



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 923**

51 Int. Cl.:
A01N 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04798023 .0**

96 Fecha de presentación : **20.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1691608**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Combinaciones de principios activos con propiedades insecticidas y acaricidas.**

30 Prioridad: **04.12.2003 DE 103 56 551**
03.05.2004 DE 10 2004 021 566

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Funke, Christian;**
Fischer, Reiner;
Fischer, Rüdiger;
Hungenberg, Heike;
Andersch, Wolfram;
Thielert, Wolfgang y
Kraus, Anton

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 923 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

Combinaciones de principios activos con propiedades insecticidas y acaricidas

5 La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de principios activos que, por una parte, están constituidas por cetoenoles cíclicos conocidos y, por otra parte, por principios activos insecticidas conocidos y que son muy adecuadas para combatir parásitos animales tales como insectos y acáridos no deseados.

Ya se sabe que determinados cetoenoles cíclicos poseen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas. La eficacia de estas sustancias es buena, pero dejan que desear en algunos casos en cantidades de aplicación reducidas.

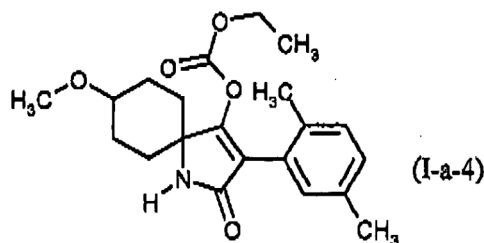
10 Se conocen con actividad herbicida, insecticida o acaricida los derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona bicíclicos no sustituidos (documentos EP-A 0 355 599 y EP-A 0415211) y los derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona monocíclicos sustituidos (documentos EP-A 0 377 893 y EP-A 0 442 077).

15 Además son conocidos los derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A 0 442 073) y los derivados de 1H-arilpirrolidin-diona (documentos EP-A 0 456 063, EP-A 0521 334, EP-A 0 596 298, EP-A 0 613 884, EP-A 0 613 885, WO 94/01997, WO 95/26954, WO 95/20572, EP-A 0 668 267, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 97743275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673, WO 01/23354, WO 01/74770). La eficacia de estas sustancias es buena, pero en algunos casos dejan que desear en cantidades de aplicación reducidas.

20 Se sabe, también, que las mezclas de diamidas de ácido ftálico y otros compuestos bioactivos presentan una actividad insecticida y/o acaricida (documento WO 02/087334). No obstante, la actividad de esta mezcla no es siempre óptima.

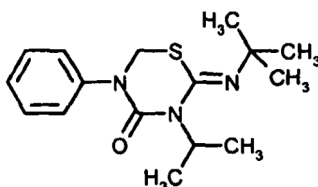
Además, ya se sabe que numerosos heterociclos, compuestos de organoestaño, benzoilureas y piretroides poseen propiedades insecticidas y acaricidas (véanse los documentos WO 93/22297, WO 93/10083, DE-A 26 41 343, EP-A 0 347 488, EP-A 210 487, US 3.364.177 y EP-A 234 045). De todas las maneras, la actividad de estas sustancias tampoco es siempre satisfactoria.

25 Se ha descubierto ahora que las mezclas de unos compuestos de la fórmula (I-a-4) (grupo 1)



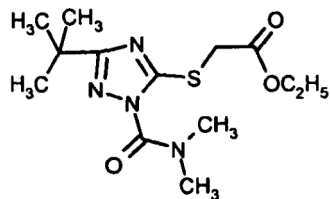
o un compuesto con actividad insecticida (grupo 2), preferentemente

(2-2) buprofezina (conocido del documento DE-A 28 24.126)



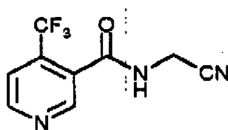
30 y/o

(2-3) triazamato (conocido del documento EP-A 213 718)



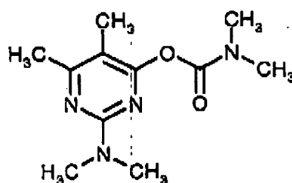
y/o

(2-6) flonicamida (conocido del documento EP-A 0 580 374)



5 y/o

(2-7) pirimicarb (conocido del documento GB 1181657)



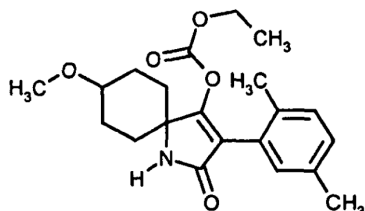
10

y al menos un principio activo del grupo de las amidas de ácido antranílico de la fórmula (II-1) tienen actividad sinérgica y poseen propiedades insecticidas y acaricidas muy buenas. Sorprendentemente, la actividad insecticida y/o acaricida de las combinaciones de principios activos según la invención es superior a la suma de las actividades de los principios activos por separado. Existe, por lo tanto, un efecto sinérgico real, no predecible y no sólo una adición de actividades.

15

Las combinaciones de principios activos según la invención contienen, además del principio activo de la fórmula (I-a-4) o uno de los principios activos del grupo 2 (compuestos (2-1) a (2-7)), al menos un principio activo de la fórmula (II-1).

Son preferentes las combinaciones de principios activos que contienen el compuestos de la fórmula (I-a-4)



(I-a-4)

y al menos un principio activo de la fórmula (II-1).

20

Son preferentes combinaciones de principios activos que contienen un compuesto seleccionado de entre los compuestos (2-1) a (2-7) del grupo 2 y al menos un principio activo de la fórmula (II-1).

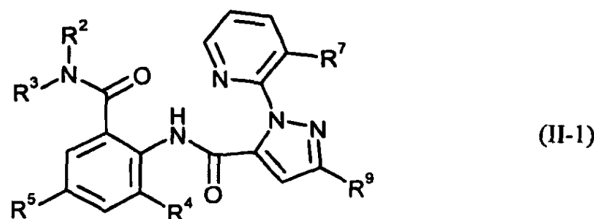
En el caso de las diamidas de ácido antranílico de la fórmula (II-1), se trata también de compuestos conocidos, que

son conocidos por las publicaciones siguientes o que están comprendidos en las mismas:

WO 01/70671, WO 03/015318, WO 03/015519, WO 03/016284, WO 03/016282, WO 03/016283, WO 03/024222, WO 03/062226. En particular, en el documento WO 03/024222, así como en el documento WO 03/015518, se describen amidas de ácido antranílico, sus N-óxidos o sales, composiciones y procedimientos para la aplicación de amidas de ácido antranílico.

5

Se hace referencia expresa por la presente a las fórmulas genéricas y las definiciones descritas en estas publicaciones, así como los compuestos individuales descritos en las mismas. Las diamidas de ácido antranílico se pueden resumir mediante la fórmula (II-1):



10 en la que

R^2 representa hidrógeno o alquilo (C_1-C_6),

R^3 representa aailo C_1-C_6 , que dado el caso está sustituido con R^6 ,

R^4 representa alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_2 , haloalcoxi C_1-C_2 o halógeno,

R^5 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_2 , haloalcoxi C_1-C_4 o halógeno,

15 R^6 representa $-C(=E^2)R^{19}$, $-LC(=E^2)R^{19}$, $-C(=E^2)LR^{19}$ o $-LC(=E^2)LR^{19}$, representando cada E^2 , independientemente entre sí, O, S, $N-R^{15}$, $N-OR^{15}$, $N-N(R^{15})_2$, y cada L, independientemente entre sí, O o NR^{18} ,

R^7 representa haloalquilo C_1-C_4 o halógeno,

R^9 representa haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_2 , haloalquilo $S(O)C_1-C_2$ o halógeno,

20 R^{15} representa, en cada caso, independientemente entre sí, hidrógeno o haloalquilo C_1-C_6 o alquilo C_1-C_6 , dado el caso sustituidos en cada aparición, pudiendo seleccionarse los sustituyentes independientemente entre sí, de entre ciano, alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , haloalquiltio C_1-C_4 , haloalquilsulfinilo C_1-C_4 o haloalquilsulfonilo C_1-C_4 ,

R^{18} representa, en cada caso, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

R^{19} representa, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo C_1-C_6 ,

25 p representa, independientemente entre sí, 0, 1, 2.

En las definiciones de restos indicadas como preferentes, halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo, en particular flúor cloro y bromo.

Los compuestos según la fórmula general (II-1) comprenden N-óxidos y sales,

30 Los compuestos de la fórmula (II-1) también pueden, en función del tipo de sustituyentes, estar presentes en forma de isómeros geométricos y/u ópticos o de mezclas de isómeros en distintas composiciones que, dado el caso, pueden separarse del modo habitual. Son objeto de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y su uso, así como los agentes que los contienen. No obstante, en adelante, para simplificar, se hablará siempre de compuestos de la fórmula (II), aunque se refiera tanto a los compuestos puros como también, dado el caso, a mezclas con proporciones diferentes de compuestos isómeros.

35 Son preferentes las combinaciones de principios activos que contienen compuestos de la fórmula (II-1), en la que

R^2 representa hidrógeno o metilo,

R³ representa alquilo C₁-C₄ (en particular metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec-, terc-butilo),

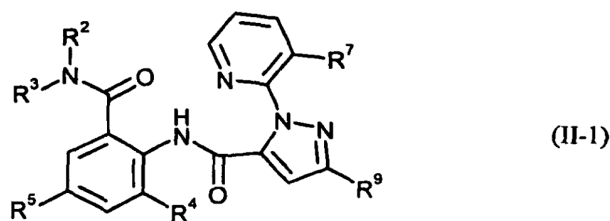
R⁴ representa metilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, flúor, cloro, bromo o yodo,

R⁵ representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo o trifluoroetoxi,

R⁷ representa cloro o bromo,

5 R⁹ representa trifluorometilo, cloro, bromo, difluorometoxi o trifluorometoxi.

Son particularmente preferentes las combinaciones de principios activos que contienen los compuestos de la fórmula (II-1) siguientes:



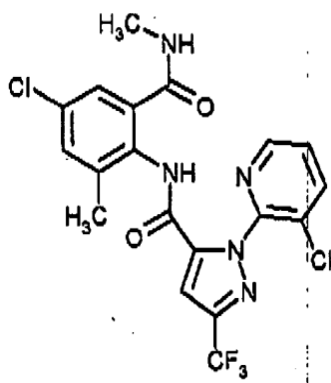
Ejemplo N ^o	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁹	P. infl.(°C)
II-1-1	H	Me	Me	Cl	Cl	CF ₃	185-186
II-1-2	H	Me	Me	Cl	Cl	4CH ₂ CF ₃	207-208
II-1-3	H	Me	Me	Cl	Cl	Cl	225-226
II-1-4	H	Me	Me	Cl	Cl	Br	162-164
II-1-5	H	Me	Cl	Cl	Cl	CF ₃	155-157
II-1-6	H	Me	Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	192-195
II-1-7	H	Me	Cl	Cl	Cl	Cl	205-206
II-1-8	H	Me	Cl	Cl	Cl	Br	245-246
II-1-9	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	CF ₃	195-196
II-1-10	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	217-218
II-1-11	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	Cl	173-175
II-1-12	H	i-Pr	Me	Cl	Cl	Br	159-161
II-1-13	H	i-Pr	Cl	Cl	Cl	CF ₃	200-201
II-1-14	H	i-Pr	Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	232-235
II-1-15	H	i-Pr	Cl	Cl	Cl	Cl	197-199
II-1-16	H	i-Pr	Cl	Cl	Cl	Br	188-190
II-1-17	H	Et	Me	Cl	Cl	CF ₃	163-164
II-1-18	H	Et	Me	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	205-207
II-1-19	H	Et	Me	Cl	Cl	Cl	199-200
II-1-20	H	Et	Me	Cl	Cl	Br	194-195
II-1-21	H	Et	Cl	Cl	Cl	CF ₃	201-202
II-1-22	H	Et	Cl	Cl	Cl	Cl	206-208
II-1-23	H	Et	Cl	Cl	Cl	Br	214-215
II-1-24	H	t-Bu	Me	Cl	Cl	CF ₃	223-225
II-1-25	H	t-Bu	Me	Cl	Cl	Cl	163-165
II-1-26	H	t-Bu	Me	Cl	Cl	Br	159-161
II-1-27	H	t-Bu	Cl	Cl	Cl	CF ₃	170-172
II-1-28	H	t-Bu	Cl	Cl	Cl	Cl	172-173

(continuación)

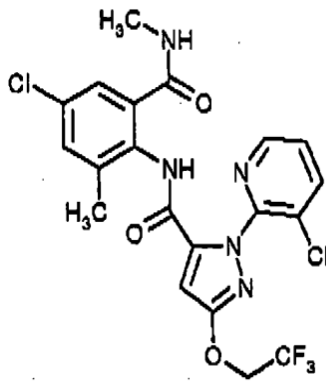
Ejemplo N°	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁹	P. infl.(°C)
II-1-29	H	t-Bu	Cl	Cl	Cl	Br	179-180
II-1-30	H	Me	Me	Br	Cl	CF ₃	222-223
II-1-31	H	Et	Me	Br	Cl	CF ₃	192-193
II-1-32	H	i-Pr	Me	Br	Cl	CF ₃	197-198
II-1-33	H	t-Bu	Me	Br	Cl	CF ₃	247-248
II-1-34	H	Me	Me	Br	Cl	Cl	140-141
II-1-35	H	Et	Me	Br	Cl	Cl	192-194
II-1-36	H	i-Pr	Me	Br	Cl	Cl	152-153
II-1.37	H	t-Bu	Me	Br	Cl	Cl	224-225
II-1-38	H	Me	Me	Br	Cl	Br	147-149
II-1-39	H	Et	Me	Br	Cl	Br	194-196
II-1-40	H	i-Pr	Me	Br	Cl	Br	185-187
II-1-41	H	t-Bu	Me	Br	Cl	Br	215-221
II-1-42	H	Me	Me	I	Cl	CF ₃	199-200
II-1-43	H	Et	Me	I	Cl	CF ₃	199-200
II-1-44	H	i-Pr	Me	I	Cl	CF ₃	188-189
II-1-45	H	t-Bu	Me	I	Cl	CF ₃	242-243
II-1-46	H	Me	Me	I	Cl	Cl	233-234
II-1-47	H	Et	Me	I	Cl	Cl	196-197
II-1-48	H	i-Pr	Me	I	Cl	Cl	189-190
II-1-49	H	t-Bu	Me	I	Cl	Cl	228-229
II-1-50	H	Me	Me	I	Cl	Br	229-230
II-1-51	H	iPr	Me	I	Cl	Br	191-192
II-1-52	H	Me	Br	Br	Cl	CF ₃	162-163
II-1-53	H	Et	Br	Br	Cl	CF ₃	188-189
II-1-54	H	i-Pr	Br	Br	Cl	CF ₃	192-193
II-1-55	H	t-Bu	Br	Br	Cl	CF ₃	246-247
II-1-56	H	Me	Br	Br	Cl	Cl	188-190
II-1-57	H	Et	Br	Br	Cl	Cl	192-194
II-1-58	H	i-Pr	Br	Br	Cl	Cl	197-199
II-1-59	H	t-Bu	Br	Br	Cl	Cl	210-212
II-1-60	H	Me	Br	Br	Cl	Br	166-168
II-1-61	H	Et	Br	Br	Cl	Br	196-197
II-1-62	H	i-Pr	Br	Br	Cl	Br	162-163
II-1-63	H	t-Bu	Br	Br	Cl	Br	194-196
II-1-64	H	t-Bu	Cl	Br	Cl	CF ₃	143-145
II-1-65	Me	Me	Br	Br	Cl	Cl	153-155
II-1-66	Me	Me	Me	Br	Cl	CF ₃	207-208
II-1-67	Me	Me	Cl	Cl	Cl	Cl	231-232
II-1-68	Me	Me	Br	Br	Cl	Br	189-190
II-1-69	Me	Me	Cl	Cl	Cl	Br	216-218
II-1-70	Me	Me	Cl	Cl	Cl	CF ₃	225-227
II-1-71	Me	Me	Br	Br	Cl	CF ₃	228-229
II-1-72	H	i-Pr	Me	H	Cl	CF ₃	237-239

así como los principios activos de la fórmula (I-a-4) (grupo 1) o del grupo 2 seleccionados de entre los compuestos (2-1) a (2-7).

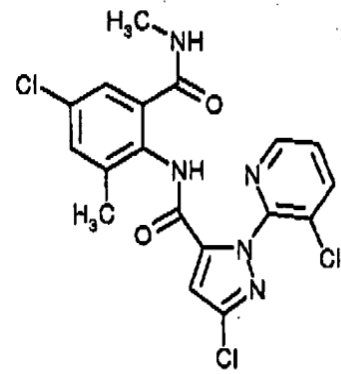
- 5 Son muy particularmente preferentes las combinaciones de principios activos que contienen uno de los compuestos de las fórmulas siguientes



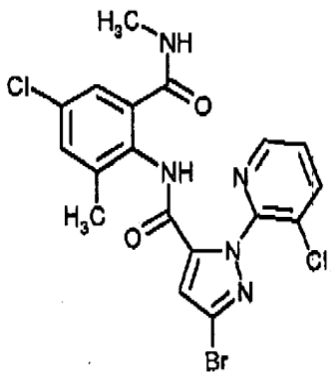
(II-1-1)



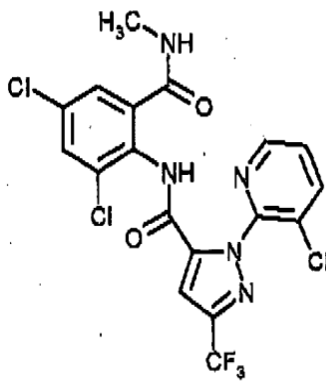
(II-1-2)



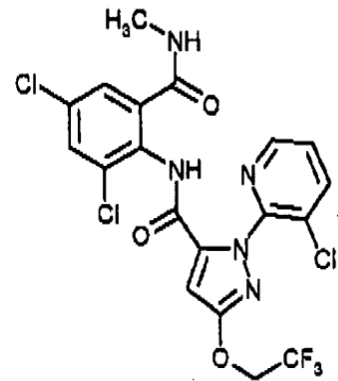
(II-1-3)



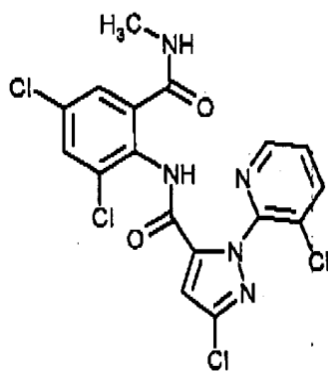
(II-1-4)



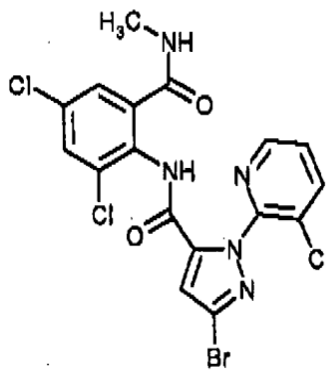
(II-1-5)



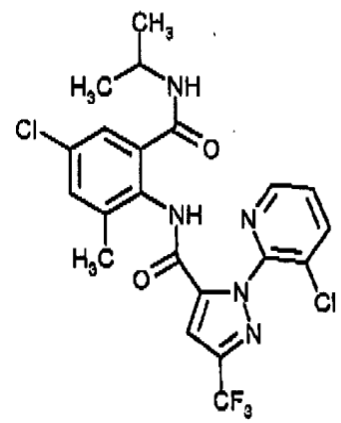
(II-1-6)



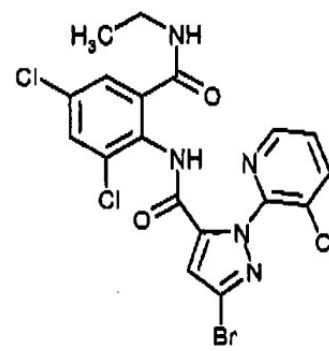
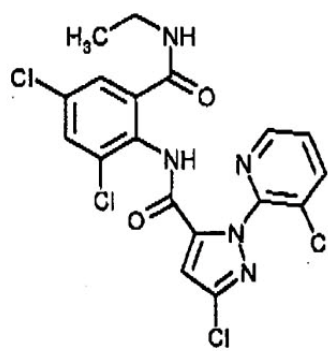
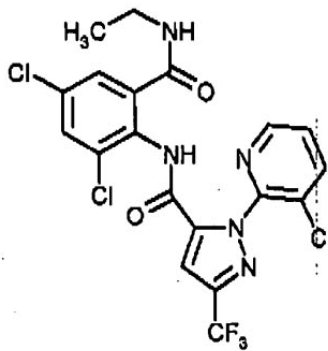
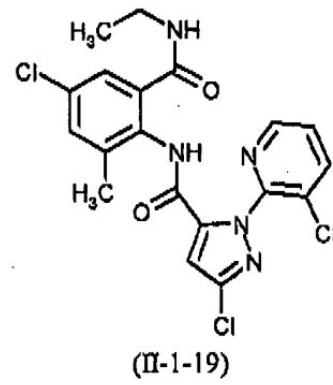
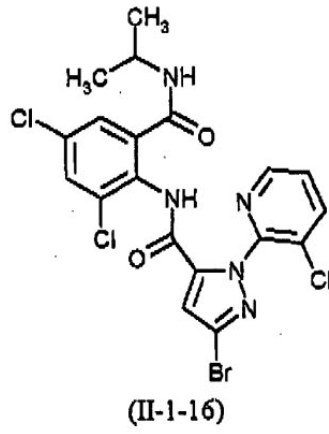
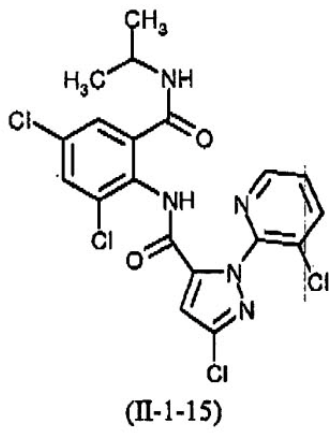
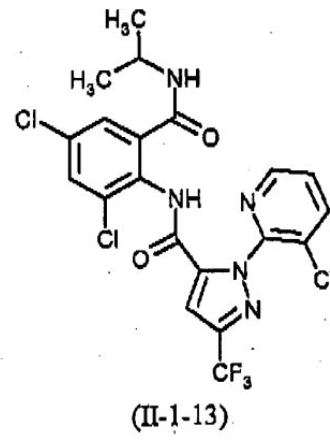
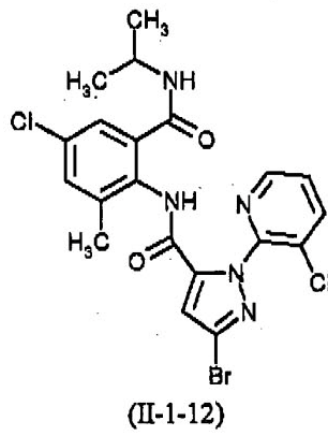
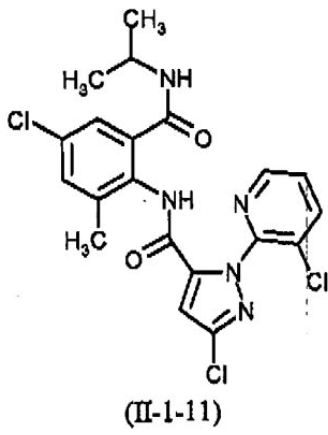
(II-1-7)



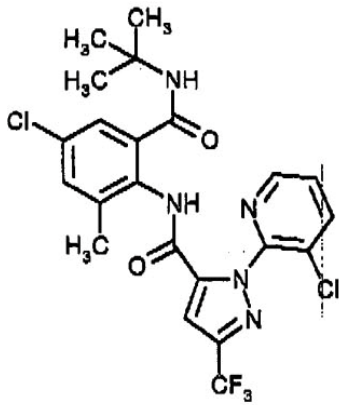
(II-1-8)



(II-1-9)

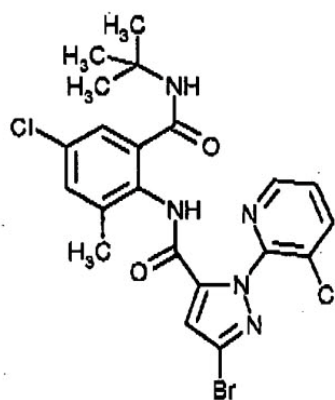


(II-1-21)



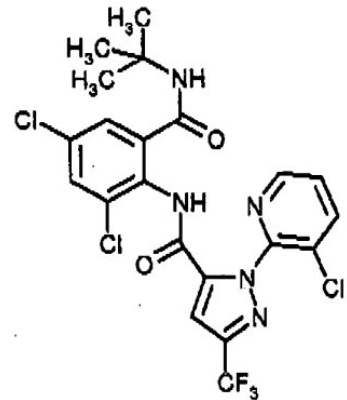
(II-1-24)

(II-1-22)

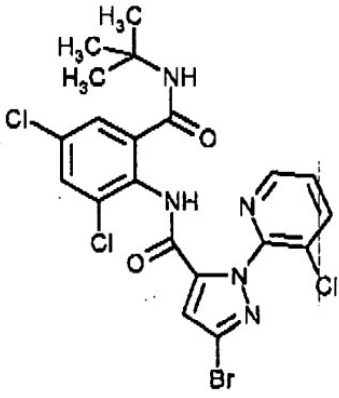


(II-1-26)

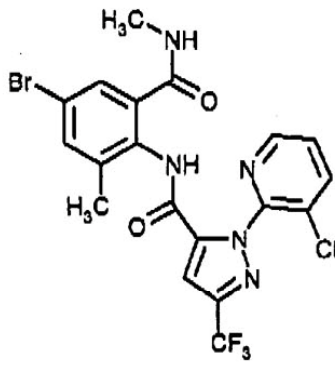
(II-1-23)



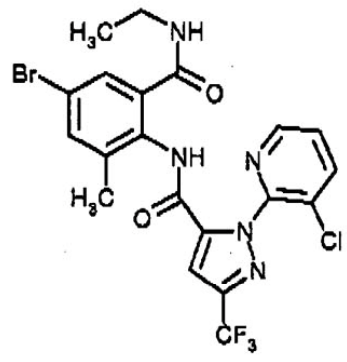
(II-1-27)



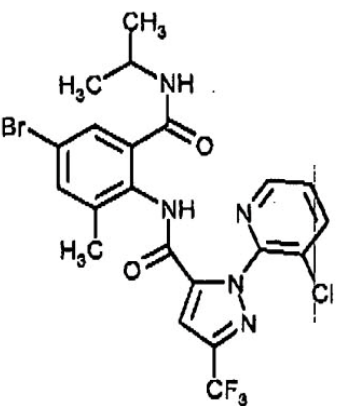
(II-1-29)



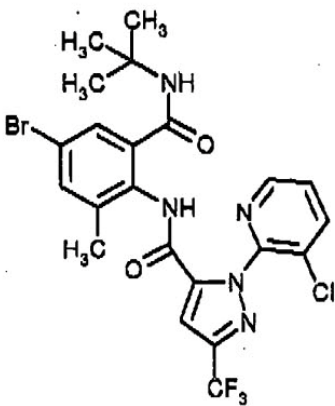
(II-1-30)



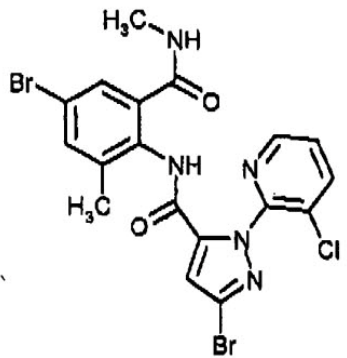
(II-1-31)



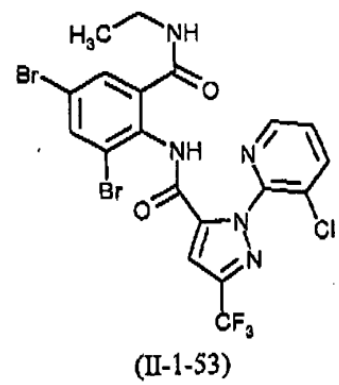
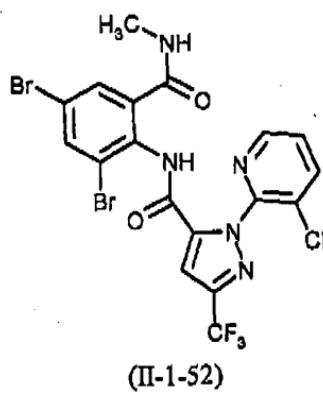
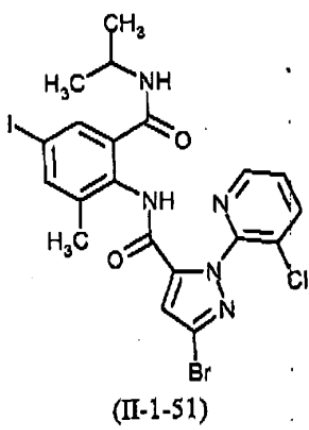
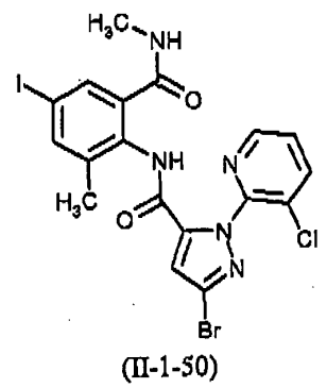
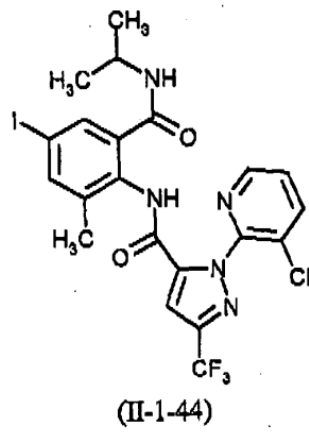
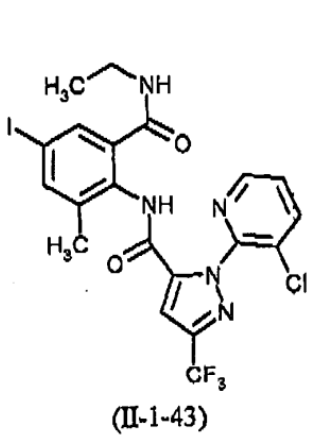
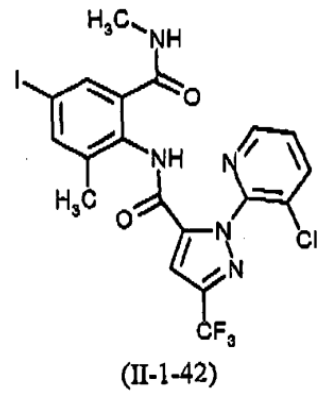
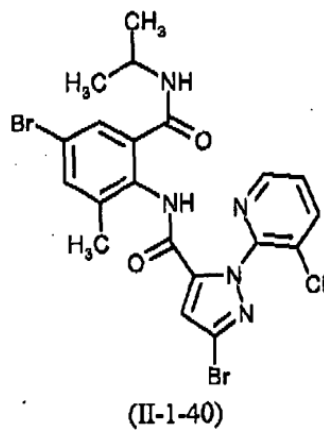
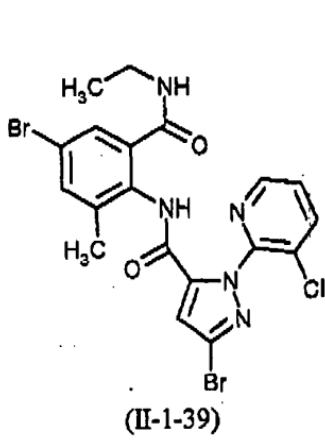
(II-1-32)

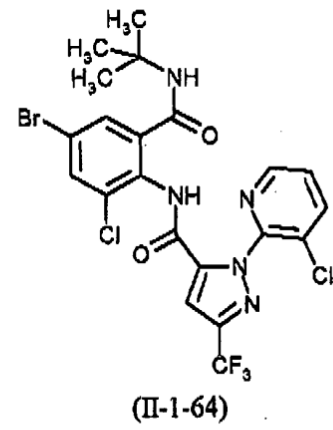
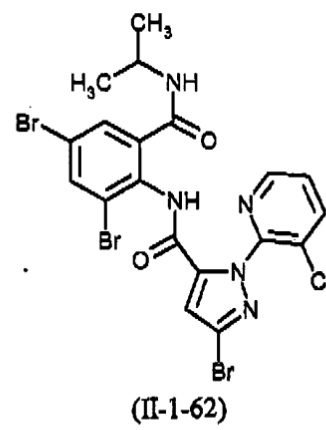
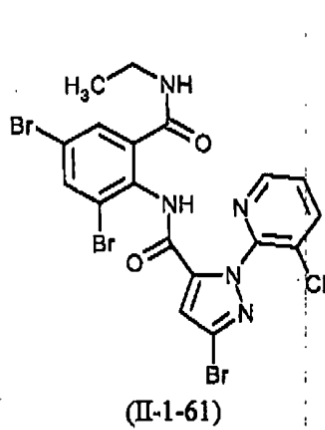
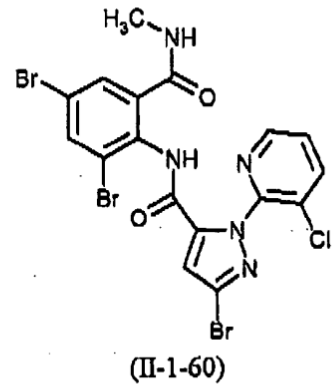
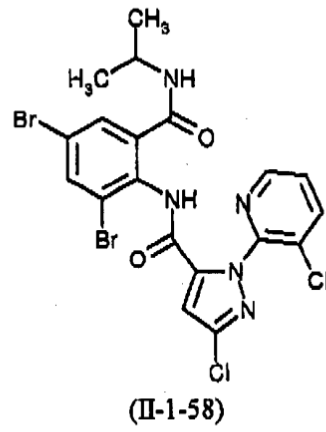
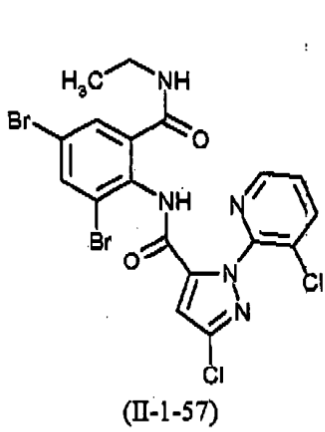
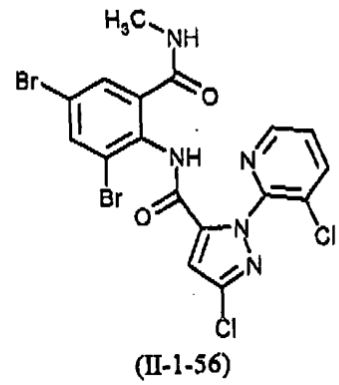
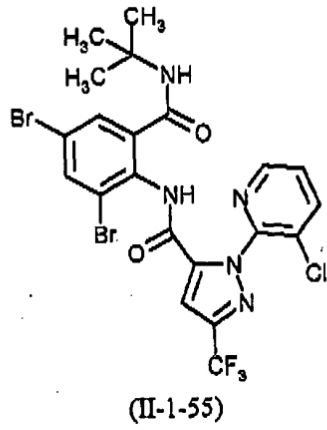
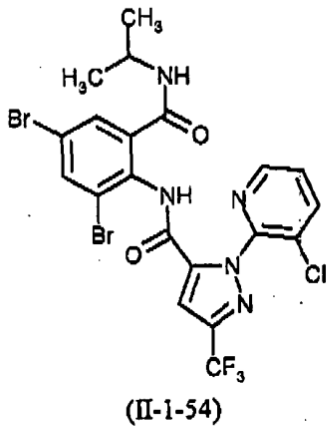


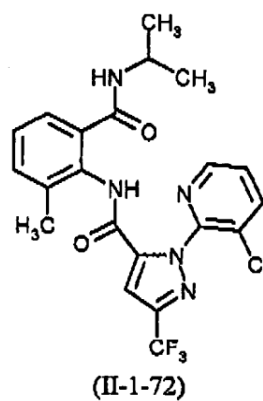
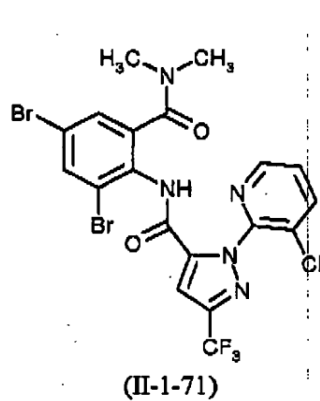
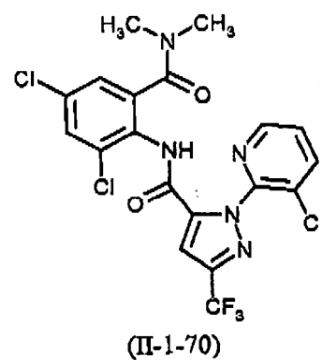
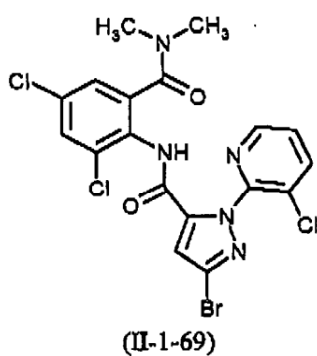
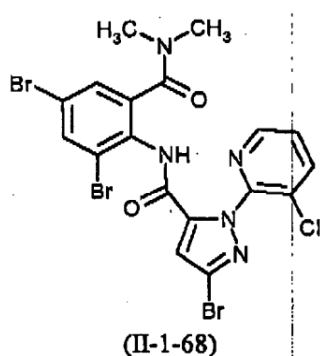
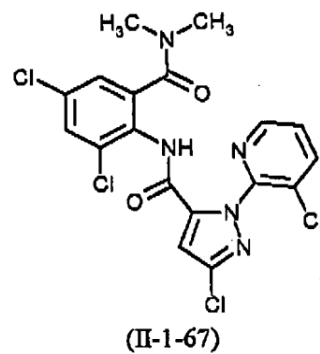
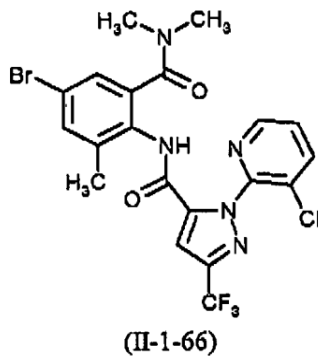
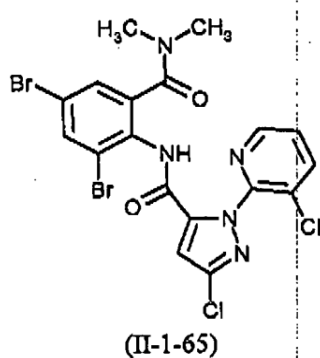
(II-1-33)



(II-1-38)







así como los principios activos de la fórmula (I-a-4) (grupo 1) o del grupo 2 seleccionados de entre los compuestos (2-1) a (2-7). Son destacadas las combinaciones de principios activos que contienen el compuesto de la fórmula (II-1-9) y el principio activo de la fórmula (I-a-4) (grupo 1) o del grupo 2 indicado;

- 5
- combinaciones de principios activos que contienen (II-1-9) y (I-a-4),
 - combinaciones de principios activos que contienen (II-1-9) y (2-2) buprofezina
 - combinaciones de principios activos que contienen (II-1-9) y (2-6) flonicamida
 - combinaciones de principios activos que contienen (II-1-9) y (2-7) pirimicarb
- 10 Son destacadas las combinaciones de principios activos (mezclas binarias) siguientes, enumeradas individualmente, que contienen el compuesto de la fórmula (I-a-4) y un compuesto de la fórmula (II-1) o del grupo 2:

ES 2 359 923 T3

Nº	Combinación de principios activos que contiene	Nº	Combinación de principios activos que contiene
1a)	(I-a-4) y (II-1-1)	28a)	(I-a-4) y (II-1-39)
1b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-1)	28b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-39)
1c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-1)	28c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-39)
1d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-1)	28d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-39)
2a)	(I-a-4) y (II-1-2)	29a)	(I-a-4) y (II-1-40)
2b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-2)	29b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-40)
2c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-2)	29c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-40)
2d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-2)	29d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-40)
3a)	(I-a-4) y (II-1-3)	30a)	(I-a-4) y (II-1-42)
3b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-3)	30b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-42)
3c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-3)	30c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-42)
3d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-3)	30d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-42)
4a)	(I-a-4) y (II-1-4)	31a)	(I-a-4) y (II-1-43)
4b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-4)	31b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-43)
4c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-4)	31c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-43)
4d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-4)	31d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-43)
5a)	(I-a-4) y (II-1-5)	32a)	(I-a-4) y (II-1-44)
5b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-5)	32b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-44)
5c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-5)	32c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-44)
5d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-5)	32d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-44)
6a)	(I-a-4) y (II-1-6)	33a)	(I-a-4) y (II-1-50)
6b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-6)	33b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-50)
6c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-6)	33c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-50)
6d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-6)	33d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-50)
7a)	(I-a-4) y (II-1-7)	34a)	(I-a-4) y (II-1-51)
7b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-7)	34b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-51)
7c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-7)	34c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-51)
7d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-7)	34d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-51)
8a)	(I-a-4) y (II-1-8)	35a)	(I-a-4) y (II-1-52)
8b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-8)	35b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-52)
8c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-8)	35c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-52)
8d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-8)	35d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-52)

(continuación)

Nº	Combinación de principios activos que contiene	Nº	Combinación de principios activos que contiene
9a)	(I-a-4) y (II-1-9)	36a)	(I-a-4) y (II-1-53)
9b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-9)	36b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-53)
9c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-9)	36c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-53)
9d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-9)	36d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-53)
10a)	(I-a-4) y (II-1-11)	37a)	(I-a-4) y (II-1-54)
10b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-11)	37b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-54)
10c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-11)	37c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-54)
10d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-11)	37d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-54)
11a)	(I-a-4) y (II-1-12)	38a)	(I-a-4) y (II-1-55)
11b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-12)	38b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-55)
11c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-12)	38c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-55)
11d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-12)	38d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-55)
12a)	(I-a-4) y (II-1-13)	39a)	(I-a-4) y (II-1-56)
12b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-13)	39b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-56)
12c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-13)	39c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-56)
12d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-13)	39d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-56)
13a)	(I-a-4) y (II-1-15)	40a)	(I-a-4) y (II-1-57)
13b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-15)	40b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-57)
13c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-15)	40c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-57)
13d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-15)	40d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-57)
14a)	(I-a-4) y (II-1-16)	41a)	(I-a-4) y (II-1-58)
14b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-16)	41b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-58)
14c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-16)	41c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-58)
14d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-16)	41d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-58)
15a)	(I-a-4) y (II-1-19)	42a)	(I-a-4) y (II-1-60)
15b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-19)	42b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-60)
15c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-19)	42c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-60)
15d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-19)	42d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-60)
16a)	(I-a-4) y (II-1-21)	43a)	(I-a-4) y (II-1-61)
16b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-21)	43b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-61)
16c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-21)	43c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-61)
16d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-21)	43d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-61)

(continuación)

Nº	Combinación de principios activos que contiene	Nº	Combinación de principios activos que contiene
17a)	(I-a-4) y (II-1-22)	44a)	(I-a-4) y (II-1-62)
17b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-22)	44b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-62)
17c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-22)	44c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-62)
17d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-22)	44d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-62)
18a)	(I-a-4) y (II-1-23)	45a)	(I-a-4) y (II-1-64)
18b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-23)	45b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-64)
18c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-23)	45c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-64)
18d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-23)	45d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-64)
19a)	(I-a-4) y (II-1-24)	46a)	(I-a-4) y (II-1-65)
19b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-24)	46b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-65)
19c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-24)	46c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-65)
19d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-24)	46d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-65)
20a)	(I-a-4) y (II-1-26)	47a)	(I-a-4) y (II-1-66)
20b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-26)	47b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-66)
20c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-26)	47c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-66)
20d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-26)	47d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-66)
21a)	(I-a-4) y (II-1-27)	48a)	(I-a-4) y (II-1-67)
21b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-27)	48b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-67)
21c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-27)	48c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-67)
21d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-27)	48d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-67)
22a)	(I-a-4) y (II-1-29)	49a)	(I-a-4) y (II-1-68)
22b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-29)	49b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-68)
22c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-29)	49c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-68)
22d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-29)	49d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-68)
23a)	(I-a-4) y (II-1-30)	50a)	(I-a-4) y (II-1-69)
23b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-30)	50b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-69)
23c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-30)	50c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-69)
23d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-30)	50d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-69)
24a)	(I-a-4) y (II-1-31)	51a)	(I-a-4) y (II-1-70)
24b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-31)	51b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-70)
24c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-31)	51c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-70)
24d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-31)	51d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-70)

(continuación)

Nº	Combinación de principios activos que contiene	Nº	Combinación de principios activos que contiene
25a)	(I-a-4) y (II-1-32)	52a)	(I-a-4) y (II-1-71)
25b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-32)	52b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-71)
25c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-32)	52c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-71)
25d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-32)	52d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-71)
26a)	(I-a-4) y (II-1-33)	53a)	(I-a-4) y (II-1-72)
26b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-33)	53b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-72)
26c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-33)	53c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-72)
26d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-33)	53d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-72)
27a)	(I-a-4) y (II-1-38)		
27b)	(2-2) Buprofezina y (II-1-38)		
27c)	(2-6) Flonicamida y (II-1-38)		
27d)	(2-7) Pirimicarb y (II-1-38)		

- 5 Las definiciones o explicaciones de los restos generales indicadas anteriormente o indicadas en los intervalos de preferencia pueden combinarse entre sí discrecionalmente, como también entre los intervalos e intervalos de preferencia respectivos. Tienen validez para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios correspondientes.
- 10 Son preferentes según la invención las combinaciones de principios activos que contienen el compuesto de la fórmula (I-a-4) o un compuesto del grupo 2, así como al menos un compuesto de la fórmula (II-1), en las que los restos individuales tienen una combinación de los significados indicados anteriormente como preferentes (preferentemente).
- 15 Son particularmente preferentes según la invención las combinaciones de principios activos que contienen el compuesto de la fórmula (I-a-4) o un compuesto del grupo 2, así como al menos un compuesto de la fórmula (II-1), en las que los restos individuales tienen una combinación de los significados indicados anteriormente como particularmente preferentes.
- 20 Los restos hidrocarburo saturados o insaturados como alquilo o alqueno pueden ser en cada caso de cadena lineal o ramificados, también en compuestos con heteroátomos, como por ejemplo en alcoxi, siempre que sea posible.
- Los restos dado el caso sustituidos pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser los sustituyentes en sustituciones múltiples iguales o distintos.
- Además, las combinaciones de principios activos pueden contener también otros asociados de mezcla con actividad fungicida, acaricida o insecticida.
- 25 Cuando los principios activos se encuentran en las combinaciones de principios activos según la invención en unas determinadas relaciones de peso, el efecto sinérgico se muestra particularmente claro. Las relaciones de mezcla, que son necesarias para hallar el sinergismo, no representan necesariamente las relaciones de mezcla preferentes que son relevantes para una actividad del 100 %. No obstante, las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, las
- 30 combinaciones según la invención de principios activos de la fórmula (I-a-4) o un compuesto del grupo 2 y el asociado de mezcla de la fórmula (II-1) en las relaciones de mezcla preferentes y particularmente preferentes mencionadas:

Las relaciones de mezcla se basan en relaciones en peso. La relación se entiende como principio activo de la fórmula (I): asociado de mezcla

Asociado de mezcla	Relación de mezcla preferente	Relación de mezcla particularmente preferente
(I-a-4)	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Amitraz	5:1 a 1:20	1:1 a 1:10
Buprofezina	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Pimetrozina	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Piriproxifeno	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Triazamato	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Flonicamida	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5
Pirimicarb	10:1 a 1:10	5:1 a 1:5

- 5 Las combinaciones de principios activos según la invención son adecuadas por su buena tolerancia para las plantas, toxicidad aceptable para los animales de sangre caliente y buena tolerancia por el medio ambiente para combatir parásitos animales, preferentemente artrópodos y nematodos, en particular insectos y arácnidos, presentes en agricultura, en salud animal, en bosques, en jardines e instalaciones de recreo, en protección de productos y materiales, así como en el sector de la higiene. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todos o cada uno de los diversos estadios de desarrollo. A los parásitos mencionados anteriormente pertenecen:
- 10 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Del orden de los diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.
- Del orden de los quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..
- Del orden de los sínfilos, por ejemplo *Scutigera* spp.
- 15 Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.
- Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.
- Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.
- 20 Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
- Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.
- Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp.
- Del orden de los fitirápteros, por ejemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.
- 25 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.
- Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- 30 Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

5 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryorrhoea*, *Lymantria* spp., *Buccatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

10 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

15 Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

20 Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

25 De la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.

Los nematodos parásitos de plantas incluyen, por ejemplo, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.

30 Las combinaciones de principios activos según la invención de compuestos de la fórmula (I) y al menos un compuesto 1 a 15 son adecuadas, particularmente, para combatir parásitos "picadores". En particular, pertenecen a los mismos los parásitos siguientes:

35 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryorrhoea*, *Lymantria* spp., *Buccatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

40 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Las combinaciones de principios activos según la invención de compuestos de la fórmula (I) y al menos un compuesto 5 a 8 son adecuadas, particularmente, para combatir parásitos "chupadores". En particular, pertenecen a los mismos los parásitos siguientes:

50 Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Las combinaciones de principios activos según la invención destacan, en particular, por una actividad sobresaliente contra orugas, larvas de escarabajo, tetraníquidos, pulgones y moscas minadoras.

5 Las combinaciones de principios activos según la invención pueden convertirse en las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables para pulverización, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con principios activos, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

10 En caso de usar agua como diluyente también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran, esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes muy polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

20 Como vehículos sólidos se consideran: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales en polvo tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos en polvo, tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, piedras quebradas y fraccionadas naturales tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y también gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y varas de tabaco; como emulsionantes y/o formadores de espuma se consideran: por ejemplo emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo alquil aril poliglicol éter, sulfonato de alquilo, sulfato de alquilo, sulfonato de arilo, así como hidrolizado de proteína; como dispersantes se consideran: por ejemplo, lejías sulfúricas de lignina y metilcelulosa.

30 En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábica, alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos posibles son aceites minerales y vegetales.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales 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.

35 Las formulaciones contienen en general entre el 0,1 y el 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,5 y el 90 %.

40 Las combinaciones de principios activos según la invención pueden presentarse en formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de dichas formulaciones en mezcla con otros principios activos tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas. Entre los insecticidas se consideran, por ejemplo, ésteres de ácidos fosfóricos, carbamatos, ésteres de ácidos carboxílicos, hidrocarburos clorados, fenilureas y sustancias fabricadas por microorganismos, entre otros.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.

45 Las combinaciones de principios activos según la invención, en caso de uso como insecticidas, pueden presentarse, además, en mezcla con sinergistas en sus formulaciones comerciales y en las formas de aplicación preparadas a partir de dichas formulaciones. Los sinergistas son compuestos a través de los cuales se potencia el efecto de los principios activos, sin que el sinergista añadido deba ser activo por sí mismo.

50 El contenido en principios activos de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales habituales puede variar en unos intervalos amplios. La concentración de principios activos en las formas de aplicación puede variar del 0,0000001 al 95 % en peso de principios activos, preferentemente entre el 0,0001 y el 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo de un modo habitual adaptado a las formas de aplicación.

En caso de aplicación contra parásitos de la higiene y de productos almacenados, las combinaciones de principios activos destacan por una actividad residual sobresaliente sobre madera y arcilla, así como por una estabilidad alcalina buena en sustratos tratados con cal.

5 Las combinaciones de principios activos según la invención actúan no sólo contra parásitos de plantas, de la higiene y de productos almacenados sino también en el campo de la medicina veterinaria frente a parásitos animales (ectoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, aradores de la sarna, trombicidos, moscas (picadoras y chupadoras), larvas parásitas de moscas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:

10 Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

Del orden de los malófagos y los subórdenes *Amblycerina* e *Ischnocerina*, por ejemplo, *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

15 Del orden de los dípteros y los subórdenes *Nematocera* y *Brachycera*, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

20 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp. Del orden de los blatáridos, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

25 De la subclase de los ácaros (acáridos) y de los órdenes *Meta-* y *Mesostigmata*, por ejemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

30 Del orden de los actinédidos (*Prostigmata*) y acarídidos (*Astigmata*) por ejemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp.

35 Las combinaciones de principios activos según la invención también son adecuadas para combatir artrópodos que infestan animales útiles agrícolas, tales como, por ejemplo, vacunos, ovinos, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, otros animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de jaula, peces de acuario, así como los denominados animales de experimentación, como por ejemplo hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Combatiendo a estos artrópodos se reducen los casos de muerte y las disminuciones en el rendimiento (en carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de modo que con el uso de las combinaciones de principios activos según la invención se posibilita una cría animal más sencilla y económica.

40 La aplicación de los principios activos según la invención en el sector veterinario se realiza de un modo conocido mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, tubo directo al estómago, granulados, pastas, bolos, procedimientos a través de alimentación, supositorios, mediante administración parenteral, como por ejemplo por inyecciones (intramusculares, subcutáneas, intravenosas, intraperitoneales, entre otras), injertos, mediante aplicación nasal, mediante aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, inmersión o baño (sumersión), pulverización (aerosol), vertido (en el dorso y en la cruz), lavado, empolvado, así como usando cuerpos moldeados que contienen principios activos, como collares, chapas para las orejas, chapas para el rabo, brazaletes para las extremidades, bozales, dispositivos para marcar, etc.

En la aplicación para ganado, aves, mascotas, etc., pueden usarse las combinaciones de principios activos en forma de formulaciones (por ejemplo, polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen el principio activo en una cantidad del 1 al 80 % en peso, directamente o después de dilución a 100 a 10.000 veces, o como baño químico.

50 Además, se ha descubierto que las combinaciones de principios activos según la invención muestran una actividad insecticida alta contra insectos que destruyen materiales técnicos.

A modo de ejemplo y preferentemente, pero sin actuar como limitación, se pueden mencionar los insectos

siguientes:

Escarabajos tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*
 5 *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*
Dinoderus minutus;

Himenópteros tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;

Termitas tales como *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*,
 10 *Coptoterme formosanus*; Tisanuros tales como *Lepisma saccharina*.

Por materiales técnicos se entiende en el presente contexto materiales carentes de vida, tales como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

De modo muy particularmente preferente se trata, en el caso de materiales que hay que proteger del ataque de insectos, de madera y productos del procesamiento de la madera.

15 Por madera y productos del procesamiento de la madera que pueden protegerse con los agentes según la invención y mezclas que los contienen, se entiende, por ejemplo: madera para la construcción, vigas de madera, traviesas de vías férreas, partes de puentes, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, madera contrachapada, tableros de virutas, obras de carpintería o productos de la madera que se usan, en general, en la construcción de casas o en
 20 carpintería de obras.

Las combinaciones de principios activos pueden usarse como tales, en forma de concentrados o de las formulaciones habituales, tales como polvos, gránulos, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

25 Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de un modo conocido por sí mismo, por ejemplo mezclando los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, un emulsionante, un agente dispersante y/o de unión o fijador, un repelente de agua, dado el caso secantes y estabilizantes UV y, dado el caso, colorantes y pigmentos, así como otros coadyuvantes de procesamiento. Los agentes o concentrados que se usan para proteger madera y materiales de madera contienen el principio activo según la invención en una concentración del 0,0001 al 95 % en peso, en particular del 0,001 al 60 % en peso.

30 La cantidad de agente o concentrado que hay que usar depende de la especie y del grado de presencia de los insectos y del medio. La cantidad de uso óptima para la aplicación puede calcularse, en cada caso, mediante series de ensayos. En general, no obstante, es suficiente usar del 0,0001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,001 al 10 % en peso, de principio activo, con relación al material que se va a proteger.

35 Como disolvente y/o diluyente es adecuado un disolvente o una mezcla de disolventes orgánico químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico químicos oleosos o de tipo oleoso, poco volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico químicos polares y/o agua y dado el caso un emulsionante y/o humectante.

40 Como disolventes orgánico-químicos se usan preferentemente disolventes oleosos o de tipo oleoso con un grado de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C. Como disolventes oleosos o de tipo oleoso, poco volátiles, insolubles en agua de este tipo se usan los aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolvente que contienen aceite mineral, preferentemente gasolina, petróleo y/o alquilbenceno.

Preferentemente, se usan aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, gasolina con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, lubricantes para ejes con un intervalo de ebullición de 250 a 350 °C, petróleo o productos aromáticos con un intervalo de ebullición de 160 a 280 °C, trementina y similares.

45 En una forma de realización preferente se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 a 210 °C, o mezclas de alto punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 a 220 °C y/o lubricante para ejes y/o monocloronaftalina, preferentemente α -monocloronaftalina.

50 Los disolventes orgánicos poco volátiles oleosos o de tipo oleoso con un grado de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C pueden sustituirse parcialmente por disolventes orgánico químicos de volatilidad media o alta, con la condición de que la mezcla de disolventes también presente un grado de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C y de que la mezcla sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferente se sustituye una parte del disolvente o la mezcla de disolventes orgánico químicos o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico químicos alifáticos polares. Preferentemente, se usan disolventes orgánico químicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter tales como, por ejemplo, glicoléter, ésteres y similares.

- 5 Como aglutinantes orgánico químicos se usan, en el marco de la presente invención, las resinas sintéticas conocidas por sí mismas diluibles con agua y/o solubles o dispersables en los disolventes orgánico químicos que se usan y/o aceites aglutinantes secantes, en particular aglutinantes compuestos por, o que contienen, una resina de acrilato, una resina de vinilo, por ejemplo, acetato de poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de fenol, resina de hidrocarburo tal como resina de cumarona-indeno, resina de silicona, aceites secantes vegetales o secantes y/o aglutinantes secantes físicos a base de una resina natural o sintética.

- 10 La resina sintética que se usa como aglutinante puede usarse en forma de emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden usarse también betún o sustancias bituminosas hasta un 10 % en peso. Adicionalmente, pueden usarse colorantes, pigmentos, agentes repelentes de agua, correctores del olor e inhibidores o protectores de la corrosión y similares.

Preferentemente, según la invención, como aglutinante orgánico-químico está incluido en el agente o en el concentrado al menos una resina alquídica y/o un aceite vegetal secante. Preferentemente, se usan según la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite superior al 45 % en peso, preferentemente superior al 68 % en peso.

- 20 Los aglutinantes mencionados pueden sustituirse total o parcialmente con un(a) agente(mezcla) de fijación o un(a) agente(mezcla) plastificante. Estos aditivos sirven para prevenir la volatilización de los principios activos, así como su cristalización o precipitación. Preferentemente, se sustituye del 0,01 al 30 % del aglutinante (con relación al 100 % del aglutinante que se usa),

- 25 Los plastificantes provienen de las clases químicas de los ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, dioctilo o bencilbutilo, ésteres de ácido fosfórico tales como fostato de tributilo, ésteres de ácido atípico tales como adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tales como oleato de butilo, éteres de glicerina o éteres de glicol de alto peso molecular, ésteres de glicerina tales como éster de ácido p-toluenosulfónico.

- 30 Los agentes de fijación se basan químicamente en polivinil alquil éteres tales como, por ejemplo, polivinil metil éteres o cetonas tales como benzofenona, etilbenzofenona.

Como disolventes o diluyentes se consideran, particularmente, dado el caso en mezclas o uno o varios de los disolventes o diluyentes orgánico químicos mencionados, emulsionantes y dispersantes.

Se obtiene una protección de la madera particularmente eficaz mediante procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo, procedimientos al vacío, doble vacío o a presión.

- 35 Además, las combinaciones de principios activos según la invención se pueden usar para proteger los objetos de la incrustación, en especial cascos de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones portuarias e instalaciones de señalización que están en contacto con agua marina o salobre. La incrustación por oligoquetos sésiles, tales como los gusanos de tubo calcáreo, por moluscos y especies del grupo de los ledamorfos (percebes), tales como distintas especies de lepas y scalpellum, o por especies del grupo de los balanomorfos (balánidos), tales como especies de balanus o pollicipes, aumenta la resistencia al rozamiento de los barcos y trae como consecuencia un aumento del gasto de energía y, además, mediante estadías frecuentes en dique seco, un aumento claro de los costes de operación.

Además de la incrustación por algas, por ejemplo Ectocarpus sp. y Ceramium sp., tiene particular importancia la incrustación por los grupos de entomostráceos sésiles, que se agrupan con el nombre de cirripedos (Cirripedia).

- 45 Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que las combinaciones de principios activos según la invención presentan una actividad antiincrustante sobresaliente.

- Mediante el uso de las combinaciones de principios activos según la invención puede evitarse el uso de metales pesados tales como por ejemplo en sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-n-butilestaño, cloruro de tri-n-butilestaño, óxido de cobre(I), cloruro de trietilestaño, tri-n-butil(2-fenil-4-clorofenoxi)-estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, polímeros de titanato de butilo, cloruro de fenil-(bispiridin)-bismuto, fluoruro de tri-n-butilestaño, etilenbistiocarbamato de manganeso, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbistiocarbamato de cinc, sales de cinc y cobre de 1-óxido de 2-piridintiol, etilenbistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamato de cinc, óxido de cinc, etilenbisditiocarbamato de cobre(I), tiocianato de cobre, naftenato de

cobre y halogenuros de tributilestano o reducirse considerablemente la concentración de estos compuestos.

Las pinturas antiincrustantes preparadas para su uso pueden contener, además, dado el caso, otros principios activos, preferentemente, alguicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas u otros principios activos antiincrustantes.

5 Como asociados de mezcla para los agentes antiincrustantes según la invención son adecuados, preferentemente:

alguicidas tales como 2-terc-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, diclorofeno, diuron, endotal, acetato de fentina, isoproturon, metabenzthiazuron, oxifluorfen, quinoclamina y terbutrina;

10 fungicidas tales como ciclohexilamida-S,S-d-óxido de ácido benzo[b]tiofenocarboxílico, diclofluanida, fluorfolpet, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, tolilfluanida y azoles tales como azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, hexaconazol, metconazol, propiconazol y tebuconazol;

15 molusquicidas tales como acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamida, tiodicarb y trimetacarb; o principios activos antiincrustantes convencionales tales como 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometilparatrisulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoilitio)-5-nitrotiazilo, sales de potasio, cobre, sodio y cinc de 1-óxidod de 2-piridintiol, piridin-trifenilborano, tetrabutildistannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetra-cloroisofaltonitrilo, disulfuro de tetrametiltiuram y 2,4,6-triclorofenilmaleinimida.

Los agentes antiincrustantes que se usan contienen las combinaciones de principios activos según la invención en una concentración del 0,001 al 50 % en peso, en particular del 0,01 al 20 % en peso.

20 Los agentes antiincrustantes según la invención contienen además los componentes habituales tales como por ejemplo los que se describen en Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 y Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973. Las pinturas antiincrustación contienen, además de alguicidas, fungicidas, molusquicidas y principios activos insecticidas según la invención, en particular, aglutinantes.

25 Ejemplos de aglutinantes reconocidos son cloruro de polivinilo en un sistema de disolventes, caucho clorado en un sistema de disolventes, resinas acrílicas en un sistema de disolventes, en particular en un sistema acuoso, sistema de copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas de disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acetonitrilo, aceites secantes, tales como aceite de semilla de lino, ésteres de resinas o resinas duras modificadas en combinación con brea o betún, asfalto, así como compuestos epoxi, pequeñas cantidades de clorocaucho, polipropileno clorado y resinas de vinilo.

30 Dado el caso, las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o colorantes, que, preferentemente son insolubles en agua marina. Además, las pinturas pueden contener materiales tales como colofonio, para posibilitar una liberación controlada de los principios activos. Las pinturas pueden contener, además, plastificantes, los agentes modificantes que influyen en las propiedades reológicas, así como otros componentes habituales. También en sistemas antiincrustación autopulidores pueden introducirse los compuestos según la invención o las mezclas mencionadas anteriormente.

35 Las combinaciones de principios activos también son adecuadas para combatir parásitos animales, en particular insectos, arácnidos y ácaros, que están presentes en espacios cerrados, tales como, por ejemplo, viviendas, pabellones industriales, oficinas, cabinas de vehículos, entre otros. Pueden usarse para combatir estos parásitos en productos insecticidas domésticos. Son activas contra especies sensibles y resistentes y contra todos los estadios de desarrollo. A estos parásitos pertenecen: del orden de los escorpiones, por ejemplo, *Buthus occitanus*.

40 Del orden de los acarinos, por ejemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia ssp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Del orden de las arañas, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Del orden de los opiliones, por ejemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

45 Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus spp.*

Del orden de los zigentomas, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Del orden de los saltatorios, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

5 Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

10 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

15 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

20 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

25 La aplicación se realiza en aerosoles, agentes de pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores de bombeo o de atomización, máquinas automáticas de nebulización, nebulizadores, espumas, geles, productos vaporizadores con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores líquidos, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores con mecanismo propulsor, sistemas vaporizadores carentes de energía o pasivos, papeles, saquitos y geles atrapapolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersos o estaciones de cebo.

30 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de obtentor. Por partes de plantas se entiende todas las partes y órganos de las plantas subterráneos y aéreos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también los productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

40 El tratamiento según la invención de las plantas y partes de las plantas con las sustancias activas se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, embadurnado y en el caso de material de propagación, especialmente en el caso de semillas, además mediante recubrimiento con una o más capas..

45 Como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se pueden tratar especies y variedades de plantas de origen natural u obtenidas mediante procedimientos convencionales de cultivo biológico, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida, se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente), y sus partes. Las expresiones "partes" o "partes de plantas" o "partes de la planta" se han explicado anteriormente.

50

De forma particularmente preferente, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas comerciales o que se encuentran en uso, respectivamente.

Según la especie de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento según la invención. Así, son posibles por ejemplo cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes que se pueden usar según la invención, mejor crecimiento de plantas, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a sequedad o frente al contenido de sal del agua o el suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

A las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas para tratar según la invención (obtenidas por ingeniería genética) pertenecen todas las plantas que mediante modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a sequedad o frente al contenido de sal de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Otros ejemplos particularmente destacados de dichas propiedades son una defensa potenciada de las plantas contra parásitos animales y microbianos, como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se mencionan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, frutos cítricos y uvas de vino), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas contra insectos mediante toxinas generadas en las plantas, particularmente aquellas que se producen en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades (rasgos) se destacan también particularmente la defensa potenciada de plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemas, fitoalexinas, elicitores, así como genes de resistencia y las proteínas y toxinas expresadas correspondientemente. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente también la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades deseadas ("rasgos"), respectivamente, pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se comercializan con las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucleon® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicida, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicida (cultivadas convencionalmente con tolerancia a herbicida), se mencionan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo maíz). Naturalmente, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

Las plantas mencionadas pueden tratarse de forma particularmente ventajosa con las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos de preferencia indicados anteriormente para las mezclas tienen también validez para el tratamiento de estas plantas. Se destaca particularmente el tratamiento de plantas con las mezclas mencionadas especialmente en el presente texto.

La buena actividad insecticida y acaricida de las combinaciones de principios activos según la invención se desprende de los ejemplos siguientes. Mientras que los principios activos por separado presentan debilidad en la actividad, las combinaciones muestran una actividad que supera la simple suma de actividades.

Se produce un efecto sinérgico en insecticidas y acaricidas siempre que la actividad de la combinación de principios activos sea mayor que la suma de las actividades de los principios activos aplicados por separado.

La actividad que se puede esperar de una combinación dada con dos principios activos puede calcularse según la denominada "fórmula de Colby" (véase SR. Colby, "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of

Herbicide Combinations, Weeds 1967, 15, 20-22):

Si

X significa el grado de eliminación, expresado en % del control no tratado, al usar el principio activo A en una cantidad de aplicación de m g/ha o a una concentración de m ppm,

- 5 Y significa el grado de eliminación, expresado en % del control no tratado, al usar el principio activo B en una cantidad de aplicación de n g/ha o a una concentración de n ppm,

E significa el grado de eliminación, expresado en % del control no tratado, al usar los principios activos A y B en cantidades de aplicación de m y n g/ha o en una concentración de m y n ppm,

entonces

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

10

Si el grado de eliminación insecticida real es mayor que el calculado, la combinación es superaditiva en su capacidad de eliminación, es decir, se presenta un efecto sinérgico. En este caso, el grado de eliminación real observado debe ser mayor que el valor del grado de eliminación esperado calculado a partir de la fórmula (E) indicada anteriormente.

15

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A:

Ensayo de *Aphis gossypii*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

- 20 Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para elaborar una preparación adecuada de principios activos, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

- 25 Se tratan hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que están muy infectadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*) mediante inmersión con la preparación de principios activos a la concentración deseada.

Tras el periodo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, un 100 % significa que se han eliminado todos los pulgones; un 0 % que no se ha eliminado ningún pulgón. Los valores de eliminación hallados se evalúan según la fórmula de Colby (véase la página 32).

- 30 En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica reforzada en comparación con los componentes usados por separado:

35

Tabla A1: Insectos parásitos de plantas

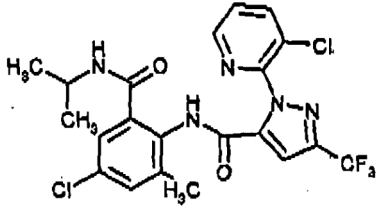
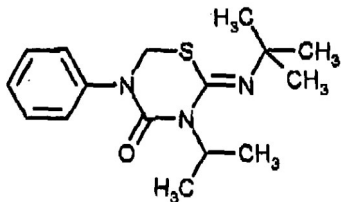
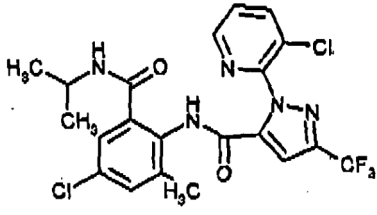
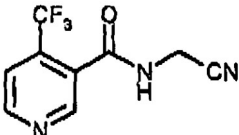
Ensayo de <i>Aphis gossypii</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 7 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	4	20	
 (2-2) Buprofezina	20	0	
(II-1-9) + (2-2) buprofezina (1 : 5)	4 + 20	40	20
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Tabla A2: insectos parásitos de plantas

Ensayo de <i>Aphis gossypii</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 6 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	20	55	
 (2-6) Flonicamida	20	40	
(II-1-9) + (2-6) flonicamida (1 : 1)	20 + 20	99	73
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Ejemplo B:

Ensayo de Myzus persicae

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

- 5 Para elaborar una preparación adecuada de principios activos, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) que están muy infestadas por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) mediante pulverización con la preparación de principios activos a la concentración deseada.

- 10 Tras el periodo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, un 100 % significa que se han eliminado todos los pulgones; un 0 % que no se ha eliminado ningún pulgón. Los valores de eliminación hallados se evalúan según la fórmula de Colby (véase la página 32).

En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica reforzada en comparación con los componentes usados por separado:

15 Tabla B1: insectos parásitos de plantas

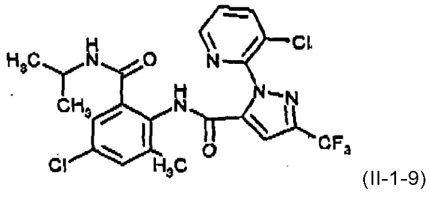
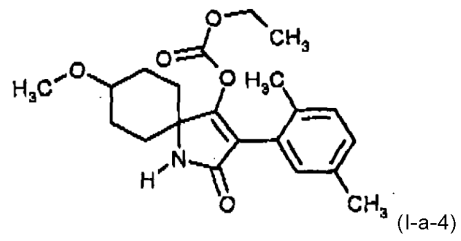
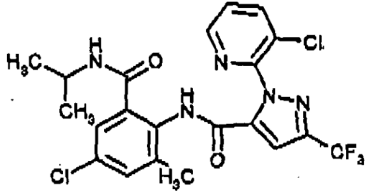
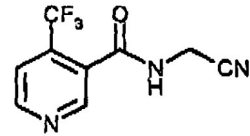
Ensayo de Myzus persicae			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 6 ^d	
		hall.*	calc.**
 <p>(II-1-9)</p>	4	30	
 <p>(I-a-4)</p>	4	80	
(II-1-9) + (I-a-4) (1 : 1)	4 + 4	98	86
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Tabla B2: insectos parásitos de plantas

Ensayo de <i>Myzus persicae</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 6 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	4	0	
 (2-6) Fonicamida	4	40	
(II-1-9) + (2-6) fonicamida (1 : 1)	4 + 4	95	40
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Ejemplo C**5 Ensayo de larvas de *Phaedon cochleariae***

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

10 Para elaborar una preparación adecuada de principios activos, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión con la preparación de principios activos a la concentración deseada y se infestan con larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*) mientras las hojas están todavía húmedas.

15 Tras el periodo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, un 100 % significa que se han eliminado todas las larvas de escarabajo un 0 % que no se ha eliminado ninguna larva de escarabajo. Los valores de eliminación hallados se evalúan según la fórmula de Colby (véase la página 32).

En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica fuerte en comparación con los principios activos usados por separado:

20

Tabla C1: Insectos parásitos de plantas

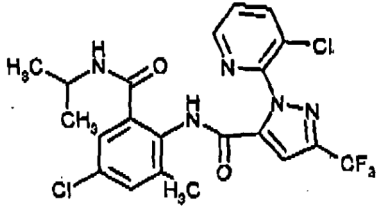
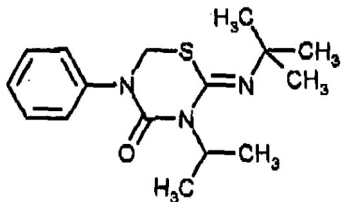
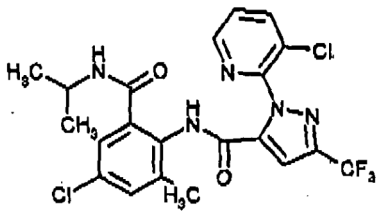
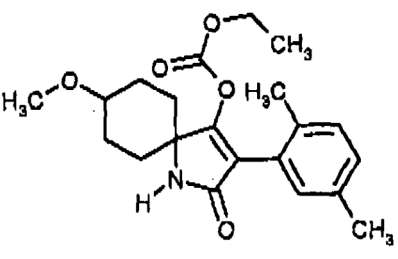
Ensayo de larvas de <i>Phaedon cochleariae</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 3 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	0,16	5	
 (2-2) Buprofezina	100	20	
(II-1-9) + (2-2) buprofezina (1 : 625)	0,16 + 100	65	24
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Tabla C2: insectos parásitos de plantas

Ensayo de larvas de <i>Phaedon cochleariae</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 6 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	0,16	0	
 (I-a-4)	4	15	
(II-1-9) + (I-a-4) (1 : 25)	0,16 + 4	55	15
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Ejemplo D**Ensayo de *Plutella xylostella* (cepa más resistente)**

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

- 5 Para elaborar una preparación adecuada de principios activos, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

- 10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión con la preparación de principios activos a la concentración deseada y se infestan con orugas de la palomilla dorso de diamante (*Plutella xylostella*, cepa más resistente) mientras las hojas están todavía húmedas.

Tras el periodo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, un 100 % significa que se han eliminado todas las orugas; un 0 % que no se ha eliminado ninguna oruga. Los valores de eliminación hallados se evalúan según la fórmula de Colby (véase la página 32).

- 15 En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica fuerte en comparación con los principios activos usados por separado:

Tabla D: Insectos parásitos de plantas

Ensayo de <i>Plutella xylostella</i> (cepa más resistentes)			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 6 ^d	
		hall.*	calc.**
 (II-1-9)	0,0064	0	
 (I-a-4)	0,16	0	
(II-1-9) + (I-a-4) (1 : 25)	0,0064 + 0,16	65	0
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

Ejemplo E**Ensayo de *Spodoptera frugiperda***

- 20 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

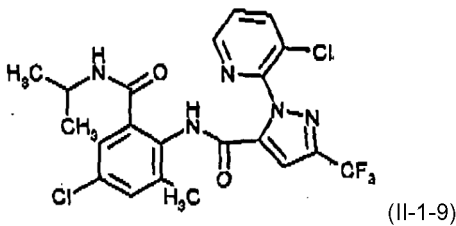
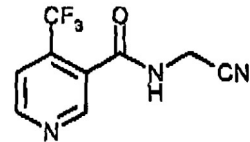
Para elaborar una preparación adecuada de principios activos, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

- 5 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión con la preparación de principios activos a la concentración deseada y se infestan con orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*) mientras las hojas están todavía húmedas.

Tras el periodo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, un 100 % significa que se han eliminado todas las orugas; un 0 % que no se ha eliminado ninguna oruga. Los valores de eliminación hallados se evalúan según la fórmula de Colby (véase la página 32).

- 10 En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica fuerte en comparación con los principios activos usados por separado:

Tabla E: Insectos parásitos de plantas

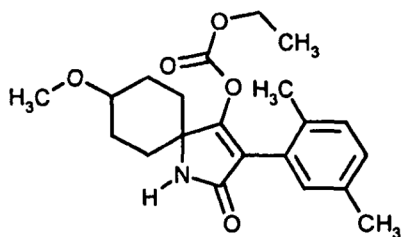
Ensayo de <i>Spodoptera frugiperda</i>			
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de eliminación en % tras 3 ^d	
		hall.*	calc.**
 <p>(II-1-9)</p>	0,16	45	
 <p>(2-6) Fonicamida</p>	100	5	
(II-1-9) + (2-6) fonicamida (1 : 625)	0,16 + 100	100	47,75
*hall. = actividad hallada			
**calc. = actividad calculada según la fórmula de Colby			

15

20

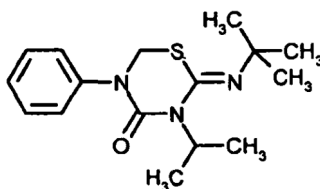
REIVINDICACIONES

1. Agente que contiene una combinación de principios activos con actividad sinérgica de uno de los compuestos de la fórmula (I-a-4) (grupo 1)



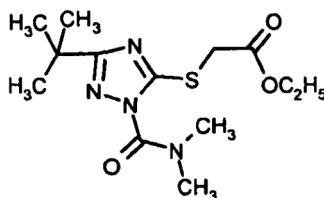
(I-a-4)

5. o un compuesto con actividad insecticida (grupo 2), seleccionado de entre (2-2) buprofezina



y/o

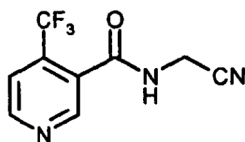
(2-3) triazamato



10

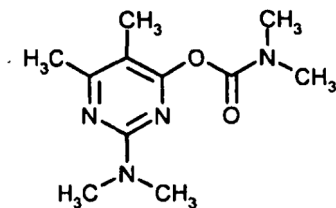
y/o

(2-6) flonicamida

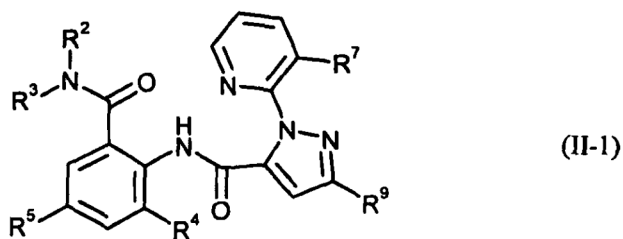


y/o

(2-7) pirimicarb



y al menos un principio activo del grupo de las amidas de ácido antranílico de la fórmula (II-1)



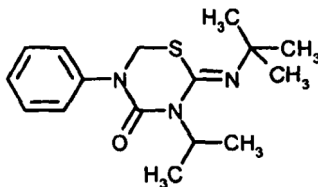
en la que

- 5 R² representa hidrógeno o metilo,
 R³ representa alquilo C₁-C₄,
 R⁴ representa metilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, flúor, cloro, bromo o yodo,
 R⁵ representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo o trifluorometoxi,
 R⁷ representa cloro o bromo,
 10 R⁹ representa trifluorometilo, cloro, bromo, difluorometoxi o trifluoroetoxi.

en el que la relación en peso entre el compuesto de la fórmula (I-a-4) (grupo 1) o un compuesto del grupo 2 y una amida de ácido antranílico de la fórmula (II-1) es de 500:1 a 1:50.

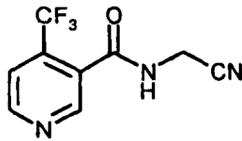
2. Agente según la reivindicación 1, que contiene una combinación de principios activos con actividad sinérgica del compuesto de la fórmula (I-a-4) (grupo 1) o un compuesto con actividad insecticida (grupo 2) seleccionado de entre

- 15 (2-2) buprofezina



y/o

(2-6) flonicamida



y al menos un principio activo del grupo de las amidas de ácido antranílico de la fórmula (II-1).

3. Agentes según la reivindicación 1 ó 2, en el que la relación en peso entre el compuesto de la fórmula (Ia-4) (grupo 1) o un compuesto del grupo 2 y una amida de ácido antranílico de la fórmula (II-1) es de 10:1 a 1:10.

5 4. Uso de un agente tal como se define en las reivindicaciones 1, 2 ó 3 para combatir parásitos animales, a excepción de para el tratamiento terapéutico del organismo de animales.

5. Procedimiento para la preparación de agentes para combatir parásitos, caracterizado porque se mezcla un agente definido como en las reivindicaciones 1, 2 ó 3 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

10 6. Procedimiento para combatir parásitos animales, a excepción del tratamiento terapéutico del organismo de animales, caracterizado porque se deja actuar un agente tal como se define en las reivindicaciones 1, 2 ó 3 sobre parásitos animales y/o su hábitat.