

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 584**

51 Int. Cl.:  
**A01N 43/56** (2006.01)  
**A01N 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09002574 .3**  
96 Fecha de presentación: **30.06.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2060182**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Mezclas sinérgicas de agentes para el control de plagas de invertebrados de antranilamida**

30 Prioridad:  
**01.07.2004 US 584601 P**  
**29.03.2005 US 666073 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.06.2012**

73 Titular/es:  
**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**1007 MARKET STREET**  
**WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:  
**Annan, Isaac, Billy;**  
**Lahm, George, Philip;**  
**Selby, Thomas, Paul;**  
**Stevenson, Thomas, Martin;**  
**Portillo, Hector, Eduardo y**  
**Flexner, John, Lindsey**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 382 584 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

Mezclas sinérgicas de agentes para el control de plagas de invertebrados de antranilamida.

## Campo de la invención

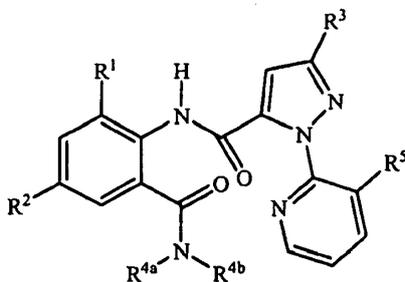
- 5 Esta invención se refiere a mezclas para el control de plagas de invertebrados que comprenden una cantidad biológicamente eficaz de una antranilamida, un *N*-óxido o una de sus sales y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados, y procedimientos no terapéuticos de su uso para el control de plagas de invertebrados tales como artrópodos en ambientes agronómicos y no agronómicos.

## Antecedentes de la invención

- 10 El control de plagas de invertebrados es extremadamente importante para conseguir una alta eficacia en los cultivos. Los daños ocasionados por las plagas de invertebrados en los cultivos agronómicos en crecimiento y almacenados pueden producir una reducción significativa de la productividad y, por lo tanto, pueden ocasionar un aumento en los costes para el consumidor. También es importante el control de las plagas de invertebrados en silvicultura, cultivos de invernaderos, plantas ornamentales, cultivos de viveros, productos de fibra y alimentarios almacenados, en ganadería, en artículos domésticos, césped, productos de la madera, y en la salud pública y de los animales. Hay muchos productos comercialmente disponibles para estos fines y en la práctica han sido usados como agentes individuales o como mezclas. Sin embargo, se siguen demandando todavía composiciones para el control de plagas y procedimientos económicamente más eficientes y ecológicamente seguros.

- 20 Siempre es deseable poder reducir la cantidad de agentes químicos liberados en el medio ambiente al tiempo que se asegure un control de las plagas eficaz. Aunque se han estudiado combinaciones de agentes para el control de plagas, generalmente no se da una alta acción sinérgica. La sinergia se ha descrito como "la acción cooperativa de dos componentes de una mezcla, de tal modo que el efecto total es mayor o más prolongado que la suma de los efectos de los dos (o más) tomados independientemente" (véase P. M. L. Yames, Neth. J. Plant Pathology 1964, 70, 73-80). Por lo tanto, es altamente deseable obtener una composición artropodocida que muestre un alto efecto de control con menores costes de producción concomitantes y menor impacto medioambiental.

- 25 El documento WO 03/015519 divulga derivados del ácido *N*-acil antranílico de Fórmula i que actúan como artropodocidas.

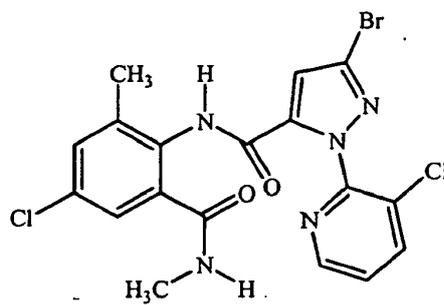


i

en la que, *inter alia*, R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, F, Cl o Br; R<sup>2</sup> es F, Cl, Br, I o CF<sub>3</sub>; R<sup>3</sup> es CF<sub>3</sub>, Cl, Br o OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; R<sup>4a</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>4b</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y R<sup>5</sup> es Cl o Br.

## 30 Compendio de la invención

Esta invención se refiere a una mezcla que comprende (a) un compuesto de Fórmula 1, 3-bromo-*N*-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida, un *N*-óxido, o una de sus sales,



1

y

- un componente (b) en el que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (b2) seleccionado del grupo que consiste en acefato, azinfós-metilo, cloretoxifós, clorprazofós, clorpirifós-metilo, cumafós, cianofenós, demetón-S-metilo-dimetoato, dioxabenzofós, diticofós, fenamifós, fenitrotión, malatión, metidatión, mipafox, monocrotofós, paratión, paratión-metilo, forato, fosadona, fosmet, pirimifós-metilo, piraclofós, quinalfós-metilo, temefós, ticofós, aldicarb, aldoxicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, carbofurán, carbosulfán, etiofencarb, furatiocarb, oxamilo, pirimicarb, triazamato, xilicarb y sus sales.

Las mezclas contienen opcionalmente otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de:

- 10 (b1) neonicotinoides;  
 (b3) moduladores de canales de sodio;  
 (b4) inhibidores de la síntesis de quitina;  
 (b5) agonistas de ecdisona;  
 (b6) inhibidores de la biosíntesis de lípidos;
- 15 (b7) lactonas macrocíclicas;  
 (b8) bloqueantes de canales de cloruro regulados por GABA;  
 (b9) imitadores de hormonas juveniles;  
 (b10) ligandos del receptor de rianodina;  
 (b11) ligandos del receptor de octopamina;
- 20 (b12) inhibidores del transportador de electrones en mitocondrias;  
 (b13) análogos de nereistoxina;  
 (b14) piridalilo;  
 (b15) flonicamid;  
 (b16) pimetrozina;
- 25 (b17) dieldrín;  
 (b18) metaflumizona;  
 (b19) agentes biológicos; y

sales de los compuestos de (b1) a (b18).

- 30 Esta invención también proporciona una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente eficaz de una mezcla de la invención y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, comprendiendo dicha composición opcionalmente además una cantidad eficaz de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

Esta invención también proporciona un procedimiento no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de una mezcla o composición de la invención, según se describe en el presente documento.

- 5 Esta invención proporciona además una composición pulverizadora que comprende una mezcla de la invención y un propulsor. Esta invención también proporciona una composición de cebo que comprende una mezcla de la invención; uno o más materiales alimenticios; opcionalmente un atrayente; y opcionalmente un humectante.

- 10 Esta invención proporciona además un dispositivo trampa para controlar una plaga de invertebrados que comprende dicha composición de cebo y una carcasa adaptada para alojar a dicha composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados pueda acceder a dicha composición de cebo desde una localización exterior a la carcasa, y en el que la carcasa está adaptada además para que esté situada dentro o cerca del lugar de una potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados.

### Descripción detallada de la invención

- 15 Según se usan en este documento, los términos o expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", o cualquiera otra de sus variaciones, se pretende que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, una mezcla, proceso, procedimiento, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitada a solo aquellos elementos sino que puede incluir otros elementos no expresamente nombrados o inherentes a dicha composición, mezcla, proceso, procedimiento, artículo o aparato. Además, a menos que se exprese lo contrario, "o" se refiere a una "o" inclusiva y no a una "o" exclusiva.
- 20 Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y ambos A y B son verdaderos (o están presentes).

- También, el uso de "un" o "uno/una" se emplean para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general de la invención. Esta descripción debería leerse para que incluyera uno, o al menos uno, y que lo singular también incluya lo plural, a menos que sea obvio que signifique otra cosa.
- 25

- Los compuestos en las mezclas y composiciones de esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen enantiómeros, diastereómeros, atropisómeros e isómeros geométricos. Un especialista en la técnica apreciará que un estereoisómero puede ser más activo y/o puede mostrar efectos beneficiosos cuando está enriquecido con respecto al otro u otros estereoisómeros o cuando se separa del otro u otros estereoisómeros. Además, el especialista sabe cómo separar, enriquecer y/o preparar de forma selectiva dichos estereoisómeros. De acuerdo con esto, la presente invención comprende una mezcla que comprende un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales, también denominado en este documento dicho compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales como "componente (a)"; y al menos un agente para el control de plagas de invertebrados que puede ser un compuesto (o una de sus sales) seleccionado de (b2) y opcionalmente otro agente seleccionado de (b1) y (b3) a (b18) o un agente biológico seleccionado de (b19) y al que se hace referencia también en el presente documento como "componente (b)". Las composiciones de la presente invención pueden incluir opcionalmente al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional, que si está presente en una composición será diferente del compuesto de Fórmula 1 y del componente (b). Estos compuestos biológicamente activos adicionales o agentes que incluyen insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento tales como estimulantes de raíces, esterilizantes químicos, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, otros compuestos biológicamente activos o bacterias entomopatógenicas, virus u hongos forman un pesticida multicomponente proporcionando un espectro más amplio de utilidad agrícola o no agronómica. Estos compuestos biológicamente activos o agentes adicionales pueden estar presentes como una mezcla de estereoisómeros, estereoisómeros individuales, o como una forma ópticamente activa.
- 30
- 35
- 40
- 45

- Las sales de los compuestos en la mezclas y composiciones de la presente invención incluyen sales de adición de ácidos con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como los ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propionico, salicílico, tartárico, 4-toluensulfónico o valérico. Las sales de los compuestos de la invención incluyen también aquellas formadas con bases orgánicas (por ejemplo, piridina o trietilamina) o bases inorgánicas (por ejemplo, hidruros, hidróxidos, o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario) cuando el compuesto contiene un grupo ácido tal como un ácido carboxílico o fenol.
- 50

Las realizaciones de la presente invención incluyen:

- 55 Realización 1. Una mezcla que comprende un componente (a) y un componente (b) en el que el componente (a) es un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales.

## ES 2 382 584 T3

- Realización 2. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además al menos un agente para el control de plagas seleccionado del grupo que consiste en (b1) neonicotinoides, y (b3) moduladores de canales de sodio.
- 5 Realización 3. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) que comprende además un compuesto seleccionado de (b1) neonicotinoides.
- Realización 4. La mezcla de la Realización 3 en la que el componente (b1) se selecciona del grupo que consiste en piridilmetilaminas tales como acetamiprid y tiacloprid; nitrometilenos tales como nitenpiram y nitiazina; y nitroguanidinas tales como clotianidín, dinotefurán, imidacloprid y tiametoxam.
- 10 Realización 5. La mezcla de la Realización 4 en la que el componente (b1) es dinotefurán, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid o tiametoxam.
- Realización 5a. La mezcla de la Realización 4 en la que el componente (b1) es dinotefurán.
- Realización 5b. La mezcla de la Realización 5 en la que el componente (b1) es imidacloprid.
- Realización 5c. La mezcla de la Realización 5 en la que el componente (b1) es nitenpiram.
- 15 Realización 5d. La mezcla de la Realización 5 en la que el componente (b1) es tiacloprid.
- Realización 5e. La mezcla de la Realización 5 en la que el componente (b1) es tiametoxam.
- Realización 6. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b2) es oxamilo.
- Realización 7. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b3) moduladores de canales de sodio.
- 20 Realización 8. La mezcla de la Realización 7 en la que el componente (b3) se selecciona del grupo que consiste en piretroides tales como aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenflutrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, penetrina, proflutrina, resmetrina, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y zeta-cipermetrina; piretroides no éster tales como etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbute y silafluofeno; oxadiazinas tales como indoxacarb; y piretrinas naturales tales como cinerina-I, cinerina-II, jasmolina-I, jasmolina-II, piretrina-I y piretrina-II.
- 25 Realización 9. La mezcla de la Realización 8 en la que el componente (b3) es deltametrina, indoxacarb o lambda-cihalotrina.
- 30 Realización 9a. La mezcla de la Realización 9 en la que el componente (b3) es deltametrina.
- Realización 9b. La mezcla de la Realización 9 en la que el componente (b3) es indoxacarb.
- Realización 9c. La mezcla de la Realización 9 en la que el componente (b3) es lambda-cihalotrina.
- Realización 10. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b4) inhibidores de la síntesis de quitina.
- 35 Realización 11. La mezcla de la Realización 10 en la que el componente (b4) se selecciona del grupo que consiste en bistriflurón, buprofezina, clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón y triflumurón.
- Realización 12. La mezcla de la Realización 11 en la que el componente (b4) es hexaflumurón o novalurón.
- 40 Realización 13. La mezcla de la Realización 12 en la que el componente (b4) es hexaflumurón.
- Realización 14. La mezcla de la Realización 12 en la que el componente (b4) es novalurón.
- Realización 15. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b5) agonistas de ecdisona.
- 45 Realización 16. La mezcla de la Realización 15 en la que el componente (b5) se selecciona del grupo que consiste en azadiractina, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida.
- Realización 17. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b6) inhibidores de la biosíntesis de lípidos.

## ES 2 382 584 T3

- Realización 18. La mezcla de la Realización 17 en la que el componente (b6) es espiromesifeno o espiridiclofeno.
- Realización 19. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b7) lactonas macrocíclicas.
- 5 Realización 20. La mezcla de la Realización 19 en la que el componente (b7) se selecciona del grupo que consiste en espinosad, abamectina, avermectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, milbemectina, milbemicina oxima, moxidectina, nemadectina y selamectina.
- Realización 21. La mezcla de la Realización 20 en la que el componente (b7) es espinosad o abamectina.
- Realización 21a. La mezcla de la Realización 21 en la que el componente (b7) es espinosad.
- 10 Realización 21b. La mezcla de la Realización 21 en la que el componente (b7) es abamectina.
- Realización 22. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b8) bloqueadores de canales de cloruro regulados por GABA.
- Realización 23. La mezcla de la Realización 22 en la que el componente (b8) se selecciona del grupo que consiste en acetoprol, endosulfán, etiprol, fipronilo y vaniliprol.
- 15 Realización 24. La mezcla de la Realización 23 en la que el componente (b8) es fipronilo.
- Realización 25. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b8) comprende además un compuesto seleccionado de (b9) imitadores de las hormonas juveniles.
- Realización 26. La mezcla de la Realización 25 en la que el componente (b9) se selecciona del grupo que consiste en epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno y tripreno.
- 20 Realización 27. La mezcla de la Realización 26 en la que el componente (b9) es fenoxicarb o metopreno.
- Realización 27a. La mezcla de la Realización 27 en la que el componente (b9) es fenoxicarb.
- Realización 27b. La mezcla de la Realización 27 en la que el componente (b9) es metopreno.
- Realización 28. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b10) ligandos del receptor de rianodina.
- 25 Realización 29. La mezcla de la Realización 28 en la que el componente (b10) se selecciona del grupo que consiste en rianodina y otros productos de *Ryania speciosa* Vahl. (Flacourtiaceae) que son ligandos del receptor de rianodina, antranilamidas y diamidas ftálicas tales como flubendiamida.
- Realización 30. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b11) ligandos del receptor de octopamina.
- 30 Realización 31. La mezcla de la Realización 30 en la que el componente (b11) es amitraz o clordimeform.
- Realización 31a. La mezcla de la Realización 31 en la que el componente (b11) es amitraz.
- Realización 32. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b12) inhibidores del transporte de electrones en mitocondrias.
- 35 Realización 33. La mezcla de la Realización 32 en la que el componente (b12) se selecciona del grupo que consiste en acequinocilo, clofenapir, diafentiurón, dicofol, fenazaquin, fenpiroximato, hidrametilnona, piridabén, rotenona, tebufenpirad y tolfenpirad.
- Realización 34. La mezcla de la Realización 34 en la que el componente (b12) es clofenapir, hidrametilnona o piridabén.
- 40 Realización 34a. La mezcla de la Realización 34 en la que el componente (b12) es clofenapir.
- Realización 34b. La mezcla de la Realización 34 en la que el componente (b12) es hidrametilnona.
- Realización 34c. La mezcla de la Realización 34 en la que componente (b) es piridabén.
- Realización 35. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un compuesto seleccionado de (b13) análogos de nereistoxina.

- Realización 36. La mezcla de la Realización 35 en la que el componente (b13) se selecciona del grupo que consiste en bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap.
- Realización 37. La mezcla de la Realización 36 en la que el componente (b13) es cartap.
- Realización 38. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además piridaliilo.
- 5 Realización 39. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además flonicamid.
- Realización 40. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además pimetrozina.
- Realización 41. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además dieldrín.
- Realización 42. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además metaflumizona.
- 10 Realización 43. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además un agente seleccionado de (b19) agentes biológicos.
- Realización 44. La mezcla de la Realización 43 en la que el componente (b19) se selecciona del grupo que consiste en *Bacillus thuringiensis* ssp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* ssp. *kurstaki*, delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*, virus de la granulosis (CpGV y CmGV) virus de la polihedrosis nuclear (NPV, por ejemplo, "Gemstar").
- 15 Realización 45. La mezcla de la Realización 1 en la que el componente (b) comprende además al menos un agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19) y en el que cualquier compuesto seleccionado de cualquiera de los grupos (b1) a (b18) puede estar en forma de una sal.
- 20 Tienen también interés como realizaciones las composiciones artropodocidas de la presente invención que comprenden una cantidad biológicamente eficaz de una mezcla de las Realizaciones 1 a 45 y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido, un diluyente líquido y opcionalmente al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Las realizaciones de la invención incluyen además procedimientos para controlar una plaga de invertebrados que comprenden poner en
- 25 contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de una mezcla de cualquiera de las Realizaciones 1 a 45 (por ejemplo, como la composición descrita en este documento). Es de interés un procedimiento que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de la mezcla de la Realización 1-4, 6, 7, 8, 15-20, 22, 23, 25, 26, 28-33, 35, 36 o 38-45.
- 30 Las realizaciones de la invención también incluyen una composición pulverizadora que comprende una mezcla de cualquiera de las realizaciones 1 a 45 y un propulsor. Es de interés una composición para pulverización que comprende la mezcla de la Realización 1-4, 6, 7, 8, 15-20, 22, 23, 25, 26, 28-33, 35, 36 o 38-45. Las realizaciones de la invención incluyen además una composición de cebo que comprende una mezcla de cualquiera de las realizaciones 1 a 45; uno o más materiales alimenticios; opcionalmente un atrayente; y opcionalmente un
- 35 humectante. Es de interés una composición de cebo que comprende la mezcla de la Realización 1-4, 6, 7, 8, 15-20, 22, 23, 25, 26, 28-33, 35, 36 o 38-45.
- Las realizaciones de la invención también incluyen un dispositivo para controlar una plaga de invertebrados que comprende dicha composición de cebo y una carcasa adaptada que aloja dicha composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la
- 40 abertura de tal modo que la plaga de invertebrados tenga acceso a dicha composición de cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en el que la carcasa está adaptada además para situarse dentro o cerca de un lugar de potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados. Es de interés un dispositivo en el que la composición de cebo comprende la mezcla de la Realización 1-4, 6, 7, 8, 15-20, 22, 23, 25, 26, 28-33, 35, 36 o 38-45.
- El compuesto de Fórmula 1 puede prepararse mediante uno o más de los procedimientos y sus variaciones según se describe en la publicación de la solicitud de patente internacional WO 03/015519. Los procedimientos de síntesis
- 45 para la preparación de N-óxidos de heterociclos y aminas terciarias se conocen muy bien por los especialistas en la técnica, incluyendo la oxidación de heterociclos y aminas terciarias con peroxiácidos tales como ácido peracético y m-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo, perborato sódico y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos procedimientos para la preparación de N-óxidos se han descrito y revisado extensamente en la bibliografía, véase, por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, páginas 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler and B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, páginas 18-20, A. J. Boulton and A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett and B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, páginas 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler and B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 9, páginas. 285-291, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman and E. S. G. Werstiuk en *Advances*
- 50 in *Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, páginas 390-392, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Los agentes de control de plagas de invertebrados de los grupos (b1), (b2), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11) (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17) y (b18) se han descrito en las patentes publicadas y separatas de revistas científicas. La mayor parte de los compuestos de los grupos (b1) a (b18) y los agentes biológicos del grupo (b19) están disponibles comercialmente como ingredientes activos en productos para el control de plagas de invertebrados. Estos compuestos y agentes biológicos se describen en compendios tales como The Pesticide Manual, edición 13ª, C. D. S. Thomlin (Ed.), British Crop Protection Council, Surrey, Reino Unido, 2003. Algunos de estos grupos se describen también a continuación.

#### Neonicotinoides (grupo (b1))

10 Todos los neonicotinoides actúan como agonistas en el receptor nicotínico de acetilcolina en el sistema nervioso central de los insectos. Esto causa la excitación de los nervios y la eventual parálisis, lo que conduce a su muerte. Debido al modo de acción de los neonicotinoides, no hay resistencia inespecífica respecto a otras clases de insecticidas convencionales tales como los carbamatos, organofosfatos y piretroides. Una revisión de los neonicotinoides se describe en Pestology 2003, 27, páginas 60-63; Annual Review of Entomology 2003, 48, páginas 339-364; y referencias citadas en este documento.

15 Los neonicotinoides actúan como venenos de contacto agudo y del estomago, combinan propiedades sistémicas con tasas de aplicación relativamente bajas, y son relativamente no tóxicos para los vertebrados. Hay muchos compuestos en este grupo que incluyen piridilmetilaminas tales como acetamiprid y tiacloprid; nitrometilenos tales como nitenpiram y nitiazina; nitroguanidinas tales como clotianidin, dinotefurán, imidacloprid y tiametoxam.

#### Inhibidores de colinesterasa (grupo (b2))

20 Se sabe que hay dos clases químicas de compuestos que inhiben a la colinesterasa; una es la de los organofosfatos y la otra es la de los carbamatos. Los organofosfatos implican la fosforilación de la enzima, mientras que los carbamatos implican una carbamilación reversible de la enzima. Una revisión general del modo de acción de los insecticidas se presenta en "Insecticides with Novel Modes de Action: Mechanism and Application", I. Ishaaya, et al (Ed.), Springer:Berlin, 1998.

#### 25 Moduladores de canales de sodio (grupo (b3))

Los compuestos insecticidas que actúan como moduladores de canales de sodio interrumpen el normal funcionamiento de los canales de sodio dependientes del voltaje en los insectos, lo que causa una rápida parálisis o colapso después de la aplicación de estos insecticidas. Revisiones de insecticidas que se dirigen a los canales de sodio de la membrana nerviosa se presentan, por ejemplo, en Toxicology 2002, 171, páginas 3-59; Pest Management Sci. 2001, 57, páginas 153-164; y referencias citadas en este documento. Los moduladores de los canales de sodio se han agrupado juntos según su semejanza en la estructura química en cuatro clases, incluyendo piretroides, piretroides no éster, oxidiazinas y piretrinas naturales. Los piretroides incluyen aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenflutrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, permetrina, proflutrina, resmetrina, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y zeta-cipermetrina. Los piretroides no éster incluyen etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbute y silafluofeno. Las oxadiazinas incluyen indoxacarb. Las piretrinas naturales incluyen cinerina-I, cinerina-II, jasmolina-I, jasmolina-II, piretrina-I y piretrina-II.

#### Otros grupos insecticidas

40 Los inhibidores de la síntesis de quitina (b4) incluyen bistriflurón, buprofezina, clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón y triflumurón.

Los agonistas de ecdisona (b5) incluyen azadiractina, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida.

Los inhibidores de la biosíntesis de lípidos (b6) incluyen espiromesifeno y espiridiclofeno.

45 Las lactonas macrocíclicas (b7) incluyen espinosad, abamectina, avermectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, milbemectina, milbemicina oxima, moxidectina, nemadectina y selamectina.

Los bloqueantes de canales de cloruro regulados por GABA (b8) incluyen acetoprol, endosulfán, etiprol, fipronil y vaniliprol.

Los imitadores de hormonas juveniles (b9) incluyen epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, metopreno, piriproxifeno y tripreno.

50 Los ligandos del receptor de rianodina (b10) incluyen rianodina y otros productos relacionados de *Ryania speciosa* Vahl. (Flacourtiaceae), antranilamidas distintas del compuesto de Fórmula 1 y diamidas fálicas (divulgadas en los documentos JP-A-11-240857 y JP-A-2001-131141) tales como flubendiamida.

Los ligandos del receptor de octopamina (b 11) incluyen amitraz y clordimeform.

Los inhibidores del transportador de electrones en mitocondrias (b12) incluyen ligandos que se unen a sitios del complejo I, II o III para inhibir la respiración celular. Tales inhibidores del transportador de electrones mitocondrial incluyen acequinocilo, clorfenapir, diafentiurón, dicofol, fenazaquin, fenpiroximato, hidrametilnona, piridabén, rotenona, tebufenpirad y tolfenpirad.

5 Los análogos de nereistoxina (b13) incluyen bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap.

Los agentes biológicos (b19) incluyen bacterias entomopatógenicas tales como *Bacillus thuringiensis* ssp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* ssp. *kurstaki*, delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*, hongos entomopatógenicos tales como *Beauveria bassiana* y virus entomopatógenicos tales como el virus de la granulosis (CpGV y CmGV) y el virus de la polihedrosis nuclear (NPV, por ejemplo, "Gemstar").

10 Otros Insecticidas, Acaricidas, Nematicidas

Hay muchos insecticidas, acaricidas y nematicidas conocidos como los que divulgan en The Pesticide Manual 13<sup>a</sup> Ed. 2003 incluyendo aquellos cuyo modo de acción no está todavía claramente definido y aquellos que son una clase de compuesto sencillo incluyendo amidoflomet (S-1955), bifenazato, clorfenmidina, dieldrín, diofenolán, fenotiocarb, flufenerim (UR-50701), metaldehído, metaflumizona (BASF-320), metoxiclor; bactericidas tales como estreptomocina; acaricidas tales como quinometionat, clorobencilato, cihexatina, dienoclor, etoxazol, óxido de fenbutatina, hexitiazox y propargita.

15

Las relaciones en peso de componente (b) respecto al compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales en las mezclas, composiciones y procedimientos de la presente invención varían de forma típica de 150:1 a 1:200, preferentemente de 150:1 a 1:50, más preferentemente de 50:1 a 1:10 y lo más preferentemente de 5:1 a 1:5. Son de interés las mezclas, composiciones y procedimientos en los que el componente (b) es un compuesto seleccionado de (b2) y la relación en peso de componente (b) respecto al compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales varía de 200:1 y 1:100.

20

Son también de interés las mezclas, composiciones y procedimientos de la presente invención en los que el componente (b) es un compuesto de (b2) y la relación en peso de componente (b) respecto al compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales varía de 150:1 a 1:25.

25

La Tabla 1 enumera las combinaciones específicas del compuesto de Fórmula 1 con otro agente de control de plagas de invertebrados ilustrativo de la mezclas, composiciones y procedimientos de la presente invención. La primera columna de la Tabla 1 enumera el grupo al que el componente (b) pertenece (por ejemplo, "b1" en la primera línea). La segunda columna de la Tabla 1 enumera el agente de control de plagas de invertebrados específico (por ejemplo, "Acetamiprid" en la primera línea). La tercera columna de la Tabla 1 enumera el intervalo atípico de relaciones en peso de tasas en las que el componente (b) se aplica respecto al compuesto de Fórmula 1 (por ejemplo, "de 150:1 a 1:200" de acetamiprid respecto al compuesto de Fórmula 1 en peso). La cuarta y quinta columnas enumeran respectivamente una realización de un intervalo de relación en peso y otra realización de un intervalo de relación en peso para tasas de aplicaciones. Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla 1 describe específicamente la combinación del compuesto de Fórmula 1 con acetamiprid, identifica que acetamiprid es un miembro del componente (b) grupo (b1), e indica que el acetamiprid y el compuesto de Fórmula 1 se aplican típicamente en una relación en peso de 150:1 a 1:200, siendo una realización de 10:1 a 1:100 y siendo otra realización de 5:1 a 1:25. Las líneas restantes de la Tabla 1 se construyen de una forma similar.

30

35

Tabla 1

Componente (b)	Agente de control de plagas de invertebrados	Relación en peso típica	Relación en peso preferida	Relación en peso más preferida
b1	Acetamiprid	de 150:1 a 1:200	de 10:1 a 1:100	de 5:1 a 1:25
b1	Clotianidin	de 100:1 a 1:400	de 10:1 a 1:25	de 5:1 a 1:5
b1	Dinotefurán	de 150:1 a 1:500	de 10:1 a 1:100	de 5:1 a 1:25
b1	Imidacloprid	de 100:1 a 1:400	de 10:1 a 1:25	de 5:1 a 1:10
b1	Nitenpiram	de 150:1 a 1:200	de 10:1 a 1:50	de 5:1 a 1:25
b1	Nitiazina	de 150:1 a 1:200	de 10:1 a 1:50	de 5:1 a 1:25
b1	Tiacloprid	de 100:1 a 1:250	de 15:1 a 1:30	de 5:1 a 1:5
b1	Tiametoxam	de 150:1 a 1:500	de 20:1 a 1:50	de 5:1 a 1:10
b2	Metomilo	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:25	de 5:1 a 1:10

ES 2 382 584 T3

(continuación)

Componente (b)	Agente de control de plagas de invertebrados	Relación en peso típica	Relación en peso preferida	Relación en peso más preferida
b2	Oxamilo	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10	de 5:1 a 1:1
b2	Tiodicarb	de 200:1 a 1:100	de 150:1 a 1:25	de 50:1 a 1:5
b2	Triazamato	de 200:1 a 1:100	de 150:1 a 1:25	de 50:1 a 1:5
b3	Bifentrina	de 100:1 a 1:10	de 50:1 a 1:5	de 10:1 a 1:1
b3	Deltametrina	de 50:1 a 1:500	de 25:1 a 1:50	de 10:1 a 1:10
b3	Esfenvalerato	de 100:1 a 1:10	de 50:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b3	Indoxacarb	de 100:1 a 1:100	de 25:1 a 1:25	de 10:1 a 1:10
b3	Lambda-cihalotrina	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b3	Piretrina	de 100:1 a 1:10	de 50:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b4	Buprofezina	de 200:1 a 1:150	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:5
b4	Ciromazina	de 200:1 a 1:150	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:5
b4	Hexaflumurón	de 200:1 a 1:150	de 100:1 a 1:10	de 50:1 a 1:1
b4	Lufenurón	de 200:1 a 1:150	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:5
b4	Novalurón	de 250:1 a 1:150	de 100:1 a 1:10	de 50:1 a 1:1
b5	Azadiractina	de 100:1 a 1:120	de 20:1 a 1:10	de 1:1 a 1:5
b5	Metoxifenoza	de 50:1 a 1:750	de 25:1 a 1:250	de 1:1 a 1:100
b5	Tebufenozida	de 50:1 a 1:250	de 25:1 a 1:150	de 1:1 a 1:25
b6	Espiridiclofeno	de 200:1 a 1:200	de 20:1 a 1:20	de 10:1 a 1:10
b6	Espiromesifeno	de 200:1 a 1:200	de 20:1 a 1:20	de 10:1 a 1:10
b7	Abamectina	de 50:1 a 1:500	de 25:1 a 1:250	de 5:1 a 1:100
b7	Benzoato de emamectina	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b7	Espinosad	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b8	Fipronilo	de 50:1 a 1:100	de 25:1 a 1:50	de 5:1 a 1:25
b9	Fenoxicarb	de 250:1 a 1:100	de 150:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10
b9	Metopreno	de 500:1 a 1:100	de 250:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10
b9	Piriproxifeno	de 200:1 a 1:100	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10
b10	Antranilamida	de 100:1 a 1:200	de 20:1 a 1:100	de 1:1 a 1:50
b10	Flubendiamida	de 100:1 a 1:200	de 20:1 a 1:100	de 1:1 a 1:50
b10	Rianodina	de 100:1 a 1:120	de 20:1 a 1:10	de 1:1 a 1:5
b11	Amitraz	de 250:1 a 1:100	de 100:1 a 1:50	de 25:1 a 1:10
b12	Clorfenapir	de 1200:1 a 1:200	de 400:1 a 1:100	de 200:1 a 1:50
b12	Hidrametilnona	de 100:1 a 1:500	de 20:1 a 1:100	de 1:1 a 1:10
b12	Piridabén	de 200:1 a 1:100	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10
b13	Cartap	de 100:1 a 1:1000	de 50:1 a 1:500	de 5:1 a 1:100

(continuación)

Componente (b)	Agente de control de plagas de invertebrados	Relación en peso típica	Relación en peso preferida	Relación en peso más preferida
b14	Piridalilo	de 200:1 a 1:100	de 100:1 a 1:50	de 50:1 a 1:10
b15	Flonicamida	de 20:1 a 1:500	de 15:1 a 1:250	de 5:1 a 1:50
b16	Pimetrozina	de 200:1 a 1:500	de 150:1 a 1:250	de 50:1 a 1:50
b17	Dieldrín	de 200:1 a 1:500	de 100:1 a 1:100	de 25:1 a 1:50
b18	Metaflumizona	de 200:1 a 1:200	de 100:1 a 1:100	de 20:1 a 1:20
b19	Delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b19	<i>Beauveria bassiana</i>	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1
b19	NPV (por ejemplo, Gemstar)	de 50:1 a 1:10	de 25:1 a 1:5	de 5:1 a 1:1

Son de interés las mezclas y composiciones de esta invención que también pueden mezclarse con uno o más de otros compuestos o agentes biológicamente activos incluyendo insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento tales como estimulantes de raíces, esterilizantes químicos, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, otros compuestos biológicamente activos o bacterias entomopatógenicas, virus u hongos que forman un pesticida multicomponente que proporciona un espectro incluso más amplio de utilidad agrícola o no agronómica. Así, la presente invención también pertenece a una mezcla o una composición que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1, uno de sus *N*-óxidos, o una de sus sales agrícolas o no agronómicas adecuadas (componente (a)); una cantidad eficaz de al menos un compuesto biológicamente activo adicional (o una de sus sales) o un agente seleccionado del grupo que consiste en (b2) y opcionalmente también de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18), (b19) (componente (b)); y puede comprender además al menos uno de un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido y opcionalmente comprender además una cantidad eficaz de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Tales compuesto(s) o agente(s) opcionalmente biológicamente activo(s) si están presentes con la mezclas y composiciones de esta invención serán diferentes de los componentes (a) y (b), dicho(s) compuesto(s) o agente(s) biológicamente activo(s) adicionales puede(n) ser un insecticida, un acaricida, un nematocida o un fungicida. Los ejemplos de un insecticida incluyen un compuesto (o su sal) seleccionado del grupo que consiste en amidoflumet (S-1955), bifenazato, clorfenmidina, diofenolán, fenotiocarb, flufenimer (UR-50701), metaldehído, metoxiclor; e incluyendo ejemplos de fungicidas acibenzolar-S-metilo, azoxistrobina, benalazi-M, bentiavalicarb, benomilo, blastidina-S, mezcla Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), boscalid, bromuconazol, butiobato, carpropamid, captafol, captán, carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clotrimazol, oxiclóruo de cobre, sales de cobre, cimoxanilo, ciazofamid, ciflufenamid, ciproconazol, ciprodinilo, diclocimet, diclomezina, diclorón, difenoconazol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dodina, edifenfós, epoxiconazol, etaboxam, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamid, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentín acetato, fentín hidróxido, fluzinam, fludioxonilo, flumorf, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, furalaxilo, furametapir, guazatina, hexaconazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isoprotilano, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanapirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metominostrobina/fenominostrobina, metrafenona, miconazol, miclobutanilo, neo-asozin (metanoarsonato férrico), nuarimol, orizastrobina, oxadixilo, oxpoconazol, penconazol, pencicurón, picobenzamid, picoxistrobina, probenazol, procloraz, propamocarb, propiconazol, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirimetanilo, pirifenox, piroquilon, quinoxifeno, siltiofam, simeconazol, sipconazol, spiroxamina, azufre, tebuconazol, tetraconazol, tiadinilo, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tolilfluanid, triadimefón, triadimenol, triarimol, triciclazol, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina, vinclozolin y zoxamida. Las composiciones de esta invención pueden aplicarse a plantas genéticamente transformadas para expresar proteínas tóxicas en plagas de invertebrados (tales como la toxina de *Bacillus thuringiensis*). El efecto de los compuestos de control de plagas de invertebrados de esta invención aplicados de forma exógena puede ser sinérgico con las proteínas tóxicas expresadas.

La relaciones en peso de estos diversos modelos de mezcla respecto al compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales de esta invención varían típicamente de 200:1 a 1:150, siendo una realización de 150:1 a 1:50, siendo otra realización de 50:1 a 1:10 y siendo otra realización de 5:1 a 1:5.

Las mezclas y composiciones de esta invención son útiles para el control de plagas de invertebrados. En ciertos casos, serán particularmente ventajosas para el control de la resistencia combinaciones con otros ingredientes

activos para el control de plagas de invertebrados que tengan un espectro de control similar pero diferente modo de acción.

Formulación/Utilidad

5 Las mezclas de esta invención pueden usarse generalmente como una formulación o composición con un vehículo adecuado para usos agronómicos y no agronómicos que comprende al menos uno de un diluyente líquido, un diluyente sólido o un tensioactivo. Los ingredientes de la formulación, mezcla o composición pueden seleccionarse para que sean coherentes con las propiedades físicas de los ingredientes activos, modo de aplicación y factores medioambientales tales como tipo de tierra, humedad y temperatura. Las formulaciones útiles incluyen líquidos tales como soluciones (incluyendo concentrados emulsionables), suspensiones, emulsiones (incluyendo microemulsiones y/o suspoemulsiones) y similares, que opcionalmente pueden estar espesadas en geles. Las formulaciones útiles incluyen además sólidos tales como polvos, gránulos, aglomerados, comprimidos, películas (incluyendo tratamiento de semillas) y similares que pueden ser dispersables en agua ("humectables") o solubles en agua. El ingrediente activo puede estar (micro)encapsulado y formando una suspensión o formulación sólida; como alternativa, la formulación entera del ingrediente activo puede estar encapsulada (o "recubierta"). La encapsulación puede controlar o retrasar la liberación del ingrediente activo. Las composiciones de la invención también pueden comprender opcionalmente nutrientes para plantas, por ejemplo un composición fertilizante que comprende al menos un nutriente para plantas seleccionado de nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, hierro, cobre, boro, manganeso, zinc y molibdeno. Son de interés las composiciones que comprenden al menos una composición fertilizante que comprende al menos un nutriente para plantas seleccionado de nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio. Las composiciones de la presente invención que comprenden además al menos un nutriente para plantas pueden estar como líquidos o como sólidos. Son de interés las formulaciones sólidas en forma de gránulos, pequeñas barras o comprimidos. Las formulaciones sólidas que comprenden una composición fertilizante pueden prepararse mezclando la mezcla o composición de la presente invención con la composición fertilizante junto con los ingredientes de formulación y luego preparando la formulación mediante procedimientos tales como granulación o extrusión. O bien, las formulaciones sólidas pueden prepararse pulverizando una solución o suspensión de una mezcla o composición de la presente invención en un disolvente volátil sobre una composición fertilizante previamente preparada en la forma de mezclas dimensionalmente estables, por ejemplo, gránulos, pequeñas barras o comprimidos, y luego evaporando el disolvente. Las formulaciones pulverizables pueden diluirse en medios adecuados y usarse en volúmenes de pulverización de aproximadamente uno a varios cientos de litros por hectárea. 20 25 30 Las composiciones a alta concentración pueden usarse principalmente como intermedios para otras formulaciones.

Las formulaciones contendrán típicamente cantidades eficaces de ingrediente activo, diluyente y tensioactivo, dentro de los siguientes intervalos aproximados que constituyen hasta 100 por ciento en peso.

	Porcentaje en Peso		
	Ingredientes activos	Diluyente	Tensioactivo
Gránulos, Comprimidos y Polvos Dispersables en Agua o Solubles en Agua.	0,001-90	0-99,999	0-15
Suspensiones, Emulsiones, Soluciones (incluyendo Concentrados Emulsionables)	1-50	40-99	0-50
Polvos Finos	1-25	70-99	0-5
Gránulos y Aglomerados	0,001-99	5-99,999	0-15
Composiciones a Alta Concentración	90-99	0-10	0-2

35 Se describen diluyentes sólidos típicos en Watkins, *et al.*, Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2ª Ed., Dorland Books, Caldwell, Nueva Jersey. Se describen diluyentes líquidos típicos en Marsden, Solvents Guide, 2nd Ed., Interscience, Nueva York, 1950. McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Allured Publ. Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, así como en Sisely and Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1964, lista de tensioactivos y usos recomendados. Todas las formulaciones pueden contener cantidades menores de aditivos para reducir la espuma, el apelmazamiento, la corrosión, el crecimiento microbiológico y similares, o espesantes para aumentar la viscosidad.

40 Los tensioactivos incluyen, por ejemplo, alcoholes polietoxilados, alquilfenoles polietoxilados, ésteres de ácido graso de sorbitan polietoxilados, dialquil sulfosuccinatos, alquilsulfatos, alquilbencenosulfonatos, organosiliconas, *N,N*-dialquiltauratos, sulfonatos de lignina, condensados de naftaleno sulfonato formaldehído, policarboxilatos, ésteres de glicerol, copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno y alquilpoliglicósidos donde el número de unidades de glucosa, denominado grado de polimerización (G.P.), puede estar en el intervalo de 1 a 3 y las unidades de alquilo pueden estar en el intervalo de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> (véase Pure and Applied Chemistry 72, 1255-1264). Los diluyentes 45

sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorilonita, atapulgita y caolín, almidón, azúcar, sílice, talco, tierra de diatomeas, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato sódico y sulfato sódico. Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, *N*-alquilpirrolidona, etilenglicol, polipropilenglicol, parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetina, aceites de oliva, ricino, linaza, tung, sésamo, maíz, coco, semilla de algodón, semilla de soja, semilla de colza y coco, ésteres de ácidos grasos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos y alcoholes tales como metanol, ciclohexanol, decanol y alcohol tetrahidrofurfurílico.

Las formulaciones útiles de esta invención también pueden contener materiales conocidos como adyuvantes de formulación incluyendo antiespumantes, formadores de película y tintes y son muy conocidos por los expertos en la técnica.

Los antiespumantes pueden incluir líquidos dispersables en agua que comprenden poliorganosiloxanos tales como Rhodorsil® 416. Los formadores de película pueden incluir poli(acetatos de vinilo), copolímeros de poli(acetato de vinilo), copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) y ceras. Los tintes pueden incluir composiciones colorantes líquidos dispersables en agua tales como colorante rojo Pro-lzed®. Cualquier experto en la técnica apreciará que esto es una lista no exhaustiva de adyuvantes de formulación. Los ejemplos de adyuvantes de formulación adecuados incluyen los mencionados en este documento y los mencionados en McCutcheon's 2001, Volumen 2: Functional Materials, publicado por MC Publishing Company y la publicación PCT WO 03/024222.

Las disoluciones, que incluyen los concentrados emulsionables, se pueden preparar por simple mezcla de los ingredientes. Los polvos finos y polvos normales pueden prepararse por molienda y, habitualmente, por molienda en un molino de martillos o molino de energía de fluidos. Las suspensiones se preparan habitualmente por molienda por vía húmeda; véase, por ejemplo, el documento U.S. 3,060,084. Los gránulos y aglomerados pueden prepararse por pulverización del material activo sobre vehículos granulares preformados o por técnicas de aglomeración. Véase Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, páginas 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook 4th Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y siguientes y el documento WO 91/13546. Los aglomerados pueden prepararse como se describe en el documento U.S. 4,172,714. Los gránulos dispersables en agua y solubles en agua se pueden preparar como se enseña en los documentos U.S. 4,144,050, U.S. 3,920,442 y DE 3,246,493. Los comprimidos se pueden preparar como se enseña en los documentos U.S. 5,180,587, U.S. 5,232,701 y U.S. 5,208,030. Las películas se pueden preparar como se enseña en los documentos GB 2,095,558 y U.S. 3,299,566.

Para más información relativa a la técnica de formulación véanse los documentos U.S. 3,235,361, Col. 6, línea 16 a Col. 7, línea 19 y Ejemplos 10-41; U.S. 3,309,192, Col. 5, línea 43 a Col. 7, línea 62 y Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 y 169-182; U.S. 2,891,855, Col. 3, línea 66 a Col. 5, línea 17 y Ejemplos 1-4; Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96; y Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

En los siguientes Ejemplos, todos los porcentajes están en peso y todas las formulaciones se preparan por las rutas convencionales. "Ingredientes activos" se refiere al agregado de agentes de control de plagas de invertebrados que consiste en el componente (b) en combinación con el compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales. Se cree que el experto en la técnica, usando la descripción anterior, puede utilizar la presente invención sin elaboración adicional en su alcance más completo. Los Ejemplos siguientes se interpretan, por tanto, como meramente ilustrativos, y no limitantes de la descripción bajo ninguna forma en absoluto. Los porcentajes están en peso excepto cuando se indique otra cosa.

**Ejemplo A**

Polvo Humectable	
Ingredientes activos	65,0%
Dodecifenol polietilenglicol éter	2,0%
Ligninsulfonato sódico	4,0%
Silicoaluminato sódico	6,0%
Montmorilonita (calcinada)	23,0%

**Ejemplo B**

Gránulo	
<hr/>	
Ingredientes activos	10,0%
Gránulos de atapulgita (bajo contenido en materia volátil, 0,71/0,30 mm; Tamices U.S.S. N° 25-50)	90,0%

**Ejemplo C**

Aglomerado Extrudido	
<hr/>	
Ingredientes activos	25,0%
Sulfato sódico anhidro	10,0%
Ligninsulfonato de calcio en bruto	5,0%
Alquilnaftalenosulfonato sódico	1,0%
Bentonita de calcio/magnesio	50,0%

**Ejemplo D**

Concentrado Emulsionable	
<hr/>	
Ingredientes activos	20,0%
Mezcla de sulfonatos de aceites solubles y éteres polioxietilénicos	10,0%
Isoforona	70,0%

**Ejemplo E**

Microemulsión	
<hr/>	
Ingredientes activos	5,0%
Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30,0%
Alquilpoliglicósido	30,0%
Monooleato de glicerilo	15,0%
Agua	20,0%

5 **Ejemplo F**

Tratamiento de semilla	
<hr/>	
Ingredientes activos	20,00%
Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	5,00%
Cera montana	5,00%
Ligninsulfonato de calcio	1,00%
Copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno	2,00%
Alcohol de estearilo (POE 20)	0,20%
Poliorganosilano	0,05%
Tinte de colorante rojo	65,75%
Agua	

**Ejemplo G**

Barra de fertilizante	
Ingredientes activos	2,50%
Copolímero de pirrolidona-estireno	4,80%
16-Etoxilado de tristirilfenilo	2,30%
Talco	0,80%
Almidón de maíz	5,00%
Fertilizante de liberación lenta Nitrophoska® Permanent 15-9-15 (BASF)	36,00%
Caolín	38,00%
Agua	10,60%

Las composiciones y mezclas de esta invención se caracterizan por modelos metabólicos favorables y/o de residuos del suelo y presentan actividad en el control de un abanico de plagas de invertebrados agronómicas y no agronómicas. (En el contexto de esta descripción, "control de plagas de invertebrados" significa inhibición del desarrollo de plagas de invertebrados (incluyendo la mortalidad) lo que causa una reducción significativa de la alimentación u otras lesiones o daños causados por la plaga; las expresiones relacionadas se definen de manera análoga.) Cuando se menciona en esta descripción, la expresión "plaga de invertebrados" incluye artrópodos, gasterópodos y nematodos de interés económico como plagas. El término "artrópodo" incluye insectos, ácaros, arañas, escorpiones, ciempiés, milpiés, cochinillas y sinfilidos. El término "gasterópodo" incluye caracoles, babosas y otros estilomatóforos. El término "nematodo" incluye todos los helmintos, tales como: gusanos redondos, gusanos del corazón y nematodos fitófagos (Nematoda), duelas (Tematoda), acantocéfalos y tenias (Cestoda). Los expertos en la técnica reconocerán que no todas las composiciones o mezclas son igualmente eficaces contra todas las plagas. Las composiciones y mezclas de esta invención muestran actividad contra plagas agronómicas y no agronómicas económicamente importantes. El término "agronómico" se refiere a la producción de cultivos tales como para alimentos y fibras e incluye el cultivo de maíz, soja y otras leguminosas, arroz, cereal (por ejemplo, trigo, avena, cebada, centeno, arroz, maíz), hortalizas de hoja (por ejemplo, lechuga, col, y otros cultivos de col), hortalizas de fruto (por ejemplo, tomates, pimiento, berenjena, repollos y cucurbitáceas), patatas, batatas, uvas, algodón, árboles frutales (por ejemplo, frutas de pepita, de grano y cítricos), frutas pequeñas (bayas, guindas) y otros cultivos especiales (por ejemplo, colza, girasol, olivos). El término "no agronómico" se refiere a otras aplicaciones de cultivos hortícolas (por ejemplo, plantas de invernadero, viveros u ornamentales no cultivados en el campo), estructuras residenciales y comerciales en establecimientos urbanos e industriales, césped (comercial, golf, residencial, recreativo, etc.), productos de la madera, productos agro-forestales almacenados y administración de la vegetación, salud pública (humanos) y salud animal (plagas, ganadería, volatería, animales no domesticados tales como animales salvajes). Por razones del espectro del control de plagas de invertebrados y por el interés económico, la protección por daños o accidentes en los cultivos agronómicos causados por las plagas de invertebrados mediante el control de las plagas de invertebrados son realizaciones de la invención.

Las plagas agronómicas o no agronómicas incluyen larvas del orden Lepidóptera tales como orugas, noctuidos, orugas agrimensoras y heliotinas de la familia Noctuidae (por ejemplo, gusano troceador del maíz (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), gusano soldado (*Spodoptera exigua* Hübner), notuido ypsilon (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), gusano falso medidor (*Trichoplusia ni* Hübner), gusano de la cápsula (*Heliothis virescens* Fabricius)); barrenas, minadoras, palomillas, orugas de las piña, orugas de la col y polillas de la familia Pyralidae (por ejemplo, oruga taladradora del maíz (*Ostrinia nubilalis* Hübner), gusano de la naranja navel (*Amyelois transitella* Walker), gusano de la raíz (*Crambus caliginosellus* Clemens), palomilla (Pyralidae: *Crambinae*) tal como palomilla (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); enrolladores de hojas, gusanos de los brotes, gusanos de las semillas y gusanos de las frutas de la familia Tortricidae (por ejemplo, polilla de la manzana (*Cydia pomonella* Linnaeus), polilla del racimo (*Endopiza viteana* Clemens), polilla oriental (*Grapholita molesta* Busck)); y muchos otros lepidópteros importantes desde el punto de vista económico (por ejemplo, polilla de la col (*Plutella xylostella* Linnaeus), gusano rosado (*Pectinophora gossypiella* Saunders), polilla gitana (*Lymantria dispar* Linnaeus)); ninfas y adultos del orden Blattodea incluyendo cucarachas de las familias Blattellidae y Blattidae (por ejemplo, cucaracha oriental (*Blatta orientalis* Linnaeus), cucaracha asiática (*Blatella asahinai* Mizukubo), cucaracha rubia (*Blatella germanica* Linnaeus), cucaracha de banda marrón (*Supella longipalpa* Fabricius), cucaracha americana (*Periplaneta americana* Linnaeus), cucaracha café ahumada (*Periplaneta brunnea* Burmeister), cucaracha de Surinam (*Leucophaea maderae* Fabricius), cucaracha cubana (*Periplaneta fuliginosa* Serville), cucaracha australiana (*Periplaneta australasiae* Fabr.), cucaracha gris (*Nauphoeta cinerea* Olivier) y *Symploce pallens* Stephens); larvas y adultos de alimentación foliar del orden Coleóptera incluyendo gorgojos de las familias Anthribidae, Bruchidae y Curculionidae (por ejemplo, picudo (*Anthonomus grandis* Boheman), picudo acuático (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), gorgojos de los graneros

(*Sitophilus granarius* Linnaeus), gorgojo del arroz (*Sitophilus oryzae* Linnaeus), espiguilla (*Listronotus maculicollis* Dietz), poa (*Sphenophorus parvulus* Gyllenhal), curculiónidos (*Sphenophorus venatus* Vestitus), gorgojo de Denver (*Sphenophorus cicatristriatus* Fahraeus)); pulgillas, escarabajos del pepino, gusanos que se alimentan de raíces, escarabajos que se alimentan de hojas, escarabajos de la patata y minadores de la familia Chrysomelidae (por ejemplo, escarabajo de la patata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata* Say), gusano de la raíz del maíz occidental (*Diabrotica virgifera* LeConte)); gusanos blancos y otros coleópteros de la familia Scarabaeidae (por ejemplo, escarabajo japonés (*Popillia japonica* Newman), escarabajo oriental (*Anomala orientalis* Waterhouse), escarabajo enmascarado del norte (*Cyclocephala borealis* Arrow), escarabajo enmascarado del sur (*Cyclocephala immaculata* Olivier), ataenius negro del césped (*Ataenius spretulus* Haldeman), ronrón verde (*Cotinis nitida* Linnaeus), escarabajo asiático del jardín (*Maladera castanea* Arrow), escarabajos de mayo/junio (*Phyllophaga* spp.) y escarabajo de San Juan (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); escarabajos de las alfombras de la familia Dermestidae; gusanos alambre de la familia Elateridae; escarabajos de la corteza de la familia Scolytidae y escarabajos de la harina de la familia Tenebrionidae. Además, las plagas agronómicas y no agronómicas incluyen: adultos y larvas del orden Dermáptera incluyendo tijeretas de la familia Forficulidae (por ejemplo, tijereta europea (*Forficula auricularia* Linnaeus), tijereta negra (*Chelisoches morio* Fabricius)); adultos y ninfas de los órdenes Hemíptera y Homóptera tales como chinches de plantas de la familia Miridae, cícadas de la familia Cicadidae, saltahojas (por ejemplo, *Empoasca* spp.) de la familia Cicadellidae, chicharritas de las familias Fulgoroidea y Delphacidae, membrácidos de la familia Membracidae, psílidos de la familia Psyllidae, moscas blancas de la familia Aleyrodidae, áfidos de la familia Aphididae, filoxeras de la familia Phylloxeridae, piojos harinosos de la familia Pseudococcidae, cochinillas de las familias Coccidae, Diaspididae y Margarodidae, insectos de encaje de la familia Tingidae, chinches hediondas de la familia Pentatomidae, chinche de los pastos (por ejemplo, chinche de la semilla (*Blissus leucopterus hirtus* Montandon) y chinchilla de los pastos (*Blissus insularis* Barber)) y otros chinches de la familia Lygaeidae, chinches de la baba de la familia chinches de la calabaza Cercopidae de la familia Coreidae, y chinches rojas y chinches tintoreos de la familia Pyrrhocoridae. También se incluyen adultos y larvas del orden Acari (ácaros) tales como arañas y arañas rojas en la familia Tetranychidae (por ejemplo, araña roja europea (*Panonychus ulmi* Koch), araña de dos puntos (*Tetranychus urticae* Koch), araña de McDaniel (*Tetranychus mcdanieli* McGregor)); falsa arañuela roja en la familia Tenuipalpidae (por ejemplo, ácaro rojo plano (*Brevipalpus lewisi* McGregor)); ácaros del óxido y eriófitos de la familia Eriophyidae y otros ácaros de alimentación foliar y ácaros importantes para la salud humana y animal, es decir, ácaros del polvo de la familia Epidermoptidae, ácaros de los folículos de la familia Demodicidae, ácaros de la harina de la familia Glycyphagidae, garrapatas del orden Ixodidae (por ejemplo, garrapata del venado (*Ixodes scapularis* Say), garrapata de la parálisis australiana (*Ixodes holocyclus* Neumann), garrapata del perro americana (*Dermacentor variabilis* Say), garrapata estrella solitaria (*Amblyomma americanum* Linnaeus) y aradores y ácaros de las familias Psoroptidae, Pyemotidae y Sarcoptidae; adultos y gusanillos del orden Orthoptera incluyendo saltamontes, langostas y grillos (por ejemplo, saltamontes migratorios (por ejemplo, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), langostas (por ejemplo, *Schistocerca americana* Drury), langosta del desierto (*Schistocerca gregaria* Forskal), langosta migratoria (*Locusta migratoria* Linnaeus), saltamontes elegante (*Zonocerus* spp.), acheta doméstica (*Acheta domesticus* Linnaeus), grillos cebollinos (por ejemplo, grillo topo del sur (*Scapteriscus vicinus* Scudder) y grillos cebolleros (*Scapteriscus borellii* Giglio-Tos)); adultos e inmaduros del orden Diptera incluyendo minadores, cecidomias, moscas de la fruta (Tephritidae), moscas frit (por ejemplo, *Oscinella frit* Linnaeus), gusanos de tierra, moscas domésticas (por ejemplo, *Musca domestica* Linnaeus), moscas domésticas pequeñas (por ejemplo, *Fannia canicularis* Linnaeus, *F. femoralis* Stein), moscas de los establos (por ejemplo, *Stomoxys calcitrans* Linnaeus), moscas de la cara, moscas de los cuernos, moscas azules de la carne (por ejemplo, *Chrysomya* spp., *Phormia* spp.) y otras plagas de moscas comunes, tábanos (por ejemplo, *Tabanus* spp.), estros (por ejemplo, *Gastrophilus* spp., *Oestrus* spp.), reznos (por ejemplo, *Hypoderma* spp.), moscas del venado (por ejemplo, *Chrysops* spp.), falsas garrapatas de la oveja (por ejemplo, *Melophagus ovinus* Linnaeus) y otros braquíceros, mosquitos (por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.), pulgones negros (por ejemplo, *Prosimum* spp., *Simulium* spp.), quironomidos, moscas de la arena, moscas sciarida y otros nematoceros; adultos e inmaduros del orden Thysanóptera incluyendo trips de la cebolla (*Thrips tabaci* Lindeman), trips (*Frankliniella* spp.) y otros trips de alimentación foliar; plagas de insectos del orden Hymenóptera incluyendo hormigas (por ejemplo, hormiga roja carpintera (*Camponotus ferrugineus* Fabricius), hormiga negra carpintera (*Camponotus pennsylvanicus* De Geer), hormiga faraón (*Monomorium pharaonis* Linnaeus), hormiga pequeña de fuego (*Wasmannia auropunctata* Roger), hormiga de fuego (*Solenopsis geminata* Fabricius), hormiga de fuego roja importada (*Solenopsis invicta* Buren), hormiga argentina (*Iridomyrmex humilis* Mayr), hormiga loca (*Paratrechina longicornis* Latreille), hormiga del pavimento (*Tetramorium caespitum* Linnaeus), hormiga del maizal (*Lasius alienus* Förster), hormigas olorosas domésticas (*Tapinoma sessile* Say), abejas (incluyendo abejas carpinteras), avispones, véspulas, avispas y moscas de sierra (*Neodiprion* spp.; *Cephus* spp.; plagas de insectos de la familia Formicidae incluyendo las hormigas carpinteras de la Florida (*Camponotus floridanus* Buckley), hormiga de patas blancas (*Technomyrmex albipes* fr. Smith), hormigas de cabeza grande (*Pheidole* sp.) y hormiga fantasma (*Tapinoma melanocephalum* Fabricius); plagas de insectos del orden Isóptera incluyendo termitas en las familias Termitidae (ex. *Macrotermes* sp.), Kalotermitidae (ex. *Cryptotermes* sp.), y Rhinotermitidae (ex. *Reticulitermes* sp., *Coptotermes* sp.) la termita subterránea oriental (*Reticulitermes flavipes* Kollar), la termita subterránea occidental (*Reticulitermes hesperus* Banks), termitas de Formosa subterráneas (*Coptotermes formosanus* Shiraki), la termita de algodón de las indias occidentales (*Incisitermes immigrans* Snyder), termita pulverizadora tropical de cabeza arrugada (*Cryptotermes brevis* Walker), termita de madera seca del sureste (*Incisitermes snyderi* Light), termitas subterráneas (*Reticulitermes virginicus* Banks), termita de madera seca Incisitermes (*Incisitermes minor* Hagen), termitas arbóreas tales como *Nasutitermes* sp. y otras termitas de interés económico; plagas de insectos del orden Thysanura tales

como pececillo de plata (*Lepisma saccharina* Linnaeus) e insecto de fuego (*Thermobia doméstica* Packard); plagas de insectos del orden Mallophaga y que incluyen el piojo de la cabeza (*Pediculus humanus capitis* De Geer), piojo del cuerpo (*Pediculus humanus humanus* Linnaeus), piojo del cuerpo del pollo (*Menacanthus stramineus* Nitzsch), piojo mordedor del perro (*Trichodectes canis* De Geer), piojo del plumón (*Goniocotes gallinae* De Geer), piojo del cuerpo de la oveja (*Bovicola ovis* Schrank), piojo del ganado de hocico corto (*Haematopinus eurysternus* Nitzsch), piojo del ganado de hocico largo (*Linognathus vituli* Linnaeus) y otros piojos parásitos chupadores y mordedores que atacan al ser humano y a los animales; plagas de insectos del orden Siphonoptera incluyendo la pulga de la rata oriental (*Xenopsylla cheopis Rothschild*), pulga del gato (*Ctenocephalides felis* Bouche), pulga del perro (*Ctenocephalides canis* Curtis), pulga de la gallina (*Ceratophyllus gallinae* Schrank), pulga pegajosa (*Echidnophaga gallinacea* Westwood), pulga humana (*Pulex irritans* Linnaeus) y otras pulgas que afectan a los mamíferos y a las aves. Otras plagas de artrópodos contempladas incluyen: arañas del orden Araneae tales como la araña solitaria marrón (*Loxosceles reclusa* Gertsch & Mulaik) y la viuda negra (*Latrodectus mactans* Fabricius) y ciempiés del orden Scutigeraomorpha tales como ciempiés doméstico (*Scutigera coleoptrata* Linnaeus). Las mezclas y composiciones de la presente invención también tienen actividad sobre los miembros de las Clases Nematoda, Cestoda, Trematoda y Acanthocephala incluyendo los miembros económicamente importantes de los ordenes Strongylida, Ascaridida, Oxyurida, Rhabditida, Spirurida y Enoplida tales como, pero sin limitación, plagas agronómicas de interés económico (es decir, nematodos de los nudos de la raíz del género *Meloidogyne*, nematodos de los prados del género *Pratylenchus*, nematodos atronadores de las raíces del género *Trichodorus*, etc.) y plagas para la salud animal y humana (es decir, todos los trematodos, tenias y ascárides económicamente importantes, tales como *Strongylus vulgaris* en caballos, *Toxocara canis* en perros, *Haemonchus contortus* en ovejas, *Dirofilaria immitis* Leidy en perros, *Anoplocephala perfoliata* en caballos, *Fasciola hepatica* Linnaeus en rumiantes, etc.).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de mosca blanca (*Bemisia argentifolii*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2). También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de la mosca blanca (*Bemisia argentifolii*), en el que otra realización comprende usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de trips occidental de las flores (*Frankliniella occidentalis*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de la chicharrita de la patata (*Empoasca fabae*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de la chicharrita de la patata (*Empoasca fabae*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de saltahojas del maíz (*Peregrinus maidis*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, triazamato. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de saltahojas del maíz (*Peregrinus maidis*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control del gusano soldado (*Spodoptera exigua*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control del gusano soldado (*Spodoptera exigua*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control del gusano falso medidor (*Trichoplusia ni*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control del gusano falso medidor (*Trichoplusia ni*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de la polilla de la col (*Plutella xylostella*), comprendiendo una realización usar una mezcla en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, metomilo u oxamilo. También es de interés el uso de una mezcla de esta invención para el control de la polilla de la col (*Plutella xylostella*), comprendiendo otra realización usar una mezcla en la que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) de (b2) y al menos otro agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Las plagas de invertebrados se controlan en aplicaciones agronómicas y no agronómicas aplicando una composición o mezcla de esta invención, en una cantidad eficaz, en el entorno de las plagas que incluye el locus agronómico o no agronómico de infestación, en el área a proteger, o directamente en las plagas a controlar. Las aplicaciones agronómicas incluyen proteger un cultivo de plagas de invertebrados típicamente aplicando una composición o una mezcla de la invención a la semilla del cultivo antes de plantar, a las hojas, tallos, flores y/o frutos de las plantas del cultivo, o al suelo u otro medio de cultivo antes o después de que se plante. Las aplicaciones no agronómicas se refieren al control de plagas de invertebrados en otras áreas distintas a los campos de plantas de cultivo. Las aplicaciones no agronómicas incluyen el control de plagas de invertebrados en granos almacenados, semillas y otros alimentos, y en textiles tales como ropas y alfombras. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas de invertebrados en plantas ornamentales, bosques, en astilleros, a lo largo de las cunetas y pasos de ferrocarriles, y en áreas con césped tales como explanadas de césped, campos de golf y pastos. Aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas de invertebrados en los hogares y otros edificios que puedan estar ocupados por seres humanos y/o por animales de compañía, de granja, de rancho, de zoo u otros animales. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas tales como termitas que puedan dañar a la madera u otros materiales estructurales usados en la construcción. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen la protección de la salud humana y animal controlando plagas de invertebrados que son enfermedades parasitarias o de transmisión infecciosa. Tales plagas incluyen, por ejemplo, niguas, garrapatas, piojos, mosquitos, moscas y pulgas.

Por tanto, la presente invención comprende además un procedimiento no terapéutico para el control de una plaga de invertebrados en aplicaciones agronómicas y/o no agronómicas, que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de una mezcla que comprende el compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales, y al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales) seleccionado de (b2) y opcionalmente comprende además un agente seleccionado del grupo que consiste en (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19). Los ejemplos de composiciones adecuadas que comprenden una cantidad eficaz del compuesto de Fórmula 1 y una cantidad eficaz de un componente (b) incluyen composiciones granulares en las que el componente (b) está presente en el mismo gránulo como el compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales o en gránulos separados de los del compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales. Es de interés una realización en la que el componente (b) es un compuesto (b2), por ejemplo, oxamilo, o el componente (b) comprende al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (o una de sus sales de (b2) y opcionalmente comprende además un agente seleccionado de los grupos seleccionados de (b1), (b3), (b4), (b5), (b6), (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19).

Una realización de un procedimiento de contacto es por pulverización. Como alternativa, una composición granular que comprende una mezcla o composición de la invención puede aplicarse al follaje de las plantas o al sustrato. Las mezclas y composiciones de esta invención también se administran eficazmente a través de aportes a la planta poniendo en contacto la planta con una mezcla o composición de esta invención que comprende el compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o una de sus sales y un agente de control de plagas de invertebrados del componente (b) aplicado por empapamiento del suelo con una formulación líquida, una formulación granular para el suelo, un tratamiento de semillero o inmersión de trasplantes. Es de interés una composición de la presente invención en forma de una formulación líquida para empapamiento del suelo. Tiene interés además un procedimiento para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto el medio sólido de la plaga de invertebrados

con una cantidad biológicamente eficaz de la mezcla de la presente invención. También son de interés tales procedimientos en los que la mezcla es la Realización 1-4, 6, 7, 8, 15-20, 22, 23, 25, 26, 28-33, 35, 36 o 38-46.

- Las mezclas y composiciones de esta invención son también eficaces por aplicación tópica al locus de infestación. Otros procedimientos de contacto incluyen la aplicación de una mezcla o composición de la invención por
- 5 pulverizaciones directas y residuales, pulverizaciones aéreas, geles, revestimientos de semillas, microencapsulaciones, captación sistémica, cebos, crotales, bolos, nebulizadores, fumigantes, aerosoles, polvo fino y muchos otros. Una realización de un procedimiento de contacto es un granulado fertilizante dimensionalmente estable, barra o comprimido que comprende una mezcla o composición de la invención. Las composiciones y mezclas de esta invención pueden también impregnar materiales para fabricar dispositivos de control de
- 10 invertebrados (por ejemplo redes antiinsectos). Pueden aplicarse revestimientos de semillas a todo tipos de semillas, incluyendo aquellas a partir de las cuales germinarán plantas genéticamente transformadas que expresan características especializadas. Los ejemplos representativos incluyen los que expresan proteínas tóxicas en plagas de invertebrados, tales como la toxina de *Bacillus thuringiensis* o los que expresan resistencia frente a herbicidas, tales como la semilla de la marca "Roundup Ready". Una mezcla o composición de esta invención puede
- 15 incorporarse en una composición de cebo que sea consumida por una plaga de invertebrados o que sea usada dentro un dispositivo tal como una trampa, un estación con cebo y similares. Dicha composición de cebo puede estar en forma de gránulos que comprenden (a) ingredientes activos, es decir el compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales; (b) un agente para el control de plagas de invertebrados o una de sus sales seleccionado de (b2) y que opcionalmente comprende además un agente seleccionado del grupo que consiste en (b1), (b3), (b4), (b5), (b6),
- 20 (b7), (b8), (b9), (b10), (b11), (b12), (b13), (b14), (b15), (b16), (b17), (b18) y (b19); (c) uno o más materiales alimenticios; opcionalmente (d) un atrayente, y opcionalmente (e) uno o más humectantes. Tienen interés los gránulos o composiciones de cebo que comprenden de aproximadamente 0,001-5% de ingredientes activos, aproximadamente 40-99% de material alimenticio y/o atrayente; y opcionalmente aproximadamente 0,05-10% de humectantes, que son eficaces en el control de plagas de invertebrados del suelo a tasas de aplicación muy bajas, particularmente con dosis del ingrediente activo que sean letales por la ingestión en vez que por contacto directo. Algunos materiales alimenticios pueden funcionar tanto como una fuente de alimento y como un atrayente. Los
- 25 materiales alimenticios incluyen carbohidratos, proteínas y lípidos. Los ejemplos de materiales alimenticios son harina vegetal, azúcar, almidones, grasa animal, aceite vegetal, extractos de levadura y sólidos de la leche. Los ejemplos de atrayentes son odorantes y aromatizantes, tales como fruta o extractos de plantas, perfumes, u otros componentes de animales o plantas, feromonas u otros agentes conocidos por atraer a una plaga objetivo de
- 30 invertebrados. Los ejemplos de humectantes, es decir, agentes que retienen la humedad, son los glicoles y otros polioles, glicerina y sorbitol. Tiene interés una composición de cebo (y un procedimiento que utilice tal composición de cebo) usado para controlar al menos una plaga de invertebrados seleccionada del grupo que consiste en hormigas, termitas y cucarachas, incluyendo individualmente o en combinaciones. Un dispositivo para controlar una
- 35 plaga de invertebrados puede comprender la presente composición de cebo y una carcasa adaptada que aloje la composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados tenga acceso a la composición de cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en el que la carcasa está adaptada además para situarse dentro o cerca de un lugar de potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados.
- 40 Las mezclas y composiciones de esta invención pueden aplicarse sin otros adyuvantes, pero la aplicación más frecuente será la de una formulación que comprenda uno o más ingredientes activos con vehículos, diluyentes y tensioactivos adecuados y posiblemente en combinación con un alimento dependiendo del uso final contemplado. Un procedimiento de aplicación implica la pulverización de una dispersión acuosa o solución de aceite refinado de la mezcla o composición de la presente invención. Las combinaciones con aceites de pulverización, concentraciones
- 45 con aceite de pulverización, esparcidores, adyuvantes, otros disolventes y agentes sinérgicos tales como butóxido de piperonilo a menudo mejoran la eficacia del compuesto. Para usos no agronómicos, dichas pulverizaciones pueden aplicarse desde envases aerosoles tales como una lata, una botella u otro recipiente, tanto por medio de una bomba como por su liberación a partir de un recipiente presurizado, por ejemplo, una lata presurizada de un pulverizador de aerosol. Tales composiciones de pulverización pueden adoptar varias formas, por ejemplo,
- 50 pulverizaciones, neblinas, espumas, humos o nieblas. Tales composiciones de pulverización pueden por lo tanto comprender además propulsores, agentes espumantes, etc. según se requiera. Tiene interés una composición pulverizadora que comprende una mezcla o composición de la presente invención y un propulsor. Los propulsores representativos incluyen, sin limitación, metano, etano, propano, butano, isobutano, buteno, pentano, isopentano, neopentano, penteno, hidrofluorocarbonos, clorofluorocarbonos, dimetil-éter, y las mezclas de los anteriores. Tiene
- 55 interés una composición pulverizadora (y un procedimiento de utilización de tal composición pulverizadora dispensada a partir de un recipiente de aerosol) usado para controlar al menos una plaga de invertebrados seleccionada del grupo que consiste en mosquitos, trips del guisante, moscas de los establos, moscas del venado, tábanos, avispa, véspulas, avispones, garrapatas, arañas, hormigas, mosquitos y similares, incluyendo individualmente o en combinaciones.
- 60 La tasa de aplicación necesaria para un control eficaz (es decir la "cantidad biológicamente eficaz") dependerá de factores tales como la especie de invertebrado a controlar, el ciclo de vida de la plaga, la fase de la vida, su tamaño, localización, momento del año, cultivo o animal hospedador, comportamiento de alimentación, comportamiento de apareamiento, humedad ambiental, temperatura y similares. En circunstancias normales son suficientes relaciones

de aplicación de aproximadamente 0,01 a 2 kg de ingredientes activos por hectárea para controlar plagas en ecosistemas agronómicos, pero puede ser suficiente tan solo 0,0001 kg/hectárea o se puede requerir tanto como 8 kg/hectárea. Para aplicaciones no agronómicas, las proporciones de uso eficaces variarán de aproximadamente 1,0 a 50 mg/metro cuadrado, pero puede ser suficiente una cantidad de tan sólo 0,1 mg/metro cuadrado o puede necesitarse una cantidad de hasta 150 mg/metro cuadrado. Un especialista en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad biológicamente eficaz necesaria para el nivel deseado de control de plagas de invertebrados.

La sinergia se ha descrito como "la acción cooperante de dos componentes (por ejemplo, componente (a) y componente (b) en una mezcla, de tal modo el efecto total es mayor o más prolongado que la suma de los efectos de los dos (o más) tomados independientemente" (véase P.M. L. Tames, Neth. J Plant Pathology 1964, 70, 73-80).

Las mezclas que contienen el compuesto de Fórmula 1 junto con otro agente de control de plagas de invertebrados se encuentra que exhiben efectos sinérgicos contra ciertas plagas de invertebrados importantes.

La presencia de un efecto sinérgico entre dos ingredientes activos se establece con la ayuda de la ecuación de Colby (véase S. R. Colby, "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds, 1967, 15, 20-22):

$$p = A + B - \left[ \frac{A \times B}{100} \right]$$

Usando el procedimiento de Colby, la presencia de una interacción sinérgica entre dos ingredientes activos se establece calculando primero la actividad predicha, p, de la mezcla basado en la actividades de los dos componentes aplicados por separado. Si p es menor que el efecto establecido experimentalmente, la sinergia aparece. Si p es igual o mayor que el efecto establecido experimentalmente, la interacción entre los dos componentes se caracteriza por ser solo aditiva o antagónica. En la ecuación anterior, A es el resultado observado de un componente aplicado solo en la tasa x. El término B es el resultado observado del segundo componente aplicado a una tasa y. La ecuación calcula p, el resultado observado de la mezcla de A a la tasa x con B a la tasa y si sus efectos son estrictamente aditivos y no aparece la interacción. Para usar la ecuación de Colby los ingredientes activos de la mezcla se aplican en el ensayo por separado así como en combinación.

## EJEMPLOS BIOLÓGICOS DE LA INVENCION

Los ensayos siguientes demuestran la eficacia de control de mezclas o composiciones de esta invención en plagas específicas. La protección del control de plagas proporcionada por las mezclas o composiciones no está limitada, sin embargo, a estas especies. El análisis de la sinergia o el antagonismo entre las mezclas o composiciones se determinó usando la ecuación de Colby. Los datos de mortalidad promedio para los compuestos de ensayo solos se insertaron en la ecuación de Colby. Si la mortalidad promedio observada en % (obs) era mayor que "p", la mortalidad en % esperada, la mezcla o composición tiene efectos sinérgicos. Si la mortalidad promedio observada en % era igual o inferior que la mortalidad esperada, la mezcla o composición o bien no tenía efecto sinérgico o bien tenía un efecto antagónico. En estos ensayos, el compuesto 1 (Comp 1) es el compuesto de Fórmula 1.

### ENSAYO A

Para evaluar el control de la mosca blanca (*Bemisia argentifolii* Bellows and Perring) por medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de algodón de 12 a 14 días en el interior. Ésta fue previamente infestada colocando unidades de ensayo en las celdas infestadas con moscas blancas adultas de modo que podía producirse la ovideposición en las hojas del algodón. Los adultos se retiraron de las plantas con una tobera, y las unidades de ensayo se taparon. Las unidades de ensayo se almacenaron entonces de 2 a 3 días antes de la pulverización.

Los compuestos de ensayo se formularon usando una disolución que contenía 10% de acetona, 90% de agua y 300 ppm de Fórmula Spreader Lo-Foam X-77®, tensioactivo no iónico que contenía alquilarilpolioxi-etileno, ácidos grasos libres, glicoles y 2-propanol (Loveland Industries, Inc.) para proporcionar la concentración deseada en ppm. Los compuestos de ensayo formulados se aplicaron entonces en volúmenes de 1 ml a través de una boquilla atomizadora SUJ2 con un cuerpo normal 1/8 JJ (Spraying Systems Co.) colocado 1,27 cm (0,5 pulgadas) por encima de la parte superior de cada unidad de ensayo.

Los resultados para todas las composiciones experimentales en este ensayo se replicaron tres veces. Después de la pulverización de la composición de ensayo formulada, cada unidad de ensayo se dejó secar durante 1 hora y la tapa se retiró. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 13 días en una cámara de crecimiento a 28 °C y 50-70% de humedad relativa. Cada unidad de ensayo se evaluó entonces con referencia a la mortalidad del insecto usando un microscopio binocular; los resultados se muestran en la Tabla 2A.

Tabla 2A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Mosca blanca	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Oxamilo	0,1	2	0,3	0	1	1
Comp 1 + oxamilo	6 + 0,1	1	8 + 0,1	2	10 + 0,1	4
Comp 1 + oxamilo	6 + 0,3	1	8 + 0,3	0	10 + 0,3	10*
Comp 1 + oxamilo	6 + 1	2	8 + 1	11*	10 + 1	7

**ENSAYO B**

5 Para evaluar el control de trips occidental de las flores (*Frankliniella occidentalis* Pergande) por medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de judía de 5 a 7 días (var. Soleil) en el interior.

10 Las soluciones de ensayo se formularon y pulverizaron con 3 replicaciones según se describe para el Ensayo A. Después de la pulverización, las unidades de ensayo se dejaron secar durante 1 hora, de 22 a 27 trips adultos se añadieron a cada unidad y luego se colocó arriba una tapa negro de vigilancia. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 7 días a 25 °C y 45-55% de humedad relativa. Se valoró entonces visualmente la mortalidad de los insectos en cada unidad de ensayo; los resultados se presentan en la Tabla 3A.

Tabla 3A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Trips occidental de las flores	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	10	70	1000	80	3000	90
Comp 1 + triazamato	10 + 10	60	50 + 10	70	100 + 10	90*
Comp 1 + triazamato	10 + 1000	70	50 + 1000	60	100 + 1000	80
Comp 1 + triazamato	10 + 3000	70	50 + 3000	80	100 + 3000	80
Oxamilo	1	30	50	40	500	100
Comp 1 + oxamilo	10 + 1	20	50 + 1	40	100 + 1	70*
Comp 1 + oxamilo	10 + 50	30	50 + 50	60	100 + 50	60
Comp 1 + oxamilo	10 + 500	100	50 + 500	100	100 + 500	100

**ENSAYO C**

15 Para evaluar el control de la chicharrita de la patata (*Empoasca fabae* Harris) por medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de judías Longio de 5 a 6 días (con brotes de las hojas primarias) en el interior. Se añadió arena blanca en la parte de arriba del suelo y se extirpó una de las hojas primarias antes de la aplicación. Se formularon los compuestos de ensayo y se pulverizaron con 3 replicaciones según se describe para el Ensayo A. Después de la pulverización, se dejaron secar las unidades de ensayo durante 1 hora antes de infestarlas con 5 chicharritas (adultos de 18 a 21 días). Se colocó una tapa negra, de vigilancia en la parte superior del recipiente. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21 °C y 50-70% de humedad relativa. Se valoró entonces visualmente la mortalidad de insectos en cada unidad de ensayo; los resultados se presentan en la Tabla 4A.

20

Tabla 4A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Chicharrita de la patata	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	0,5	13	1	0		2 7
Comp 1 + triazamato	4 + 0,5	13	14 + 0,5	33	50 + 0,2	80*
Comp 1 + triazamato	4 + 1	13	14 + 2	33	50 + 2	20
Comp 1 + triazamato	4 + 2	0	14 + 2	80*	50 + 2	7
Oxamilo	0,1	20	2	20	100	100
Comp 1 + oxamilo	4 + 0,1	7	14 + 0,1	73*	50 + 0,1	87*
Comp 1 + oxamilo	4 + 2	7	14 + 2	33	50 + 2	60
Comp 1 + oxamilo	4 + 100	93	14 + 100	100	50 + 100	100

**ENSAYO D**

5 Para evaluar el control del saltahoja del maíz (*Peregrinus maidis*) por medios de contacto y/o sistémicos, la unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente cilíndrico con una planta de maíz de 3 a 4 días (semilla) en el interior. Se añadió arena blanca en la parte de arriba del suelo antes de la aplicación. Los compuestos de ensayo se formularon y pulverizaron con 3 repeticiones según se describe para el Ensayo A. Después de la pulverización, las unidades de ensayo se dejaron secar durante 1 hora antes de que fueran postinfestadas con entre 10 y 20 saltahoja (ninfas de 18 a 20 días) regándolas en la arena con un salero. Se colocó una tapa negra, de vigilancia en la parte superior del recipiente. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21 °C y 50-70% de humedad relativa. Se valoró entonces visualmente la mortalidad de los insectos en cada unidad de ensayo; los resultados se presentan en la Tabla 5A.

Tabla 5A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Saltahoja del maíz	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	50	5	75	94	100	94
Comp 1 + triazamato	20 + 50	100*	100 + 50	73*	500 + 50	100*
Comp 1 + triazamato	20 + 75	100*	100 + 75	63	500 + 75	12
Comp 1 + triazamato	20 + 100	7	100 + 100	94	500 + 100	6
Oxamilo	0,08	2	0,16	5	0,2	6
Comp 1 + oxamilo	20 + 0,08	2	100 + 0,08	7	500 + 0,08	8
Comp 1 + oxamilo	20 + 0,16	8	100 + 0,16	2	500 + 0,16	3
Comp 1 + oxamilo	20 + 0,2	7	100 + 0,2	6	500 + 0,2	7

**ENSAYO E**

15 Para evaluar el control del pulgón del algodón (*Aphis gossypii* Glover) por medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de algodón de 6 a 7 días en el interior. Esta se preinfestó colocando en una hoja de la planta de ensayo de 30 a 40 pulgones en un trozo de hoja extirpada de una planta de cultivo (procedimiento del corte de hoja). Las larvas se movieron al resto de la planta cuando el

trozo de hoja se secó. Después de la preinfestación, se cubrió el suelo de la unidad de ensayo con una capa de arena.

- 5 Se formularon los compuestos de ensayo y se pulverizaron según se describe para el Ensayo A. Las aplicaciones se repitieron tres veces. Después de la pulverización de los compuestos de ensayo formulados, cada unidad de ensayo se dejó secar durante 1 hora y después se puso encima una tapa negra de vigilancia. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21 °C y 50-70% de humedad relativa. Se valoró entonces visualmente la mortalidad de los insectos en cada unidad de ensayo; los resultados se presentan en la Tabla 6A.

Tabla 6A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Pulgón del algodón	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	2	17	20	59	100	100
Comp 1 + triazamato	4 + 2	20	20 + 2	18	100 + 2	33
Comp 1 + triazamato	4 + 20	53	20 + 20	43	100 + 20	58
Comp 1 + triazamato	4 + 100	96	20 + 100	100	100 + 100	100
Oxamilo	1	29	10	37	1000	100
Comp 1 + oxamilo	4+1	35	20 + 1	61*	100 + 1	75*
Comp 1 + oxamilo	4 + 10	47	20 + 10	71*	100 + 10	77*
Comp 1 + oxamilo	4 + 1000	100	20 + 1000	100	100 + 1000	100

## 10 ENSAYO F

- Para evaluar el control de pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae* Sulzer) por medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de ensayo consistía en un pequeño recipiente abierto con una planta de rábano de 12 a 15 días en el interior. Esta se preinfestó colocando en una hoja de la planta de ensayo de 30 a 40 pulgones en un trozo de hoja extirpada de una planta de cultivo (procedimiento del corte de hoja). Las larvas se movieron al resto de la planta cuando el trozo de hoja se secó. Después de la preinfestación, se cubrió el suelo de la unidad de ensayo con una capa de arena.

- 15 Los compuestos de ensayo se formularon y pulverizaron según se describe en el Ensayo A, repetido tres veces. Después de la pulverización del compuesto de ensayo formulado, cada unidad de ensayo se dejó secar durante 1 hora y después se puso encima una tapa negra de vigilancia. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21 °C y 50-70% de humedad relativa. Se valoró entonces visualmente la mortalidad de los insectos en cada unidad de ensayo; los resultados se presentan en la Tabla 7A.

Tabla 7A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Pulgón verde del melocotonero	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	0,1	1	1	2	100	100
Comp 1 + triazamato	10 + 0,1	4	20 + 0,1	5	40 + 0,1	11
Comp 1 + triazamato	10 + 1	7	20 + 1	5	40 + 1	10
Comp 1 + triazamato	10 + 100	100	20 + 100	100	40 + 100	100
Oxamilo	40	8	70	18	100	35
Comp 1 + oxamilo	10 + 40	29	20 + 40	31	40 + 40	28
Comp 1 + oxamilo	10 + 70	42*	20 + 70	57*	40 + 70	72*
Comp 1 + oxamilo	10 + 100	63*	20 + 100	85*	40 + 100	70*

**ENSAYO G**

- Para evaluar el control sistémico de la mosca blanca (*Bemisia argentifolii*), cada unidad de ensayo consistía en una maceta de 25,4 cm con arena y una planta de tomate (var. Tiny Tim) en el estadio foliar verdadero 5 a 10. Oxamilo estaba en la formulación líquida como Vydate® L y el compuesto 1 estaba en una formulación de polvo mojable con ingrediente activo al 50%. Los compuestos de ensayo en aproximadamente 200 ml de agua por maceta se aplicaron por medio de riego por goteo en el invernadero. La actividad de la mosca blanca se evaluó en una población de origen natural extirpando 5 hojas maduras con ninfas claramente visibles. Cuando no hubo hojas con ninfas claramente visibles se extirparon 5 hojas maduras al azar. Las hojas se evaluaron para determinar las ninfas vivas y muertas. Para todos los ensayos, el análisis se llevó a cabo usando la prueba LSD de Fisher para separación de medias, a  $p=0,05$  (véase K.A. Gomez and A.A. Gomez, "Statistical Procedures for Agricultural Research", 2ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, página 680). Las comparaciones de las medias se realizaron solo en la fecha de cada evaluación. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

Mosca blanca							
Compuesto/mezcla	mg	Día 6		Día 13		Día 20	
	ia/maceta	Número de ninfas	% de Mortalidad	Número de ninfas	% de Mortalidad	Número de ninfas	% de Mortalidad
Oxamilo	100	380	6	506	34	404	28
Compuesto 1	20	316	44	194	99	300	100
Oxamilo + Compuesto 1	100 + 20	228	20	431	70	162	83
Sin tratar	0	512	1	534	7	53	47

**ENSAYO H**

- Para evaluar el control sistémico del gusano soldado (*Spodoptera exigua*), cada unidad de ensayo consistía en una maceta de 25,4 cm rellena con arena y que contenía una planta de tomate (var. Tiny Tim) en el estadio foliar verdadero 5 a 10. Oxamilo estaba en la formulación líquida como Vydate® L y el compuesto 1 estaba en una formulación de polvo mojable con ingrediente activo al 50%. Los compuestos de ensayo en aproximadamente 200 ml de agua por maceta se aplicaron por medio de riego por goteo en el invernadero. Se tomaron muestras de las plantas en la fecha indicada cortando discos del material foliar y colocando cada disco en una capa de gel de agar en una bandeja de 16 celdas de 1,5 oz. de copa (B-150-S .028 Natural, Clear Pack Co., Franklin Park, IL 60131). Se añadió una larva de gusano soldado a cada celda y se cubrieron las celdas. Se mantuvieron las bandejas en la cámara de crecimiento con un ciclo lumínico de 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad a 25 °C, humedad relativa del 60% durante 4 días. Se determinó visualmente el porcentaje de mortalidad (abreviado como % Mortal.) y el porcentaje de alimentados (abreviado como % Alimen.); los resultados se presentan en la Tabla 9. Para todos los ensayos el análisis se llevó a cabo usando la prueba LSD. Las comparaciones de las medias se realizaron solo en la fecha de cada evaluación.

Tabla 9

Gusano soldado							
		Día 6 nuevo y antiguo		Día 13 - antiguo crecimiento		Día 13 - crecimiento antiguo	
Compuesto/mezcla	mg ia/maceta	% Mortal.	% Aliment.	% Mortal.	% Aliment.	% Mortal.	% Aliment.
Oxamilo	100	26	49	35	43	40	40
Compuesto 1	20	99	0	100	0	97	0
Oxamilo + Compuesto 1	100 + 20	100	0	100	0	100	
Sin tratar	0	1	77	0	92	0	61

(continuación)

Gusano soldado					
Compuesto/mezcla	mg ia/maceta	Día 20 - nuevo crecimiento		Día 20 - antiguo crecimiento	
		% Mortal.	% Aliment.	% Mortal.	% Aliment.
Oxamilo	100	25	92	31	65
Compuesto 1	20	100	0	100	0
Oxamilo + Compuesto 1	100 + 20	100	0	96	1
Sin tratar	0	13	93	61	60

**ENSAYO I (Referencia)**

5 Para evaluar el control del gusano soldado (*Spodoptera exigua*), metomilo estaba en la formulación como Lannate® LV (29% de ingrediente activo). El Compuesto 1 estaba en una formulación de gránulos dispersables en agua (WDG) con 35% de ingrediente activo. Los compuestos de ensayo se disolvieron en agua. Se añadió agua suficiente para tener 100 ppm de ingrediente activo para cada compuesto. Se realizaron diluciones en serie con el fin de obtener las concentraciones apropiadas. Para obtener las concentraciones de mezcla deseadas de cada compuesto, se mezcló conjuntamente en volúmenes iguales el doble de la concentración deseada de cada uno de los dos compuestos de la pareja de mezcla.

10 Las disoluciones diluidas de los compuestos de ensayo fueron pulverizadas hasta su agotamiento sobre plantas de tomate de tres semanas de edad. Las plantas se dispusieron en un pulverizador de mesa rotatorio (10 rpm). Las disoluciones de ensayo se aplicaron usando una boquilla asistida por aire de chorro plano (Spraying Systems 122440) a 69 kPa (10 psi). Después de que cada planta tratada se hubo secado, se extirparon hojas de la planta tratada. Las hojas se cortaron en trozos, que se pusieron individualmente en celdas de 5,5 cm por 3,5 cm de una bandeja de plástico de dieciséis celdas. Cada celda contenía un cuadrado de 2,5 cm de papel de cromatografía humedecido para impedir la desecación. Se colocó un insecto en cada celda. Había dos bandejas por tratamiento.

15 Se mantuvieron las bandejas en la cámara de crecimiento con un ciclo lumínico de 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad a 25 °C, humedad relativa del 60% durante 4 días. El ensayo se evaluó visualmente a las 72 horas para determinar el % de mortalidad y el % de alimentados:

**ENSAYO K**

20 Para evaluar el control de la polilla de la col (*Plutella xylostella*), se cultivaron plantas de col (var. Stonehead) en tierra para macetas Metromix en maceteros de 10 cm en bandejas de aluminio para analizar por tamaños (28 días, 3-4 hojas completas), las plantas se pulverizaron hasta el punto de escurrimiento usando el pulverizador de mesa giratoria según se describe en el Ensayo I. Los compuestos de Ensayo se formularon y pulverizaron en plantas de ensayo según se describe para el Ensayo I. Después de secar durante 2 horas, las hojas tratadas se cortaron y se infestaron con un gusano falso medidor por celda y se cubrieron. Las unidades de ensayo se colocaron sobre bandejas y se pusieron en una cámara de crecimiento a 25 °C y 60% de humedad relativa durante 4 días. Cada unidad de ensayo se evaluó entonces visualmente; y la Tabla 12A presenta solo los resultados del % de mortalidad.

25

Tabla 12A

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Polilla de la col	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Triazamato	250	90	350	60	500	50
Comp 1 + Triazamato	0,0025 + 250	60	0,02 + 250	50	0,04 + 250	50
Comp 1 + Triazamato	0,0025 + 350	30	0,02 + 350	60	0,04 + 350	80
Comp 1 + Triazamato	0,0025 + 500	30	0,02 + 500	40	0,04 + 500	80
Oxamilo	1	60	10	20	100	30

(continuación)

\* indica que la mortalidad observada en % es mayor que la mortalidad calculada en % por la ecuación de Colby.

Polilla de la col	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)	tasa (ppm)	% mortalidad (obs)
Comp 1 + Oxamilo	0,0025 + 1	30	0,02 + 1	30	0,04 + 1	70
Comp 1 + Oxamilo	0,0025 + 10	10	0,02 + 10	20	0,04 + 10	70
Comp 1 + Oxamilo	0,0025 + 100	20	0,02 + 100	20	0,04 + 100	80

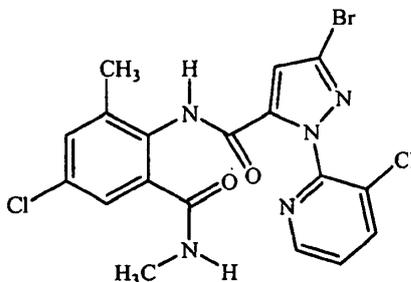
Las Tablas 2 a 12 muestran mezclas y composiciones de la presente invención demostrando el control de una amplia gama de plagas de invertebrados, algunas con notables efectos sinérgicos. Como el % de mortalidad no puede superar el 100%, el aumento inesperado en la actividad insecticida puede ser el mayor solo cuando los componentes del ingrediente activo separados solos estén en tasas de aplicación que proporcionen considerablemente menos del 100% del control. La sinergia puede no ser evidente en bajas tasa de aplicación cuando los componentes del ingrediente activo individual solos tengan poca actividad. Sin embargo, en algunos casos se observó una alta actividad para combinaciones en las que el ingrediente activo individual solo en la misma tasa de aplicación no tenía esencialmente actividad. La sinergia es de hecho altamente notable. Son de destacar las mezclas del compuesto de Fórmula 1 y en las que el control del agente de plagas del componente (b1) es imidacloprid. Son especialmente dignas de mención las relaciones en peso del componente (b) respecto al compuesto de Fórmula 1 en las mezclas y composiciones de la presente invención que varían típicamente de 200:1 a 1:150, siendo una realización de 150:1 a 1:50, siendo otra realización de 50:1 a 1:10 y siendo otra realización de 5:1 a 1:5.

De acuerdo con esto, esta invención proporciona no solo mejores composiciones sino también procedimientos de su uso para el control de plagas de invertebrados tales como artrópodos en ambientes agronómicos y no agronómicos. Las composiciones de esta invención muestran un alto efecto del control de plagas de invertebrados; consecuentemente, su uso como artropodicidas puede reducir los costes de producción de los cultivos y el impacto medioambiental.

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla que comprende:

(a) un compuesto de Fórmula 1, 3-bromo-*N*-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida, un *N*-óxido, o una de sus sales,



1

5

y

un componente (b) en el que el componente (b) es al menos un agente para el control de plagas de invertebrados (b2) seleccionado del grupo que consiste en acefato, azinfós-metilo, cloretoxifós, clorprazofós, clorpirifós-metilo, cumafós, cianofenós, demetón-S-metilo, dimetoato, dioxabenzofós, diticofós, fenamifós, fenitrotión, malatión, metidatión, mipafox, monocrotofós, paratión, paratión-metilo, forato, fosadona, fosmet, pirimifós-metilo, piraclofós, quinalfós-metilo, temefós, ticrofós, aldicarb, aldoxicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, carbofurán, carbosulfán, etiofencarb, furatiocarb, oxamilo, pirimicarb, triazamato, xililcarb y sus sales.

10

2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el componente (b2) es oxamilo.

15 3. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el componente (b2) es acefato.

4. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el componente (b) comprende al menos un agente para el control de plagas de invertebrados seleccionado de cada uno de dos grupos diferentes que consisten en (b2) y

(b1) neonicotinoides;

(b3) moduladores de canales de sodio;

20 (b4) inhibidores de la síntesis de quitina;

(b5) agonistas de ecdisona;

(b6) inhibidores de la biosíntesis de lípidos;

(b7) lactonas macrocíclicas;

(b8) bloqueantes de canales de cloruro regulados por GABA;

25 (b9) imitadores de hormonas juveniles;

(b10) ligandos del receptor de rianodina;

(b11) ligandos del receptor de octopamina;

(b12) inhibidores del transportador de electrones en mitocondrias;

(b13) análogos de nereistoxina;

30 (b14) piridalilo;

(b15) flonicamid;

(b16) pimetozina;

(b17) dieldrín;

(b18) metaflumizona;

(b19) agentes biológicos seleccionados del grupo que consiste en *Bacillus thuringiensis* spp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* spp. *kurstaki*, delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*, virus de la granulosis (CpCv y CpGM) y virus de la polihedrosis nuclear (NPV).

- 5 5. Una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente eficaz de la mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, comprendiendo además dicha composición opcionalmente una cantidad eficaz de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.
- 10 6. Composición según la reivindicación 5, en la que el componente (b) es un compuesto seleccionado de (b2) inhibidores de colinesterasa y la relación en peso del componente (b) respecto al compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una de sus sales, varía de 150:1 a 1:25.
7. Composición según la reivindicación 5 en la forma de una formulación líquida para empapamiento del suelo.
- 15 8. Un procedimiento no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de la mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el entorno es el suelo y se aplica al suelo una composición líquida que comprende la mezcla por empapamiento del suelo.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la plaga de invertebrados se selecciona del grupo que consiste en mosca blanca (*Bemisia argentifolii*), trips occidental de las flores (*Frankliniella occidentalis*), chicharrita de la patata (*Empoasca fabae*), saltahojas del maíz (*Peregrinus maidis*), pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), gusano soldado (*Spodoptera exigua*), gusano falso medidor (*Trichoplusia ni*) y polilla de la col (*Plutella xylostella*).
- 25 11. Una composición de pulverización, que comprende: la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un propulsor.
12. Una composición de cebo, que comprende: la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, uno o más materiales alimenticios, opcionalmente un atrayente, y opcionalmente un humectante.
- 30 13. Un dispositivo trampa para controlar una plaga de invertebrados, que comprende: la composición de cebo según la reivindicación 12 y una carcasa adaptada que aloja dicha composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados tenga acceso a dicha composición de cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en el que la carcasa está además adaptada para situarse dentro o cerca de un lugar de potencial o de conocida actividad de la plaga de invertebrados.