



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 087**

51 Int. Cl.:
A01N 47/02 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **98303562 .7**
86 Fecha de presentación : **07.05.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **0962138**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.1999**

54 Título: **Método plaguicida.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

73 Titular/es:
**BASF Agro B.V., Arnhem (NL), Wädenswil-Branch
8820 Wädenswil/Au, CH**

72 Inventor/es: **Lankford, William Timothy y
Parsons, Richard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 280 087 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método plaguicida.

5 La presente invención se refiere a un nuevo método plaguicida para el control de gorgojos, p.ej. *Otiorynchus sulcatus*.

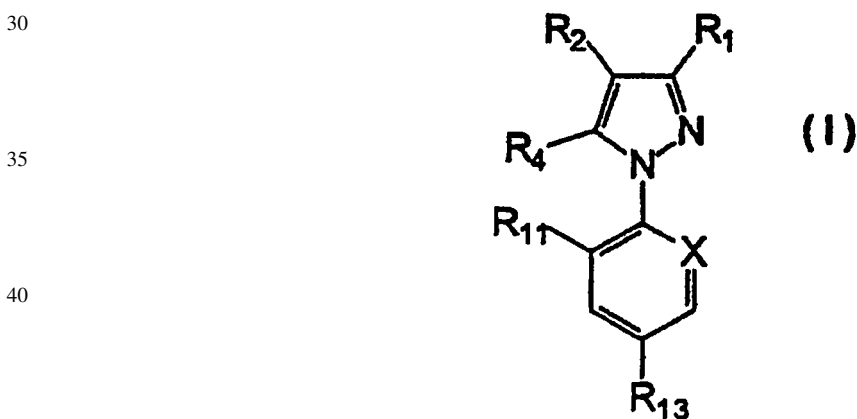
10 Actualmente se sabe que los gorgojos, como *Otiorynchus sulcatus* (también conocido como gorgojo de la vid) son plagas destructivas en agricultura y horticultura. Los insectos pueden habitar plantas de maceta que están disponibles en mercados hortícolas comerciales. Un problema a superar en el control de estos insectos en mercados hortícolas es detectar realmente la presencia de las larvas de los insectos. Aunque la detección de adultos se puede realizar fácilmente observando los daños producidos al comerse las hojas, el daño producido por las larvas es especialmente insidioso y difícil de detectar, debido a que las larvas dañan las plantas destruyendo las raíces. Por tanto, en el momento que se detecta el daño, la planta puede no tener una posibilidad razonable de recuperarse tras el tratamiento.

15 Un objetivo de la invención es el control de gorgojos, como *Otiorynchus sulcatus* y otros mencionados más adelante.

20 Otro objetivo de la invención es la prevención del daño por gorgojos, como *Otiorynchus sulcatus*, a plantas, p.ej. plantas ornamentales.

Estos objetos se consiguen total o parcialmente mediante la presente invención.

25 La presente invención proporciona un método para suministrar protección a largo plazo a una planta, p.ej. una planta ornamental, una planta de frutos blandos (p.ej. fresas o frambuesas) o un pino, frente a los gorgojos, comprendiendo dicho método incorporar en un medio de crecimiento en el cual se está cultivando o se va a cultivar la planta, una cantidad efectiva como insecticida, de un 1-aril-pirazol de fórmula (I):



en la que:

50 R₁ es CN o metilo o un átomo de halógeno;

R₂ es S(O)_nR₃ o 4,5-diciano-imidazol-2-il o halo-alquilo;

R₃ es alquilo o halo-alquilo;

55 R₄ se selecciona del grupo formado por hidrógeno, halógeno, -NR₅R₆, -C(O)OR₇, -S(O)_mR₇, alquilo, halo-alquilo, -OR₈, -N=C(R₉)(R₁₀) y -C(O)alquilo;

60 R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, alquilo, halo-alquilo, -C(O)alquilo, -C(O)OR₇, -S(O)_rCF₃; o R₅ y R₆ forman conjuntamente un radical alquilenos divalente que puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, preferiblemente seleccionados de oxígeno, nitrógeno y azufre;

R₇ se selecciona de alquilo y halo-alquilo;

65 R₈ se selecciona de alquilo, halo-alquilo e hidrógeno;

R₉ se selecciona de hidrógeno y alquilo;

ES 2 280 087 T3

R₁₀ se selecciona de fenilo y heteroarilo, cada uno de los cuales está sin sustituir o sustituido por uno o más de hidroxilo, halógeno, -O-alquilo, -S-alquilo, ciano o alquilo, o sus combinaciones;

X se selecciona de nitrógeno y -C-R₁₂;

R₁₁ y R₁₂ se seleccionan independientemente de halógeno, hidrógeno, CN y NO₂;

R₁₃ se selecciona de halógeno, halo-alquilo, halo-alcoxi, -S(O)_qCF₃ y -SF₅;

m, n, q, r se seleccionan independientemente de 0, 1 y 2;

con la condición de que, cuando R₁ sea metilo, R₃ es halo-alquilo, R₄ es NH₂, R₁₁ es Cl, R₁₃ es CF₃, y X es N, y con la condición de que, cuando R₂ sea 4,5-diciano-imidazol-2-ilo, R₄ es Cl, R₁₁ es Cl, R₁₃ es CF₃ y X es =C-Cl.

Los grupos alquilo y alcoxi y sus restos de fórmula (I) son preferiblemente grupos alquilo y alcoxi inferiores, es decir, grupos que tienen de uno a seis átomos de carbono. Asimismo, los grupos halo-alquilo y halo-alcoxi tienen preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono.

Los grupos halo-alquilo y halo-alcoxi pueden llevar uno o más átomos de halógeno; grupos preferidos de este tipo incluyen -CF₃ y -OCF₃. Se debería entender que el anillo formado por el radical alquiloeno divalente representado por R₅ y R₆ y que incluye el átomo de nitrógeno al que están unidos R₅ y R₆, es generalmente un anillo de 5, 6 o 7 miembros. Cuando R₁₀ es hetero-arilo, es preferiblemente piridilo, con la máxima preferencia 2-piridilo. Se entenderá que los 1-aril-pirazoles de fórmula (I) incluyen enantiómeros y/o sus diastereoisómeros, y sus mezclas.

Un grupo preferido de 1-aril-pirazoles para uso en la presente invención son aquellos de fórmula (I), con una o más de las siguientes características, en los que:

R₁ es CN;

R₄ es -NR₅R₆;

R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de átomo de hidrógeno, alquilo, halo-alquilo, C(O)alquilo, C(O)OR₇;

X es C-R₁₂; o

R₁₃ se selecciona de un átomo de halógeno, halo-alquilo, halo-alcoxi y -SF₅.

Otro grupo preferido de 1-aril-pirazoles de fórmula (I) para uso en la presente invención es aquél en el que:

R₁ es CN;

R₃ es un radical halo-alquilo;

R₄ es NH₂;

X es C-R₁₂;

R₁₁ y R₁₂ representan, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, y

R₁₃ es un radical halo-alquilo.

Un compuesto con la máxima preferencia es 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluoro-metil-fenil)-4-trifluoro-metil-sulfinil-3-ciano-pirazol, denominado en adelante compuesto (A).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar según procedimientos conocidos, por ejemplo según se describe en las publicaciones de patente internacional WO 87/3781, 93/6089 y 94/21606, así como en las solicitudes de patente europea 295117, 403300, 385809 o 679650, publicación de patente alemana 19511269 y patentes de Estados Unidos 5232940 y 5236938, u otros procedimientos según el conocimiento del experto en la técnica de la síntesis química, el cual se considera que incluye resúmenes químicos y la literatura a la que se hace referencia en los mismos. Las composiciones que comprenden los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar también según las enseñanzas de la misma técnica previa o publicaciones similares.

Los gorgojos pueden ser de la familia *Otiorynchus* o *Hylobius*, p.ej. *Otiorynchus sulcatus*, gorgojo *Otiorynchus ovatus* (de la fresa europea), *Otiorynchus singularis*, que ataca plantas de frutos blandos (p.ej. fresas y frambuesas), e *Hylobius abietis* (gorgojo del pino).

El término "medio de cultivo" se refiere a una sustancia en la que, por ejemplo, la planta o la semilla desde la que crece, puede germinar y desarrollarse, o a la que se pueden trasladar. Generalmente, el medio de cultivo comprende

ES 2 280 087 T3

5 compost, turba o tierra para macetas. Para facilitar la distribución uniforme del 1-aril-pirazol en el medio de cultivo, se puede aplicar a uno o más componentes, p.ej. tierra, perlita o gránulos que retengan agua del medio de cultivo, antes que ese componente se incorpore al medio de cultivo. El contenido del 1-aril-pirazol en el componente tratado se puede ajustar para proporcionar la concentración final deseada después de mezclar todos los componentes del medio de cultivo.

10 El 1-aril-pirazol se puede usar conjuntamente con otros ingredientes activos, por ejemplo fertilizante o regulador del crecimiento vegetal. También se pueden usar en el método de la invención composiciones que comprenden un fertilizante o regulador del crecimiento vegetal, un 1-aril-pirazol de fórmula general (I) y, opcionalmente, un vehículo y/o sustancia tensioactiva.

La cantidad del 1-aril-pirazol es de 0,01 g/m³ a 10 g/m³ de 1-aril-pirazol por volumen de medio de cultivo, preferiblemente de 0,2 g/m³ a 5 g/m³, más preferiblemente de 0,25 a 1 g/m³.

15 El método de la invención se aplica preferiblemente a plantas cultivadas en recipientes, por ejemplo, macetas, mallas u otro material flexible que contengan el medio de cultivo.

20 La incorporación de 1-aril-pirazol se realiza generalmente mediante medios adecuados conocidos para los expertos en la técnica. Generalmente, se prefiere aplicar el 1-aril-pirazol como composición sólida particulada o composición líquida, al medio de cultivo. Es más preferible aplicar el 1-aril-pirazol como composición sólida particulada, a fin de minimizar la cantidad efectiva y distribuir más uniformemente el ingrediente activo en el medio de cultivo.

25 En general, el método de la presente invención se usa de forma preventiva: es decir, la aplicación del 1-aril-pirazol se usa para evitar o reducir el ataque de los gorgojos, como *Otiorynchus sulcatus*, en una planta. Sin embargo, la invención se puede usar también de forma curativa, de forma que un medio de plantación infestado con gorgojos como *Otiorynchus sulcatus* u otros mencionados anteriormente, se puede tratar para destruir una mayoría sustancial de los insectos, una vez que la planta se ha visto afectada. Generalmente, en un tratamiento curativo, se prefiere aplicar el 1-aril-pirazol como composición líquida para penetrar el medio de plantación rápidamente.

30 El método de la invención se puede usar para proporcionar protección a largo plazo para plantas, incluyendo plantas ornamentales, de gorgojos como *Otiorynchus sulcatus*. Generalmente, el método de la invención proporciona protección de 0,1 años a 5 años, preferiblemente de 0,3 años a 3 años, con la máxima preferencia de 0,5 años a 2 años.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

35 Ejemplo 1

En una prueba de veinte repeticiones, el compuesto A se incorporó en compost, mezclando un gránulo al 2% p/p con el compost (Klasmann Substrat 2 (basado en turba)), usando una pequeña mezcladora mecánica. Se plantaron en macetas plantas de *Thuya plicata* Atrovirens en el compost y se dejaron crecer durante dos meses, y luego se añadieron al suelo aproximadamente 15 huevos de *Otiorynchus sulcatus* y se cubrieron con una pequeña capa de compost. Como comparación, algo de compost no se trató y otro compost se trató con clorpirifos estándar en forma del producto comercial suSCon Green®. Después de 27 días, el suelo se volvió a infestar con 15 huevos más. Las macetas se encerraron, de forma que las plantas se exponían a la luz y los escarabajos adultos que emergían no podían escapar.

45 De las veinte repeticiones de cada prueba, cinco se valoraron después de 6 meses y quince se valoraron después de 18 meses para los números de larvas y adultos. Después de 6 meses, se observaron los siguientes resultados:

50

Compuesto	Dosis g/m ³	Nº total de larvas	Número por maceta	% del testigo
Sin tratar	0	31	3,1	0
A	2,5	0	0	100
A	5	0	0	100
A	7,5	0	0	100
A	15	0	0	100
Clorpirifos	75	4	0,8	87

65

ES 2 280 087 T3

Los siguientes resultados se obtuvieron después de 18 meses:

Compuesto	Dosis g/m ³	Plantas muertas totales	% de supervivencia de plantas	Nº total de larvas	Número por maceta	% del testigo
Sin tratar	0	7	72	51	3,1	0
A	2,5	0	100	0	0	100
A	5	0	100	0	0	100
A	7,5	0	100	0	0	100
A	15	0	100	0	0	100
Clorpirifos	75	0	100	47	3,1	0

Ejemplo 2

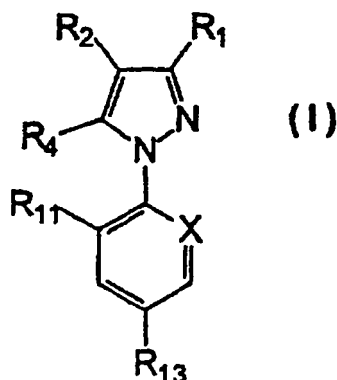
En pruebas de 20 repeticiones, se infestó un híbrido de *Fuchsia triphylla* cv. Koralle, con 15 huevos por maceta de gorgojo de la vid. El compuesto A se puso en suspensión en agua en forma de un gránulo dispersable en agua al 80% (Regent 800 WG) y se añadió a cada maceta en la proporción indicada por área superficial de la maceta, en varias diluciones. Después de 6 meses, los ensayos se valoraron. El compuesto A protegía las plantas sustancialmente mejor que el estándar comercial fonofos, en un tratamiento curativo.

Tratamientos de Remojo

Nº de tratamiento		Dosis mg m ⁻²	en litros	Nº total de larvas	Número por maceta	Testigo
1	Testigo sin tratar			44	2,2	
2	REGENT 800WG	1,25	5	25	1,25	43%
3	REGENT 800WG	1,25	10	30	1,5	32%
4	REGENT 800WG	1,25	20	12	0,6	73%
5	REGENT 800WG	2,5	5	10	0,5	77%
6	REGENT 800WG	2,5	10	18	0,9	59%
6	REGENT 800WG	2,5	20	10	0,5	77%
8	REGENT 800WG	5	5	8	0,4	82%
9	REGENT 800WG	5	10	11	0,55	75%
10	REGENT 800WG	5	20	15	0,75	66%
11	REGENT 800WG	10	10	5	0,25	89%
12	Cudgel ml (fonofos)	2,5	10	32	1,6	27%

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar a una planta protección a largo plazo frente al ataque de un gorgojo de la familia *Otiorynchus* o *Hylobius*, que comprende incorporar en un medio de cultivo, en una proporción de 0,01 g/m³ a 10 g/m³ por volumen del medio de cultivo en el que la planta se cultiva o se va a cultivar, un 1-aril-pirazol de fórmula (I):



10

15

20

25 en la que:

25

R₁ es CN o metilo, o un átomo de halógeno;

R₂ es S(O)_nR₃ o 4,5-diciano-imidazol-2-ilo o halo-alquilo;

30

R₃ es alquilo o halo-alquilo;

R₄ se selecciona del grupo formado por hidrógeno, halógeno, -NR₅R₆, -C(O)OR₇, -S(O)_mR₇, alquilo, halo-alquilo, -OR₈, -N=C(R₉)(R₁₀) y -C(O)-alquilo;

35

R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, alquilo, halo-alquilo, -C(O)alquilo, -C(O)OR₇, -S(O)_rCF₃; o R₅ y R₆ forman conjuntamente un radical alquilenos divalente que puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos, preferiblemente seleccionados de oxígeno, nitrógeno y azufre;

40

R₇ se selecciona de alquilo y halo-alquilo;

R₈ se selecciona de alquilo, halo-alquilo e hidrógeno;

R₉ se selecciona de hidrógeno y alquilo;

45

R₁₀ se selecciona de fenilo y heteroarilo, cada uno de los cuales está sin sustituir o sustituido por uno o más de hidroxilo, halógeno, -O-alquilo, -S-alquilo, ciano o alquilo, o sus combinaciones;

X se selecciona de nitrógeno y -C-R₁₂;

50

R₁₁ y R₁₂ se seleccionan independientemente de halógeno, hidrógeno, CN y NO₂;

R₁₃ se selecciona de halógeno, halo-alquilo, halo-alcoxi, -S(O)_qCF₃ y -SF₅;

55

m, n, q, r se seleccionan independientemente de 0, 1 y 2;

con la condición de que, cuando R₁ sea metilo, R₃ es halo-alquilo, R₄ es NH₂, R₁₁ es Cl, R₁₃ es CF₃, y X es N, y con la condición de que, cuando R₂ sea 4,5-diciano-imidazol-2-il, R₄ es Cl, R₁₁ es Cl, R₁₃ es CF₃ y X es =C-Cl.

60

2. Un método según la reivindicación 1, en el que el gorgojo es *Otiorynchus sulcatus*, *ovatus* o *singularis*, o *Hylobius abietis*.

3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que el 1-aril-pirazol se aplica a una concentración de 0,2 g/m³ a 5 g/m³ de ingrediente activo por volumen de medio de cultivo.

65

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio de cultivo comprende compost, turba o tierra para macetas.

ES 2 280 087 T3

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el 1-aril-pirazol se aplica al medio de cultivo en forma de composición sólida particulada.

6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el 1-aril-pirazol se aplica al medio de cultivo en forma de composición líquida.

7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el 1-aril-pirazol es 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluoro-metil-fenil)-4-trifluoro-metil-sulfinil-3-ciano-pirazol.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65