12,5	12,5	12,5
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	12,5	25,0	37,5
Sulfato de sodio anhidro	15,5	15,5	15,5
Sulfato de lauril sodio	2	2	2
Sulfonato de lignina sodio	3	3	3
Carbón blanco (Zeosil 39)	27	27	27
Caolín	27,5	15	2,5

Ejemplos 14 a 16

Preparación de un concentrado dispersable

Se disolvió previamente el etaboxam en *N*-metil-2-pirrolidona, a la cual se habían añadido otros coformulantes y el adyuvante, y se disolvieron para obtener el concentrado dispersable (Tabla 4).

ES 2 296 748 T3

TABLA 4

Unidad: % en peso

Ejemplo	14	15	16
Etaboxam	12,5	12,5	12,5
Lauril éter de polioxietileno (n=7) (KONION LA-7)	25	-	-
Lauril éter de polioxietileno (n=10) (KONION LA-10)	-	25	-
Lauril éter de polioxietileno (n=20) (KONION LA-20)	-	-	25
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)	5	5	5
N-metil-2-pirrolidona	57,5	57,5	57,5

Ejemplos 17 a 20

Preparación de un concentrado dispersable

Se preparó el concentrado dispersable con la composición expuesta en la Tabla 5, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que en los Ejemplos 14 a 16.

TABLA 5

Unidad: % en peso

Ejemplo	17	18	19	20
Etaboxam	12,5	12,5	12,5	12,5
Cetil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul CE-7)	25	-	-	-
Cetil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 56)	-	25	-	-
Cetil éter de polioxietileno (n=15) (Koremul CE-12)	-	-	25	-
Cetil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 58)	-	-	-	25
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)				
N-metil-2-pirrolidona				

Ejemplos 21 a 24

Preparación de un concentrado dispersable

Se preparó el concentrado dispersable con la composición expuesta la Tabla 6, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que en los Ejemplos 14 a 16.

TABLA 6

Unidad: % en peso

Ejemplo	21	22	23	24
Etaboxam	12,5	12,5	12,5	12,5
Oleil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul OE-7)	25	-	-	-
Oleil éter de polioxietileno (n=10) (Koremul OE-10)	-	25	-	-
Oleil éter de polioxietileno (n=15) (KONION OA-15)	-	-	25	-
Oleil éter de polioxietileno (n=20) (Koremul OE-20)	-	-	-	25
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)	5	5	5	5
N-metil-2-pirrolidona	57,5	57,5	57,5	57,5

ES 2 296 748 T3

Ejemplos 25 a 28

Preparación de un concentrado dispersable

- 5 Se preparó el concentrado dispersable con la composición expuesta en la Tabla 7, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que en los Ejemplos 14 a 16.

TABLA 7

Unidad: % en peso

Ejemplo	21	22	23	24
Etaboxam	12,5	12,5	12,5	12,5
Estearil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul SE-7)	25	-	-	-
Estearil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 76)	-	25	-	-
Estearil éter de polioxietileno (n=14) (Koremul SE-14)	-	-	25	-
Estearil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 78)	-	-	-	25
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)	5	5	5	5
N-metil-2-pirrolidona	57,5	57,5	57,5	57,5

Ejemplos 29 a 31

Preparación de un concentrado dispersable

- 35 Se preparó el concentrado dispersable con la composición expuesta en la Tabla 8, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que en los Ejemplos 14 a 16.

TABLA 8

Unidad: % en peso

Ejemplo	29	30	31
Etaboxam	8,5	8,5	8,5
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	17,0	25,5	34,0
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)	10	10	10
N-metil-2-pirrolidona	64,5	56,0	47,5

Ejemplos 32 a 36

Preparación de polvo humectable

- 60 Se preparó un polvo humectable con la composición expuesta en la Tabla 9, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que los Ejemplos 1 a 5.

ES 2 296 748 T3

TABLA 9

Unidad: % en peso

Ejemplo	32	33	34	35	36
Etaboxam	7	7	7	7	7
Azoxistrobina ¹⁾	5	-	-	-	-
Oxicloruro de cobre ²⁾	-	30	-	-	-
Cimoxanil ³⁾	-	-	6	-	-
Dimetomorfo ⁴⁾	-	-	-	15	-
Famoxadona ⁵⁾	-	-	-	-	9
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	40	30	40	40	40
Sulfato de lauril sodio	2	2	2	2	2
Carbón blanco (Zeosil 39)	26,7	20	26,7	26,7	26,7
Sulfato de sodio anhidro	19,3	11	18,3	9,3	15,3

¹⁾Metil (E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxi acrilato

²⁾Trihidróxido de cloruro de dicobre

³⁾1-(2-ciano-2-metoxiiminoacetil)-3-etilurea

⁴⁾(E,Z)-4-[3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acrilolil]morfolina

⁵⁾3-anilino-5-metil-5-(4-fenoxifenil)-1,3-oxazolidin-2,5-diona

Ejemplos 37 a 39

Preparación de polvo humectable

Se preparó un polvo humectable con la composición expuesta en la Tabla 10, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que los Ejemplos 1 a 5.

TABLA 10

Unidad: % en peso

Ejemplo	37	38	39
Etaboxam	7	7	7
Fluazinam ¹⁾	12,5	-	-
Metalaxil ²⁾	-	12,5	-
Oxadixil ³⁾	-	-	16
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	40	40	40
Sulfato de lauril sodio	2	2	2
Carbón blanco (Zeosil 39)	26,7	26,7	26,7
Sulfato de sodio anhidro	11,8	11,8	8,3

¹⁾3-cloro-N-[3-cloro-5-trifluorometil-2-piridil]-α,α,α-trifluor-2,6-dinitro-p-toluidina

²⁾Metil N-(metoxiacetil)-N-(2,6-xilil)-DL-alaninato

³⁾2-metoxi-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-il)aceto-2',6'-xilidida

ES 2 296 748 T3

Ejemplos 40 a 44

Preparación de polvo humectable

- 5 Se preparó un polvo humectable con la composición expuesta en la Tabla 11, básicamente de acuerdo con el mismo procedimiento que los Ejemplos 1 a 5.

TABLA 11

Unidad: % en peso

Ejemplo	40	41	42	43	44
15 Etaboxam	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Clorotalonil ¹⁾	60	-	-	-	-
20 Ditianona ²⁾	-	30	-	-	-
Folfet ³⁾	-	-	20	-	-
Mancozeb ⁴⁾	-	-	-	50	-
Propineb ⁵⁾	-	-	-	-	50
25 Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	15	30	30	15	15
Sulfato de lauril sodio	2	2	2	2	2
30 Carbón blanco (Zeosil 39)	10	20	10	10	10
Sulfato de sodio anhidro	9,5	14,5	24,5	19,5	19,5

¹⁾Tetracloroisofalónitrilo

²⁾5,10-dihidro-5,10-dioxonafto[2,3-b]-1,4-ditiin-2,3-dicarbonitrilo

³⁾N-(triclorometiltio)ftalimida

⁴⁾Complejo de sal de zinc y etilen bis(ditiocarbamato) de manganeso (polimerizado)

⁵⁾Propilen bis(ditiocarbamato) de zinc polimerizado.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Preparación de polvo humectable

Se introdujeron el etaboxam, los coformulantes y los expansores en una bolsa de vinilo y se mezclaron homogéneamente. Luego se trituró la mezcla para obtener el polvo humectable (Tabla 12).

TABLA 12

Unidad: % en peso

Ejemplo Comparativo	1	2
15 Etaboxam	12,5	25,0
30 Sulfato de sodio anhidro	15,5	15,5
Sulfato de lauril sodio	2	2
Sulfonato de lignina sodio	3	3
65 Carbón blanco (Zeosil 39)	27	27
Caolín	40	27,5

ES 2 296 748 T3

Ejemplos Comparativos 3 a 5

Preparación de un concentrado dispersable

- 5 Se disolvió previamente el etaboxam en *N*-metil-2-pirrolidona y se añadieron al mismo otros coformulantes y el adyuvante y se disolvieron para obtener el concentrado dispersable (Tabla 13).

TABLA 13

Unidad: % en peso

Ejemplo Comparativo	3	4	5
Etaboxam	12,5	8,5	8,5
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	-	-	8,5
Tristirilfenil éter de polioxietileno (HY-310F)	5	10	10
Polioxietilen (n=20) sorbitan monolaurato (Tween 20)	25	-	-
<i>N</i> -metil-2-pirrolidona	57,5	81,5	73,0

Evaluación de la actividad biológica

- 30 La mejora de la eficacia por la presencia del alquil éter de polioxialquilenos puede verse reforzada por el aumento de la eficacia de la composición fungicida que contiene un alquil éter de polioxialquilenos particular, en comparación con la de la composición exenta de alquil éter de polioxialquilenos. Además, la mejora de la eficacia por la formulación combinada puede verse apoyada por el mantenimiento o el aumento de la eficacia de la formulación combinada que contiene además otros agentes para controlar enfermedades de las plantas, en comparación con la de la formulación
35 única que tiene una concentración relativamente más alta de etaboxam.

Experimento 1

- 40 Actividad de las formulaciones premezcladas en un pack que contienen etaboxam y alquil éter de polioxialquilenos

1) Actividad sobre el tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*)

A) Actividad preventiva

- 45 Se sembraron semillas de tomate en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se prepararon líquidos para la pulverización con concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingredientes activos, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos sobre las hojas y tallos del tomate a 5 ml por tiesto por medio de un atomizador y se secaron
50 en un invernadero durante 24 horas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas mediante un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 3 a 4 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 14 y 15 siguientes.

TABLA 14

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	10	6	2	0	0
Ejemplo 2	10	7	2	0	0
Ejemplo 3	1	1	0	0	0
Ejemplo 4	0	0	0	0	0
Ejemplo 5	1	1	0	0	0
Ejemplo 6	5	5	1	0	0
Ejemplo 7	5	3	1	0	0
Ejemplo 8	2	2	1	0	0
Ejemplo 9	1	2	0	0	0
Ejemplo 10	2	2	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	20	13	5	0	0
Ejemplo Comparativo 2	21	11	5	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	15	5	3	0	0
No tratado	95				

¹⁾ Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 15

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	10	4	2	0	0
Ejemplo 15	9	3	3	0	0
Ejemplo 16	8	4	3	0	0
Ejemplo 17	2	1	0	0	0
Ejemplo 18	2	1	0	0	0
Ejemplo 19	1	1	0	0	0
Ejemplo 20	1	1	0	0	0
Ejemplo 21	7	3	1	0	0
Ejemplo 22	7	2	2	0	0
Ejemplo 23	6	3	2	0	0
Ejemplo 24	4	3	2	0	0
Ejemplo 25	2	2	0	0	0
Ejemplo 26	1	2	1	0	0
Ejemplo 27	1	1	0	0	0
Ejemplo 28	1	1	0	0	0
Ejemplo Comparativo 3	12	6	3	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	15	5	3	0	0
No tratado	95				

¹⁾Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, las formulaciones que contenían alquil éter de polioxialquilenos mejoraron considerablemente su eficacia en comparación con las formulaciones exentas de alquil éter de polioxialquilenos. En especial, las formulaciones que contenían cetil éter de polioxietileno tenían un efecto destacable, es decir, una eficacia superior al Guardian (Misung Ltd.) aún a una concentración de etaboxam de la mitad o inferior.

B) Actividad curativa

Se sembraron semillas de tomate en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas mediante un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 24 horas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de tomate a razón de 5 ml por tiesto mediante un atomizador y luego se indujo la enfermedad a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 2 a 3 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 16 y 17 siguientes.

TABLA 16

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	17	9	5	0	0
Ejemplo 2	19	11	7	0	0
Ejemplo 3	4	2	1	0	0
Ejemplo 4	3	2	0	0	0
Ejemplo 5	3	1	0	0	0
Ejemplo 6	9	7	3	0	0
Ejemplo 7	10	6	2	0	0
Ejemplo 8	4	3	1	0	0
Ejemplo 9	5	2	2	0	0
Ejemplo 10	5	2	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	40	17	13	1	0
Ejemplo Comparativo 2	37	15	12	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	35	15	10	1	0
No tratado	100				

Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 17

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	15	8	5	0	0
Ejemplo 15	12	7	5	0	0
Ejemplo 16	10	7	7	0	0
Ejemplo 17	2	1	1	0	0
Ejemplo 18	3	1	1	0	0
Ejemplo 19	1	0	0	0	0
Ejemplo 20	3	1	0	0	0
Ejemplo 21	7	6	3	0	0
Ejemplo 22	8	3	3	0	0
Ejemplo 23	7	3	2	0	0
Ejemplo 24	7	4	3	0	0
Ejemplo 25	3	1	0	0	0
Ejemplo 26	2	1	1	0	0
Ejemplo 27	2	0	0	0	0
Ejemplo 28	1	1	1	0	0
Ejemplo Comparativo 3	20	11	8	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	35	15	10	1	0
No tratado	100				

¹⁾ Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, la actividad curativa del tizón tardío del tomate mejoró notablemente en comparación con el ejemplo comparativo y con el polvo humectable Guardian en el que no se incluía alquil éter de polioxialquileo. Presentaba un modelo similar a la actividad preventiva del mismo. En consecuencia, se confirmó que la composición fungicida de la presente invención aumentaba la actividad tanto preventiva como curativa del tizón tardío del tomate.

2) Actividad sobre el tizón tardío de la papa (*Phytophthora infestans*)

A) Actividad preventiva

Se sembraron semillas artificiales de patata en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se prepararon líquidos para pulverización con concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de patata a razón de 5 ml por tiesto mediante un atomizador y se secaron en un invernadero durante 24 horas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas con un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 3 a 4

ES 2 296 748 T3

días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 18 y 19 siguientes.

TABLA 18

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	12	10	7	0	0
Ejemplo 2	13	10	7	0	0
Ejemplo 3	3	2	1	0	0
Ejemplo 4	3	1	0	0	0
Ejemplo 5	4	3	1	0	0
Ejemplo 6	9	7	5	0	0
Ejemplo 7	10	7	6	0	0
Ejemplo 8	4	3	1	0	0
Ejemplo 9	4	2	0	0	0
Ejemplo 10	3	3	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	25	20	10	0	0
Ejemplo Comparativo 2	23	21	10	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	20	13	8	0	0
No tratado	100				

¹⁾Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 19

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	10	8	7	0	0
Ejemplo 15	12	8	5	0	0
Ejemplo 16	10	7	4	0	0
Ejemplo 17	2	1	1	0	0
Ejemplo 18	3	1	1	0	0
Ejemplo 19	2	1	0	0	0
Ejemplo 20	3	1	0	0	0
Ejemplo 21	7	3	3	0	0
Ejemplo 22	8	4	2	0	0
Ejemplo 23	9	3	1	0	0
Ejemplo 24	7	7	3	0	0
Ejemplo 25	3	2	1	0	0
Ejemplo 26	2	1	0	0	0
Ejemplo 27	2	1	1	0	0
Ejemplo 28	2	2	2	0	0
Ejemplo Comparativo 3	17	14	10	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	20	13	8	0	0
No tratado	100				

¹⁾ Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, la actividad preventiva del tizón tardío de la papa era similar a la del tizón tardío del tomate.

B) Actividad curativa

Se sembraron semillas artificiales de patata en un suelo de base hortícola de tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas mediante un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 24 horas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de patata a razón de 5 ml por tiesto mediante un atomizador y luego se indujo la enfermedad a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 2 a 3 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 20 y 21 siguientes.

ES 2 296 748 T3

TABLA 20

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	16	11	6	0	0
Ejemplo 2	16	13	7	0	0
Ejemplo 3	5	2	1	0	0
Ejemplo 4	3	2	1	0	0
Ejemplo 5	3	3	1	0	0
Ejemplo 6	10	7	4	0	0
Ejemplo 7	14	9	2	0	0
Ejemplo 8	4	3	1	0	0
Ejemplo 9	3	3	2	0	0
Ejemplo 10	5	3	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	38	17	13	1	0
Ejemplo Comparativo 2	35	16	13	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	40	17	15	3	0
No tratado	100				

¹⁾Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 21

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	17	13	7	0	0
Ejemplo 15	15	12	5	0	0
Ejemplo 16	13	12	5	0	0
Ejemplo 17	4	3	0	0	0
Ejemplo 18	5	2	1	0	0
Ejemplo 19	3	1	0	0	0
Ejemplo 20	5	2	1	0	0
Ejemplo 21	11	8	5	0	0
Ejemplo 22	10	7	4	0	0
Ejemplo 23	9	7	5	0	0
Ejemplo 24	13	8	5	0	0
Ejemplo 25	5	4	2	0	0
Ejemplo 26	5	3	2	0	0
Ejemplo 27	4	3	1	0	0
Ejemplo 28	6	2	1	0	0
Ejemplo Comparativo 3	30	12	10	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	40	17	15	3	0
No tratado	100				

¹⁾ Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, la actividad curativa del tizón tardío de la papa también era similar a la del tizón tardío del tomate. En consecuencia, se confirmó que la composición fungicida de la presente invención aumentaba la actividad tanto preventiva como curativa del tizón tardío de la papa.

3) Actividad sobre el mildiú vellosa del pepino (*Pseudoperonospora cubensis*)

A) Actividad preventiva

Se sembraron semillas de pepino en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de pepino a razón de 5 ml por tiesto por medio de un atomizador y se secaron en un invernadero durante 24 horas. Se preparó *Pseudoperonospora cubensis* a una concentración de 5×10^4 zoosporangias/ml y se inoculó en las plantas con un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 3 a 4 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 22 y 23 siguientes.

ES 2 296 748 T3

TABLA 22

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	7	4	4	0	0
Ejemplo 2	6	6	3	0	0
Ejemplo 3	2	1	0	0	0
Ejemplo 4	1	1	0	0	0
Ejemplo 5	1	1	0	0	0
Ejemplo 6	5	5	2	0	0
Ejemplo 7	4	3	2	0	0
Ejemplo 8	2	2	1	0	0
Ejemplo 9	1	1	0	0	0
Ejemplo 10	2	1	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	16	10	7	0	0
Ejemplo Comparativo 2	15	10	7	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	13	8	6	0	0
No tratado	80				

¹⁾ Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 23

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	8	8	6	0	0
Ejemplo 15	10	7	6	0	0
Ejemplo 16	9	6	5	0	0
Ejemplo 17	3	2	0	0	0
Ejemplo 18	2	2	0	0	0
Ejemplo 19	2	1	0	0	0
Ejemplo 20	2	2	0	0	0
Ejemplo 21	8	7	4	0	0
Ejemplo 22	7	5	3	0	0
Ejemplo 23	7	5	1	0	0
Ejemplo 24	9	6	3	0	0
Ejemplo 25	4	3	1	0	0
Ejemplo 26	2	2	1	0	0
Ejemplo 27	2	2	2	0	0
Ejemplo 28	3	3	0	0	0
Ejemplo Comparativo 3	14	10	8	0	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	13	6	6	0	0
No tratado	80				

¹⁾Polvo humectable con un 25% de etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, en el grupo no tratado, el coeficiente de incidencia del mildiú veloso del pepino era ligeramente más bajo que el de los tizones tardíos del tomate y de la papa debido a sus características, pero la actividad preventiva del mildiú veloso del pepino era similar a la de los tizones tardíos del tomate y de la papa.

B) Actividad curativa

Se sembraron semillas de pepino en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se preparó *Pseudoperonospora cubensis* a una concentración de 5×10^4 zoosporangios/ml y se inoculó en las plantas con un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 24 horas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, a partir del polvo humectable y del concentrado dispersable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de pepino a razón de 5 ml por tiesto por medio de un atomizador y luego se indujo la enfermedad a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 2 a 3 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en las Tablas 24 y 25 siguientes.

TABLA 24

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 1	13	10	5	0	0
Ejemplo 2	12	8	5	0	0
Ejemplo 3	5	2	1	0	0
Ejemplo 4	2	1	1	0	0
Ejemplo 5	4	2	0	0	0
Ejemplo 6	8	7	5	0	0
Ejemplo 7	10	7	6	0	0
Ejemplo 8	4	2	0	0	0
Ejemplo 9	5	2	0	0	0
Ejemplo 10	4	1	1	0	0
Ejemplo Comparativo 1	30	14	11	2	0
Ejemplo Comparativo 2	31	16	11	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	30	15	10	2	0
No tratado	80				

¹⁾ Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

TABLA 25

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de ingrediente activo (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Ejemplo 14	16	13	6	0	0
Ejemplo 15	13	10	8	0	0
Ejemplo 16	11	11	5	0	0
Ejemplo 17	5	3	1	0	0
Ejemplo 18	3	3	1	0	0
Ejemplo 19	4	2	1	0	0
Ejemplo 20	4	3	0	0	0
Ejemplo 21	9	7	4	0	0
Ejemplo 22	8	8	4	0	0
Ejemplo 23	8	6	5	0	0
Ejemplo 24	9	7	5	0	0
Ejemplo 25	6	3	4	0	0
Ejemplo 26	3	2	0	0	0
Ejemplo 27	4	2	0	0	0
Ejemplo 28	5	2	1	0	0
Ejemplo Comparativo 3	21	12	7	1	0
Polvo Humectable Guardian ¹⁾	30	15	10	2	0
No tratado	100				

¹⁾ Polvo humectable al 25% en etaboxam comercializado por Misung Ltd.

Tal como se muestra en las tablas anteriores, la actividad curativa del mildiú vellosa del pepino también era similar a la de los tizones tardíos del tomate y de la papa. En consecuencia, se confirmó que la composición fungicida de la presente invención aumentaba la actividad tanto preventiva como curativa del mildiú vellosa del pepino.

Experimento 2

Actividad de las formulaciones que contienen alquil éter de polioxialquileño mezcladas en un depósito

1) Actividad sobre el tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*)

A) Actividad preventiva

Se sembraron semillas de tomate en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, y que contenían 320 mg/l de alquil éteres de polioxialquileño, a partir del polvo humectable del Ejemplo Comparativo 1, y alquil éteres de polioxialquileño de la Tabla 26 siguiente. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de tomate a razón de 5 ml por tiesto por medio de un atomizador y se secaron en un invernadero durante 24 horas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas con un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las

ES 2 296 748 T3

plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 3 a 4 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en la Tabla 26 siguiente.

TABLA 26

Porcentaje de zona infectada (%)

Alquil éter de polioxietileno (320 mg/l) en un líquido para aspersión	Ingrediente activo Concentración (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Lauril éter de polioxietileno (n=7) (KONION LA-7)	12	8	3	0	0
Lauril éter de polioxietileno (n=10) (KONION LA-10)	12	6	2	0	0
Lauril éter de polioxietileno (n=20) (KONION LA-20)	9	7	2	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul CE-7)	5	2	2	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 56)	2	2	1	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	2	0	0	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 58)	1	1	0	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul OE-7)	6	3	2	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=10) (Koremul OE-10)	6	5	1	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=15) (KONION OA-15)	3	3	0	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=20) (Koremul OE-20)	4	1	0	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul SE-7)	7	6	1	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 76)	2	1	1	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=14) (Koremul SE-14)	1	0	0	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 78)	2	1	0	0	0
Sin alquil éter de polioxietileno	22	14	5	0	0

Tal como se muestra en la tabla anterior, se confirmó que la formulación que contiene alquil éter de polioxialquileo mezclada en un depósito mejoraba la actividad preventiva del tizón tardío del tomate de la misma forma que la formulación premezclada en un pack.

B) Actividad curativa

Se sembraron semillas de tomate en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas mediante un atomizador. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 24 horas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/l como ingrediente activo, y que contenían 320 mg/l de alquil éteres de polioxialquileo, a partir del polvo humectable del Ejemplo Comparativo 1, y alquil éteres de polioxialquileo de la Tabla 27 siguiente. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de tomate a razón de 5 ml por tiesto por medio de un atomizador y luego se indujo la enfermedad a 20°C bajo una humedad relativa del 100% durante 2 a 3 días. Cuando el coeficiente de incidencia de la enfermedad en el grupo no tratado alcanzó el 80% o más, se midió el coeficiente de incidencia de la enfermedad en cada grupo. Se muestran los resultados en la Tabla 27 siguiente.

TABLA 27

Porcentaje de zona infectada (%)

Alquil éter de polioxietileno (320 mg/l) en un líquido para aspersión	Ingrediente activo Concentración (mg/l)				
	1	5	10	50	100
Lauril éter de polioxietileno (n=7) (KONION LA-7)	16	12	5	0	0
Lauril éter de polioxietileno (n=10) (KONION LA-10)	15	6	3	0	0
Lauril éter de polioxietileno (n=20) (KONION LA-20)	13	5	3	1	0
Cetil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul CE-7)	5	4	1	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 56)	3	2	0	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=12) (Koremul CE-12)	2	1	0	0	0
Cetil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 58)	2	1	1	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul OE-7)	9	8	4	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=10) (Koremul OE-10)	6	7	4	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=15) (KONION OE-15)	5	3	2	0	0
Oleil éter de polioxietileno (n=20) (Koremul OE-20)	5	4	1	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=7) (Koremul SE-7)	6	5	3	1	0
Estearil éter de polioxietileno (n=10) (Brij 76)	2	1	0	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=14) (Koremul SE-14)	3	1	0	0	0
Estearil éter de polioxietileno (n=20) (Brij 78)	2	1	1	0	0
Sin alquil éter de polioxietileno	43	20	13	3	0

Tal como se muestra en la tabla anterior, se confirmó que la formulación que contiene alquil éter de polioxialquilenos mezclada en un depósito mejoraba la actividad curativa del tizón tardío del tomate de la misma forma que la formulación premezclada en un pack. En consecuencia, se confirmó que la composición fungicida de la presente invención mejoraba la eficacia no sólo en la formulación premezclada en un pack sino también en la formulación mezclada en un depósito.

Experimento 3

Actividad de la composición fungicida conteniendo agentes adicionales distintos del etaboxam para controlar las enfermedades de las plantas

1) Actividad residual sobre el tizón tardío del tomate (*Phytophthora infestans*)

Se sembraron semillas de tomate en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 4 semanas. Se prepararon líquidos para pulverización a concentraciones respectivas de 100 y 200 mg/l de producto, a partir del polvo humectable. Se pulverizaron los líquidos para aspersión sobre las hojas y tallos de tomate a razón de 5 ml por tiesto con un atomizador y se secaron en un invernadero durante 24 horas. Se preparó *Phytophthora infestans* a una concentración de 1×10^4 zoosporas/ml y se inoculó en las plantas mediante un atomizador, a 1, 5 y 10 días respectivamente después de pulverizar los líquidos. Con el fin de inducir la enfermedad, se colocaron las plantas inoculadas a 20°C bajo una humedad relativa del 100%. El coeficiente de incidencia de la enfermedad se midió a los 3 a 4 días después de la inoculación final. Se muestran los resultados en la Tabla 28 siguiente.

TABLA 28

Porcentaje de zona infectada (%)

Formulación	Concentración de la aspersión (mg/l; como producto)	Día de inoculación después de haber pulverizado el líquido		
		1 día	5 días	10 días
Ejemplo 32	100	8	10	26
Ejemplo 33		7	18	24
Ejemplo 34		8	13	28
Ejemplo 35		8	13	31
Ejemplo 36		5	10	13
Ejemplo 37		10	10	18
Ejemplo 38		5	13	16
Ejemplo 39		6	10	23
Ejemplo 40	200	5	8	46
Ejemplo 41		13	15	28
Ejemplo 42		6	11	19
Ejemplo 43		1	4	13
Ejemplo 44		7	7	20
Ejemplo 4	100	10	9	24
Guardian		7	15	34
No tratado	-	100		

Tal como se muestra en la tabla anterior, las formulaciones combinadas que contenían etaboxam y agentes adicionales eficaces contra el mildiú vellosa o de raíz de la cosecha mostraban una eficacia destacada o similar incluso con una cantidad inferior de etaboxam, en comparación con la formulación del Ejemplo 4 y del polvo humectable Guardian. En especial, la actividad residual aumentó notablemente en la formulación combinada de etaboxam y mancozeb que tuvo el efecto de impedir varias enfermedades de plantas. En consecuencia, se confirmó que las formulaciones combinadas que contenían etaboxam y otros agentes para controlar las enfermedades en plantas poseían una eficacia mejorada. En particular, la cantidad de etaboxam que era necesario aplicar pudo reducirse notablemente mediante la combinación de los agentes preventivos con etaboxam.

Experimento 4

Relación de la concentración de alquil éter de polioxialquileño con la penetración foliar del etaboxam

Con el fin de investigar la relación entre la concentración de alquil éter de polioxialquileño y la penetración foliar del etaboxam, se llevó a cabo un experimento de penetración foliar utilizando un etaboxam marcado con el radioisótopo [C^{14}].

Se sembraron semillas de pepino en un suelo de base hortícola en tiestos con un diámetro de 6 cm y se cultivaron bajo vidrio durante 3 semanas. Se diluyeron 10 mg de la formulación preparada en el Ejemplo comparativo en 10 ml de agua corriente. Se tomaron 20 μ l de la solución diluida y se añadió a la misma 1,0 μ Ci de etaboxam marcado con C^{14} (81,7 μ Ci/mg) para preparar la formulación diluida de etaboxam marcado con C^{14} . Se pulverizó la solución diluida sobre el follaje de pepino a una cantidad exacta de 10 μ l por medio de una microjeringuilla. Después de la pulverización, se colocaron los pepinos en un invernadero durante 24 horas.

ES 2 296 748 T3

Se cortaron las plantas a una distancia de 1 cm de la parte inferior del suelo y se introdujeron los trozos cortados en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se añadieron al mismo 50 ml de la solución mezclada de acetonitrilo y agua destilada (proporción en volumen = 1:4) y luego se tapó el matraz y se agitó durante 1 minuto. Se midió la radioactividad del etaboxam-C¹⁴ en la solución con un contador de escintilación de líquidos y se quemó el residuo con un oxidante de la muestra para recoger dióxido de carbono C¹⁴, el cual se analizó con el contador de escintilación de líquidos.

La penetración foliar del etaboxam se calcula restando la radioactividad en la solución de la radioactividad total, que es idéntica a la radioactividad en el residuo. Se muestran los resultados en la Tabla 29 siguiente.

TABLA 29

Formulación	Grado de penetración (%)
Ejemplo Comparativo 1	0
Ejemplo 11	0
Ejemplo 12	3
Ejemplo 13	9
Ejemplo Comparativo 4	0
Ejemplo Comparativo 5	8
Ejemplo 29	15
Ejemplo 30	24
Ejemplo 31	40

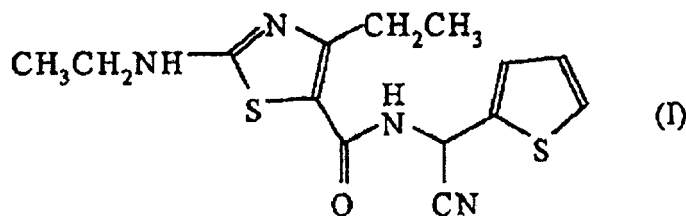
Como se puede observar a partir de lo anterior, el etaboxam apenas penetró en las plantas en ausencia de adyuvante y la penetración aumentó proporcionalmente al contenido de adyuvante. Además, se confirmó que el concentrado dispersable tenía una permeabilidad más alta que el polvo humectable. Esto sugiere que el incremento de eficacia tiene relación con el aumento de la penetración en presencia de alquil éter de polioxialquileño. Sin embargo, el incremento de la eficacia tiene una relación con, pero puede no ser proporcional a, el aumento de la penetración. Es decir, la eficacia puede cambiar dependiendo de los ambientes del interior o del exterior de las plantas, los factores fisiológicos de las plantas o las características de los patógenos.

Aplicación industrial

La composición fungicida de acuerdo con la presente invención no sólo incrementa la eficacia del etaboxam, sino que reduce también la cantidad necesaria de éste a aplicar, reduciendo así los costes de producción de los ingredientes activos y minimizando la cantidad aplicada al medioambiente y, así, contribuir a la conservación del ecosistema agrícola.

REIVINDICACIONES

1. Composición fungicida que comprende *N*-(α -ciano-2-tenil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida (etaboxam) de fórmula I:



y alquil éter de polioxialquileo, **caracterizada** porque la proporción en peso entre el etaboxam y el alquil éter de polioxialquileo es de 1:0,5 a 1:10.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho alquil éter de polioxialquileo se selecciona de entre el grupo consistente en lauril éter de polioxietileno, cetil éter de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno y oleil éter de polioxietileno, teniendo cada uno de los mismos un promedio de 7 a 20 unidades de óxido de etileno por molécula.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2 que comprende además uno o más vehículos o agentes tensioactivos.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende además uno o más compuestos adicionales para impedir o curar enfermedades de las plantas.

5. Método para mejorar la actividad fungicida del etaboxam que comprende la adición de un alquil éter de polioxialquileo seleccionado de entre el grupo consistente en lauril éter de polioxietileno, cetil éter de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno y oleil éter de polioxietileno, teniendo cada uno de los mismos un promedio de 7 a 20 unidades de óxido de etileno por molécula, con respecto al etaboxam.

6. Método para controlar los fitopatógenos indeseables que comprende la aplicación de una formulación preparada a partir de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y que contiene de 30 a 300 mg/l de etaboxam y de 100 a 2.000 mg/l de un alquil éter de polioxietileno para dirigirla a las plantas diana.