



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 420 116

61 Int. Cl.:

A01N 51/00 (2006.01) A01N 47/40 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01) A01N 47/24 (2006.01) A01N 37/50 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.12.2005 E 09170055 (9)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 22.05.2013 EP 2127523
- (54) Título: Insecticida a base de neonicotinoides y estrobilurinas seleccionadas
- (30) Prioridad:

24.12.2004 DE 102004062513

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.08.2013

73) Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%) Gebäude 6100 Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim , DE

(72) Inventor/es:

KROHN, PETER-WILHELM, DR.; BECKER, ROLF, CHRISTIAN, DR. y HUNGENBERG, HEIKE

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Insecticida a base de neonicotinoides y estrobilurinas seleccionadas

5

La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de principios activos, que como principios activos contienen un principio activo de la serie de los neonicotinoides por un lado y al menos un principio activo seleccionado del grupo de los fungicidas de estrobilurina por otro lado y presentan, sorprendentemente, buenas propiedades insecticidas.

Se conoce ya que el fungicida de estrobilurina picoxistrobina de fórmula

puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La picoxistrobina se describe por ejemplo en el documento EP 0 278 595 A2 o en "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

Así mismo, se conoce que el fungicida de estrobilurina piraclostrobina de fórmula

puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La piraclostrobina se describe por ejemplo en "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council o también en el documento WO 96/01256 A1.

Así mismo, se conoce ya que el fungidita de estrobilurina dimoxistrobina de fórmula

puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La dimoxistrobina se describe por ejemplo en el documento EP 0 398 692 A2 o en "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

Así mismo, se conoce ya que el fungicida de estrobilurina metominustrobina de fórmula

puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La metominostrobina se

describe por ejemplo en el documento EP 0 398 692 A2 o en "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

Así mismo, se conoce ya que el fungicida de estrobilurina orisastrobina de fórmula

5 puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La metominostrobina se describe por ejemplo en el documento EP 0 876 332 A1.

Así mismo, se conoce ya que el fungicida trifloxistrobina forma mezclas sinérgicas con insecticidas cloronicotinilos (documento WO 03/015515).

Las denominadas estrobilurinas bloquean en las células de hongos el transporte de electrones en la cadena respiratoria e impiden con ello la producción de ATP.

Además, se conoce que neonicotinoides, tales como por ejemplo imidacloprid, tiacloprid, clotianidina, tiametoxan, acelamiprid, nitenpiram y dinolefurano, son adecuados para combatir plagas animales, en particular insectos.

La eficacia de estos compuestos es buena, pero en el caso de cantidades bajas de aplicación o contra determinadas plagas, en algunos casos, no satisfacen los altos requisitos que se exigen a los insecticidas.

Se encontraría ahora que mezclas que comprenden al menos un compuesto de la serie de los neonicotinoides mencionados a continuación y al menos una de las estrobilurinas mencionadas anteriormente de la serie picoxistrobina, piraclostrobina, dimoxistrobina y orisastrobina, tienen efecto sinérgico y son adecuadas en particular para combatir insectos, siendo el efecto respectivo de estas combinaciones más intenso que el efecto de los principios activos individuales. Mediante la aplicación de estas mezclas de acuerdo con la invención pueden usarse cantidades de principio activo claramente menores, es decir, el efecto de la mezcla es mayor que el efecto de los componentes individuales.

Se mostró también sorprendentemente que las combinaciones de acuerdo con la invención son adecuadas de manera particularmente buena para el tratamiento de semillas y de las plantas que nacen de las mismas para la protección de insectos. A este respecto son de mencionar de manera especialmente preferente mezclas que contienen al menos un neonicotinoide de la serie clotianidina e imidacloprid, siendo de mencionar con especial preferencia la clotianidina. Así mismo son de mencionar preferentemente aquellas mezclas que comprenden piraclostrobina.

Los neonicotinoides mencionados anteriormente se conocen, por ejemplo por "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

30 La clotianidina tiene la fórmula

10

25

y se conoce por el documento EP A2 0 376 279.

El tiacloprid tiene la fórmula

y se conoce por el documento EP A2 0 235 725.

El acetamiprid tiene la fórmula

5 y se conoce por el documento WO A1 91/04965.

El imidacloprid tiene la fórmula

20

35

y se conoce por el documento EP A1 0 192 060.

La relación de los principios activos utilizados uno con respecto a otro, así como las cantidades utilizadas a aplicar de la mezcla, dependen del tipo y de la existencia de los insectos. Las relaciones y cantidades de uso totales óptimas pueden determinarse en cada aplicación respectivamente mediante series de pruebas. En general, la relación en peso de un principio activo seleccionado de las estrobilurinas mencionadas anteriormente y de un principio activo seleccionado de uno de los neonicotinoides mencionados anteriormente, se encuentra entre 1000 con respecto a 1 y 1 con respecto a 100, preferentemente entre 625 con respecto a 1 y 1 con respecto a 100, de manera especialmente preferente entre 125 con respecto a 1 y 1 con respecto a 50 y de manera muy especialmente preferente entre 25 con respecto a 1 y 1 con respecto a 5, mencionándose en este caso en primer lugar el fungicida en las relaciones.

Una mezcla de acuerdo con la invención adicional especialmente preferida comprende el principio activo piraclostrobina y clotianidina. En la mezcla, la relación en peso de ambos principios activos uno con respecto a otro se encuentra entre 1000 con respecto a 1 y 1 con respecto a 100, preferentemente entre 623 con respecto a 1 y 1 con respecto a 1 y 1 con respecto a 1 y 1 con respecto a 50 y de manera muy especialmente preferente entre 25 con respecto a 1 y 1 con respecto a 5, mencionándose en este caso, tal como a continuación piraclostrobina en primer lugar respectivamente en las relaciones.

Una mezcla de acuerdo con la invención adicional especialmente preferida comprende el principio activo piraclostrobina y imidacloprid. En la mezcla, la relación en peso de ambos principios activos uno con respecto a otro se encuentran entre 1000 con respecto a 1 y 1 con respecto a 100, preferentemente entre 625 con respecto a 1 y 1 con respecto a 100, de manera especialmente preferente entre 125 con respecto a 1 y 1 con respecto a 50 y de manera muy especialmente preferente entre 25 con respecto a 1 y 1 con respecto a 5, mencionándose en este caso tal como a continuación piraclostrobina en primer lugar respectivamente en las relaciones.

30 Mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de tiacloprid y piraclostrobina,

Mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de acetamiprid y piraclostrobina.

Mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de dos de los neonicotinoides mencionados anteriormente y piraclostrobina. A este respecto han de nombrarse preferentemente mezclas que comprenden clotianidina e imidacloprid así como piraclostrobina. Preferentemente serían de mencionar

así mismo las combinaciones de clotianidina y tiacloprid o imidacloprid y tiacloprid por un lado y piraclostrobina por otro lado.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención preferidas se resumen de nuevo en la siguiente tabla:

Principio activo del grupo (a) -Neonicotinilo-	Principio activo del grupo (b) -Estrobilurina-	Relación en peso del principio activo (a) con respecto al principio activo del grupo (b)		
Clotianidina	Piraclostrobina	De 1000 : 1 a 1 : 100		
Imidacloprid	Piraclostrobina	De 1000 : 1 a 1 : 100		
Tiacloprid	Piraclostrobina	De 1000 : 1 a 1 : 100		
Acetamiprid	Piraclostrobina	De 1000 : 1 a 1 : 100		

Las combinaciones de principios activos son adecuadas, con una buena compatibilidad con las plantas y una toxicidad en animales de sangre caliente favorable, para combatir insectos que existen en la agricultura, en bosques, en la protección de existencias y de materiales así como en el sector de la higiene. Pueden utilizarse preferentemente como agentes de protección de plantas en el tratamiento de hojas y del terreno.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención, son eficaces, tal como ya se mencionó anteriormente, contra tipos normalmente sensibles y resistentes así como contra todas o algunas de las fases del desarrollo de los insectos. Entre los insectos mencionados anteriormente figuran:

5

15

20

25

30

35

40

45

Del orden de los tisanuros por ejemplo Lepisma saccharina. Del orden de los ortópteros por ejemplo Achela domesticus, Grillotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria. Del orden de los blatodeos por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaca maderae, Blattella germanica. Del orden de los dermápteros por ejemplo Forficula auricularia. Del orden de los isópteros por ejemplo Reticulitermes spp. Del orden de los ftirápteros por ejemplo Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp. Del orden de los tisanópteros por ejemplo Hereinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis. Del orden de los heterópteros por ejemplo Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesina quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp. Del orden de los homópteros por ejemplo Alcarodes brassicae, Bernisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobalus, Nephotettix cineticeps, Lecanium corni, Saisselin oleac, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp. Del orden de los lepidópteros por ejemplo Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brunata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostolla, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoca, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxon spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliolltis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuchniella, Galleria mellonella, Tincola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Chaphalocerus spp., Onlema oryzae. Del orden de los coleópteros por ejemplo Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Brachidius obtectus, Acanthoscelides obleclus, Hylotrupes bajalus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlincata, Phacdon cochleariac, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis. Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynehus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynehus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes acneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus. Del orden de los himenópteros por ejemplo Diprion spp., Hoptocampa spp., Lusius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp. Del orden de los dípteros por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp., Calex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora crythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxis spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Uibio horlulanus, Oscinella frilo, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp. Del orden de los sifonápteros por ejemplo Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de las plantas. Por plantas se entiende a este respecto todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas o no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo naturalmente plantas de cultivo que se producen naturalmente). Las plantas de cultivo

pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos de cultivo y de optimización convencionales o mediante métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las especies de plantas que pueden protegerse o que no pueden protegerse por el derecho de especies protegidas. Por partes de plantas se entenderá todas las partes y órganos de las plantas aéreos y subterráneos, tales como brote, hoja, flor y raíz, nombrándose a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también la cosecha así como el material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

A este respecto se destaca el efecto especialmente ventajoso de los agentes de acuerdo con la invención con respecto a la aplicación en plantas de cereales, tales como por ejemplo trigo, avena, cebada, escanda, triticale y centeno, pero también en maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patatas, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárragos, lúpulo así como plantas frutales (que comprenden frutas con corazón tales como por ejemplo manzanas y peras, frutas con hueso tales como por ejemplo melocotones, nectarinas, cerezas, ciruelas y albaricoques, frutas cítricas tales como por ejemplo naranjas, pomelos, limas, limones, kumquats, mandarinas y mandarinas satsumas, nueces tales como por ejemplo pistachos, almendras, nueces y nueces de peka, frutas tropicales tales como por ejemplo mango, papaya, piña, dátiles y plátanos, y uvas) y verduras (que comprenden verduras de hoja, tales como por ejemplo endivias, canónigo, hinojo tuberoso, lechuga y lechuga e hoja suelta, acelgas, espinacas y ensalada de achicoria, verduras de tipo col tales como por ejemplo coliflor, brócoli, col china, col verde (berza común o col rizada), colinabo, col de Bruselas, col lombarda, col blanca y col de Milán, verduras de fruto tales como por ejemplo berenjenas, pepinos, pimientos, calabazas comestibles, tomates, calabacines y choclo, verduras de raíz tales como por ejemplo apio nabo, nabo, zanahorias, remolacha amarilla, rabanitos, rábano largo, remolacha roja, salsifís negros y apio, plantas leguminosas tales como por ejemplo guisantes y judías así como bulbos tales como por ejemplo puerro y cebollas).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

60

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de planta con las combinaciones de principios activos tiene lugar directamente o mediante la acción sobre el entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, espolvoreado, extensión y en el caso de material de reproducción, en particular en el caso de semillas, además mediante envolturas de una o varias capas.

En particular, las mezclas de acuerdo con la invención son adecuadas para el tratamiento de semillas. A este respecto han de nombrarse preferentemente las combinaciones de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente como preferidas o especialmente preferidas. De este modo una gran parte del daño provocado por la placa en las plantas de cultivo se genera ya por el ataque de las semillas durante el almacenamiento y después de la introducción de las semillas en el terreno así como durante e inmediatamente después de la germinación de las plantas. Esta fase es especialmente crítica, dado que las raíces y los brotes de las plantas en crecimiento son especialmente sensibles y ya un pequeño daño puede llevar a la muerte de toda la planta. Por lo tanto, existe un interés particularmente grande en proteger las semillas y las plantas que germinan mediante el uso de agentes adecuados.

El combate de plagas mediante el tratamiento de las semillas de plantas se conoce desde hace mucho tiempo y es objeto de continuas mejoras. No obstante, con el tratamiento de semillas resultan una serie de problemas que no siempre pueden solucionarse de forma satisfactoria. De este modo es digno de esfuerzo desarrollar procedimientos para la protección de las semillas y de las plantas en germinación, que hagan innecesario el esparcimiento adicional de agentes de protección de plantas después de la siembra o después de la emergencia de las plantas. Además es digno de esfuerzo optimizar la cantidad del principio activo utilizado, en el sentido de que las semillas y las plantas en germinación se protejan del mejor modo posible antes del ataque por plagas, sin, sin embargo, dañar las propias plantas por el principio activo utilizado. En particular, los procedimientos para el tratamiento de semillas incluirán también las propiedades insecticidas intrínsecas de plantas transgénicas, para conseguir una protección óptima de las semillas y también de las plantas en germinación con un gasto mínimo en agentes de protección de plantas.

La presente invención se refiere por lo tanto en particular también a un procedimiento para la protección de semillas y plantas en germinación antes del ataque de insectos, tratándose las semillas con un agente de acuerdo con la invención. La invención se refiere así mismo al uso de los agentes de acuerdo con la invención para el tratamiento de semillas para la protección de las semillas y de las plantas que se generan a partir de las mismas frente a insectos. Además, la invención se refiere a semillas que se trataron con un agente de acuerdo con la invención para la protección frente a insectos.

Una de las ventajas de la presente invención es que, debido a las propiedades sistémicas particulares de los agentes de acuerdo con la invención, el tratamiento de las semillas con estos agentes, no sólo protege las propias semillas, sino también las plantas que crecen a partir de las mismas después de la emergencia frente a insectos. De esta manera puede suprimirse el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

Una ventaja adicional consiste en el aumento sinérgico de la eficacia insecticida de los gentes de acuerdo con la invención con respecto al principio activo individual insecticida, que supera la eficacia que cabe esperar de los dos principios activos empleados individualmente.

Así mismo, ha de considerarse ventajoso que las mezclas de acuerdo con la invención puedan utilizarse en particular también en el caso de semillas transgénicas, pudiendo realizar las plantas que crecen a partir de estas semillas la expresión de una proteína dirigida contra plagas. Mediante el tratamiento de tales semillas con los agentes de acuerdo con la invención pueden combatirse determinadas plagas ya mediante la expresión de la proteína por ejemplo insecticida, y adicionalmente protegerse mediante los agentes de acuerdo con la invención frente a daños.

Los agentes de acuerdo con la invención son adecuados para la protección de semillas de cualquier especie de planta, tal como ya se mencionó anteriormente, que se utiliza en la agricultura, en invernaderos, en bosques o en horticultura. En particular se trata a este respecto de semillas de maíz, cacahuete, canola, colza, amapola, soja, algodón, remolacha (por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera), arroz, mijo, trigo, cebada, avena, centeno, girasol, tabaco, patatas o verduras (por ejemplo tomates, cultivos de col). Los agentes de acuerdo con la invención son adecuados así mismo para el tratamiento de semillas de plantas frutales y verduras tal como ya se mención anteriormente. Tiene una especial importancia el tratamiento de las semillas de maíz, soja, algodón, trigo y canola o colza.

- Tal como ya se mencionó anteriormente, tiene también una especial importancia el tratamiento de semillas transgénicas con un agente de acuerdo con la invención. A este respecto se trata de las semillas de plantas, que contienen por lo general al menos un gen heterólogo, que controla la expresión de un polipéptido con propiedades particularmente insecticidas. Los genes heterólogos en semillas transgénicas pueden proceder a este respecto de microorganismos tales como Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus o Gilocludium. La presente invención es adecuada especialmente para el tratamiento de semillas transgénicas que contienen al menos un gen heterólogo, que procede de Bacillus sp. y cuyo producto génico muestra eficacia contra el piral del maíz y/o gusano de la raíz del maíz. De manera especialmente preferente se trata a este respecto de un gen heterólogo que procede de Bacillus thuringiensis.
- En el contexto de la presente invención, el agente de acuerdo con la invención se aplica solo en una formulación adecuada sobre las semillas. En el contexto de la presente invención el derivado de acuerdo con la invención se aplica solo o en una formulación adecuada sobre las semillas. Preferentemente las semillas se tratan en un estado en el que son tan estables que no se produce ningún daño durante el tratamiento. En general el tratamiento de las semillas puede tener lugar en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Habitualmente se usan semillas que se separan de las plantas y se han liberado de espádices, cáscaras, tallos, vainas, lana o pulpa.
- 30 En general, durante el tratamiento de las semillas debe prestarse atención a que la cantidad del agente de acuerdo con la invención aplicado sobre las semillas y/o aditivos adicionales se seleccione de tal modo que no se influya en la germinación de las semillas o que no se dañe la planta que crece a partir de las mismas. Ha de prestarse especial atención a esto en el caso de principios activos que en determinadas cantidades de aplicación pueden mostrar efectos fitotóxicos.
- Los agentes de acuerdo con la invención pueden aplicarse directamente, es decir, sin contener otros componentes y sin haberse diluido. Por regla general ha de preferirse que los agentes se apliquen en forma de una formulación adecuada sobre las semillas. El experto conoce formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de las semillas y se describen por ejemplo en los siguientes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.
- 40 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden transferirse a las formulaciones habituales, tales como disoluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones, polvos, agentes de polvo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo así como encapsulados finos en sustancias poliméricas.
- Estas formulaciones se producen de manera conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o soportes sólidos, opcionalmente con el uso de agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o agentes de dispersión y/o agentes espumantes.

En el caso del uso de agua como diluyente pueden usarse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos tales como xileno, tolueno, o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

5

10

50

por ejemplo sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales quebradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez,

sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y fardos de tabaco; como emulsionantes y/o agentes espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de ácido graso de polioxietileno, por ejemplo alquilaril-poliglicol éteres, alquilsulfonatos, alquilsulfonatos, arilsulfonatos así como hidrolizados de proteína; como agentes de dispersión se tienen en cuenta: por ejemplo lejías residuales de lignina-sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros en polvo, en grano o en forma de látex naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención preferentemente, además de piraclostrobina y los neonicotinoides mencionados, no contienen ningún principio activo adicional.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden encontrarse eventualmente en formulaciones comercialmente disponibles así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con otros principios activos tales como insecticidas, feromonas, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, reguladores del crecimiento o herbicidas. Entre los insecticidas figuran por ejemplo ésteres de ácidos fosfóricos, carbamatos, ésteres de ácido carboxílico, hidrocarburos clorados, fenilureas, sustancias producidas por microorganismos, entre otros.

Componentes de mezcla especialmente favorables son por ejemplo los siguientes:

25 Fungicidas:

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

aldimorf, ampropilfos, ampropilfos-potasio, andoprim, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacrilo-isobutilo, bialafos, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimat, butiobat, polisulfuro de calcio, capsimicina, captafol, captán, carbendazim, carboxina, carvón, quinometionato, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilacón, cufraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram, debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfos, ditianona, dodemorf, dodina, drazoxolón, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenitropán, fenpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetilo-aluminio, fosetilo-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbonilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox, guazatina, hexaclorobenceno, hexanoconazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos (IBP), iprodiona, irumamicina, isoprotiolano, isovalediona, casugamicina, cresoxim-metilo, preparaciones de cobre tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxinato de cobre y mezcla Bordeaux, mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, oxadixilo, oxamocarb, ácido oxolínico, oxicarboxim, oxifentiina, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, pencicurón, fosdifén, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina-sodio, propiconazol, propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, piroquilón, piroxifur, quinconazol, quintozeno (PCNB), azufre y preparaciones de azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetciclacis, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina A, vinclozolina, viniconazol, zarilamida, zineb, ziram,

así como Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -fluoro-b-propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi-a-metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluorometil)-fenil]-metilen]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, (5RS,6RS)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona, (E)-a-(metoxiimino)-N-metil-2-fenoxi-fenilacetamida, éster 1-isopropílico del ácido {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil}-carbámico, 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-etanon-O-(fenilmetil)-oxina, 1-(2-metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona, 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona, 1-[(diiodmetil)-sulfonil]-4-metil-benceno, 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-clorofenil)-3-fenil]-etenil]-etenil]-etenil]-

1H-imidazol, 1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol, 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluoro-metil-1,3tiazol-5-carboxanilida, 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropancarboxamida, tiocianato de 2,6dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinilo, 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluorometil)fenil[-metil]-benzamida, 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol, 2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol, 2-[[6-desoxi-4-O-(4-O-metil-β-D-glicopiranosil)-a-D-glucoppiranosil]-amino]-4-metoxi-1H-pirrolo[2,3-d]pirimidin-5carbonitrilo, 2-aminobutano, 2-bromo-2-(brometil)-pentandinitrilo, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3piridincarboxamida, 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocoanatometil)-acatemida, 2-fenilfenol (OPP), 3,4-dicloro-1-[4-3,5-dicloro-N-[cian[(1-metil-2-propinil)-oxi]-metil]-benzamida, (difluorometoxi)-fenil]-1H-pirrol-2,5-diona, dimetilpropil-1-oxo)-1H-indem-2-carbonitrilo, 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazoldinil]-piridina, 4-cloro-2-cian-N,Ndimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida, 4-metil-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-n, 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-metanamina, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 2-[(fenilamino)-carbonil]-hidrazida del ácido 9H-xanten-9-carboxílico, 4-[(3-metilbenzoil)-oxi]-2,5-tiofendicarboxilato de bis-(1-metiletil)-3-metilo, cis-1-(4clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)-fenil-2-metilpropil]-2,6dimetil-morfolina, [(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato de etilo, hidrogenocarbonato de potasio, sal de sodio de metanotetratiol, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo, N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo, N-(2,3-dicloro-4hidroxifenil)-1-metil-ciclohexanocarboxamida, N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)-acetamida, N-(2.6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)-acetamida. N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitrobencenosulfonamida, N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(4-hexilfenil)-1,4,5, N-(5-cloro-2-metil-fenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida, N-(6-metoxi)-3-piridinil)pirimidinamina, ciclopropancarboxamida, N-(2,2,2-tricloro-1-[(clorometil)-amino]-etil]-benzamida, N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propiniloxi)fenil]-N'-metoxi-metanimidamida, sal de sodio de N-formil-N-hidroxi-DL-alanina, fosforamidotioato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilo, fosforamidotioato de O-metil-S-fenil-fenilpropilo, S-1,2,3-benzotiadiazol-7-carbotioato de metilo, espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3H)-isobenzofuran]-3'-ona.

25 Bactericidas:

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilinona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomocina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas / acaricidas / nematicidas:

abamectina, ABG-9800, acefato, acequinocilo, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, AKD-1022, AKD-3059; AKD-3088, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aletrina, alfa-cipermetrina (alfametrina), amidoflumet, aminocarb, amitraz, avermectina, AZ-60541, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azinfos-etilo, azociclotina, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, cepa de Bacillus thuringiensis EG-2348, cepa de Bacillus thuringiensis GC-91, cepa de Bacillus thuringiensis NCTC-11821, baculovirus, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, benclotiaz, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, beta-ciflutrina, betacipermetrina, bifenazato, bifentrina, binapacrilo, bioaletrina, isómero bioaletrina-S-ciclopentilo, bioetanometrina, biopermetrina. bioresmetrina, bistriflurón, BPMC, bofenprox. bromofos-etilo. bromopropilato. bromofenvifos(metilo), BTG-504, BTG-505, bufencarb, buprofezina, butatiofos, butocarboxim, butoxicarboxim, butilpiridabén, cadusafos, canfecloro, carbarilo, carbofurano, carbofenotión, carbosulfán, cartap, CGA-50439, quinometionato, clordano, clordimeform, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurón, clormefos, clorobencilato, cloropicrina, cloroproxifeno, clorpirifos-metilo, clorpirifos-etilo, clovaportrina, cromafenozida, ciscipermetrina, cisresmetrina, cispermetrina, clocitrina, cloetocarb, clofentezina, clotianidina, clotiazobén, codlemona, cumafos, cianofenfos, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, ciflutrina, ciflumetofeno, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina (isómero 1R-trans), ciromazina, DDT, deltametrina, demetón-Smetilo, demetón-S-metilsulfona, diafentiurón, dialifos, diazinón, diclofentiona, diclorvos, dicofol, dicrotofos, diciclanilo, diflubenzurón, dimetoato, dimetilvinfos, dinobutón, dinocap, dinetofurano, diofenolano, disulfotón, docusato de sodio, dofenapina, DOWCO-439, eflusilanato, emamectina, benzoato de emamectina, empentrina (isómero R), endosulfán, Entomphthora spp., EPN, esfenvelerato, etiofencarb, etión, etiprol, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos, fanfur, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotión, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiritrina, fenpiroximato, fensulfotión, fentión, fentrifanilo, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, fluacripirim, fluazurón, flubendiamina, flubenzimina, flubrocitrinato, flucicloxurón, flucitrinato, flufenerim, flufenoxurón, flufenorox, flumetrina, flupirazofos, flutenzina (flufenzina), fluvalinato, fonofos, formetanato, formotión, fosmetilán, fostiazato, fubfenprox (fluproxifeno), furatiocarb, gamma-HCH, gosiplure, grandlure, granulovirus, halofenprox, halofenazida, HCH, HCN-801, heptenofos, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, IKA-2002, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, vodofenfos, isazafos, isofenfos, isoprocarb, isoxatión, ivermectina, japoniluro, kadetrina, virus de núcleo poliédrico, kinopreno, lambda-cihalotrina, lindano, lufenurón, malatión, mecarbam, mesulfenfos, metaldehído, metam-sodio, metacrifos, metamidofos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, metidatión, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoxifenozida, metoflutrina, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, milbemicina, MKI-245, MON-45700, monocrotofos, moxidectina, MTI-800, naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, novalurón, noviflumurón, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, ometoato, oxamilo, oxidemetón-metilo, Paecilomyces fumosoroseus, paratión-metilo, paratión(-etilo), permetrina (cis, trans), petróleo, PH-6045, fenotrina (isómero 1R-trans), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxim, butóxido de piperonilo, pirimicarb, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, oleato de potasio, praletrina, profenofos, proflutrina, promecarb, propafos, propargita, propetanfos, propoxur, protiofos, protoato, protrifenbuto, pimetrozina, piraclofos, pirafluprol, piresmetrina, piretro, piridabén, piridalilo, piridafentión, piridatión, pirimidifeno, piripol, piriproxifeno, quinalfos, resmetrina, RH-5849, ribavirina, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, salitión, sebufos, SI-0009, silafluofeno, espirodad, espirodiclufeno, espiromesifeno, sulfuramida, sulfotep, sulfopros, SZI-121, tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzurón, teflutrina, temefos, temivinfos, terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tetrametrina (isómero 1R), tetrasul, teta-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, tiociclam hidrogenoxalato, tiodicarb, tiofanox, tiometon, tiosultap-sodio, turingiensina, tolfenpirad, tralocitrina, tralometrina, tranflutrina, triarateno, triazamato, triazofos, triazurón, triclofenidina, triclorfón, triflumurón, trimetacarb, vamidotión, vaniliprol, verbutina, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, xililcarb, ZA-3274, zeta-cipermetrina, zolaprofos, ZXI-8901, el compuesto carbamato de 3-metil-fenil-propilo (tsumacida Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoroetil)-8-azabiciclo[3.2.1]-octan-3-carbonitrilo (n.º de registro CAS 185982-80-3) y el correspondiente isómero 3-endo (n.º de registro CAS 185984-60-5) (véanse los documentos WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparaciones que contienen extractos de plantas de acción insecticida, nematodos, hongos o virus.

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

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden encontrarse así mismo durante el uso como insecticida en sus formulaciones comercialmente disponibles así como en las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas en mezcla con sinergistas. Los sinergistas son compuestos, mediante los cuales se aumenta el efecto de los principios activos, sin que deba tener un efecto activo en sí el sinergista añadido.

El contenido en principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comercialmente disponibles puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse desde el 0,0000001 hasta el 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,0001 y el 1 % en peso.

La aplicación se produce de una manera habitual adaptada a las formas de aplicación.

5

10

15

20

35

40

45

55

30 En el caso de la aplicación contra plagas contra la higiene y de productos almacenados, el principio activo se caracteriza por un efecto residual notable sobre madera y arcilla, así como por una buena estabilidad alcalina sobre soportes encalados.

Por materiales técnicos ha de entenderse en el presente contexto materiales inertes, tales como preferentemente plásticos, sustancias adhesivas, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

De manera muy especialmente preferente, en el caso del material a proteger frente al ataque de insectos, se trata de madera y productos del procesamiento de la madera.

Por madera y productos del procesamiento de la madera que pueden protegerse mediante el agente de acuerdo con la invención o mezclas que contienen el mismo, ha de entenderse por ejemplo:

madera de construcción, vigas de madera, traviesas de ferrocarril, elementos de puente, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, recipientes, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapados, tableros de conglomerado, obras de carpintería o productos de madera que se utilizan de forma muy general en la construcción de edificios o en carpintería constructiva.

Las combinaciones de principios activos pueden emplearse como tal, en forma de concentrados o formulaciones habituales en general tales como polvos, granulados, disoluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las formulaciones mencionadas pueden producirse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionante, agente de dispersión y/o aglutinante o agente de fijación, repelente de agua, opcionalmente desecantes y estabilizadores UV y opcionalmente colorantes y pigmentos así como otros adyuvantes de procesamiento.

Los concentrados o agentes insecticidas usados para la protección de madera y materiales de madera contienen el principio activo de acuerdo con la invención en una concentración desde el 0,0001 hasta el 95% en peso, especialmente del 0,001 al 60% en peso.

La cantidad de los concentrados o agentes utilizados depende del tipo y de la existencia de los insectos y del medio. La cantidad de utilización óptima puede determinarse en el caso de la aplicación en cada caso mediante series de prueba. En general, sin embargo es suficiente utilizar del 0,0001 al 20% en peso, preferentemente del 0,001 al 10%

en peso, del principio activo, con respecto al material que ha de protegerse.

30

50

55

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos oleaginosos o de tipo oleaginoso difícilmente volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos polares y/o agua y opcionalmente un emulsionante y/o agente humectante.

- Como disolvente químico-orgánico se utilizan preferentemente disolventes oleaginosos o de tipo oleaginosos con un índice de evaporación de más de 35 y un punto de inflamación por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C. Como disolventes oleaginosos y de tipo oleaginoso poco volátiles, insolubles en agua se usan aceites minerales correspondientes o sus fracciones de compuestos aromáticos o mezclas de disolventes que contienen minerales, preferentemente aguarrás mineral, petróleo y/o alguilbenceno.
- De manera ventajosa se utilizan aceites minerales con un intervalo de ebullición desde 170 hasta 220°C, aguarrás mineral con un intervalo de ebullición desde 170 hasta 220°C, aceite para husos con un intervalo de ebullición desde 250 hasta 350°C, petróleo o compuestos aromáticos con un intervalo de ebullición desde 160 hasta 280°C, aceite de trementina y similares.
- En una forma de realización preferida se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición desde 180 hasta 210°C o mezclas de elevado punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición desde 180 hasta 220°C y/o aceite para husos y/o monocloronaftaleno, preferentemente α-monocloronaftaleno.
- Los disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso orgánicos escasamente volátiles con un índice de evaporación de más de 35 y un punto de inflamación por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden sustituirse parcialmente por disolventes químico-orgánicos ligera o medianamente volátiles, con la condición de que la mezcla de disolventes presente asimismo un índice de evaporación de más de 35 y un punto de inflamación por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, y de que la mezcla de insecticida-fungicida pueda emulsionarse o sea soluble en esta mezcla de disolventes.
- Según una forma de realización preferida se sustituye una parte del disolvente o mezcla de disolventes químicoorgánicos por un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos polares alifáticos. Preferentemente se aplican disolventes químico-orgánicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter tales como por ejemplo glicoléteres, ésteres o similares.
 - Como aglutinantes químico-orgánicos se usan en el contexto de la presente invención las resinas sintéticas diluibles en agua y/osolubles, o dispersables o emulsionables en los disolventes químico-orgánicos utilizados y/o los aceites secantes aglutinantes en sí conocidos,, especialmente aglutinantes que consisten en o que contienen una resina de acrilato, una resina de vinilo, por ejemplo poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina fenólica, resina de hidrocarburo tal como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o aceites secantes y/o aglutinantes físicamente secantes a base de una resina natural y/o sintética.
- La resina sintética usada como aglutinante puede usarse en forma de una emulsión, dispersión o disolución. Como aglutinante pueden utilizarse también betún o sustancias bituminosas hasta el 10% en peso. Adicionalmente pueden utilizarse colorantes, pigmentos, agentes hidrófugos, correctores del olor e inhibidores o agentes anticorrosión y similares en sí conocidos.
- Preferentemente según la invención, como aglutinante químico-orgánico está contenida al menos una resina alquídica o resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante en el agente o en el concentrado. Preferentemente se usan de acuerdo con la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite superior al 45% en peso, preferentemente del 50 al 68% en peso.
- El aglutinante mencionado puede sustituirse completa o parcialmente por un agente de fijación(mezcla de) o un plastificante(mezcla de). Estos aditivos deben prevenir una volatilización de los principios activos así como una cristalización o precipitación. Preferentemente sustituyen del 0,01 al 30% del aglutinante (con respecto al 100% del aglutinante utilizado).
 - Los plastificantes proceden de la clase química de los ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de tributilo, ésteres de ácido adípico tales como adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tales como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicol éteres de elevado peso molecular, ésteres de glicerina así como ésteres de ácido p-toluenosulfónico.
 - Los agentes de fijación se basan químicamente en polivinilalquil éteres tales como por ejemplo polivinilmetil éter o cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.
 - Como disolvente o diluyente se tienen en cuenta especialmente también agua, dado el caso en mezcla con uno o varios de los disolventes o diluyentes, emulsionantes y dispersantes químico-orgánicos mencionados anteriormente.

Una protección de la madera especialmente eficaz se consigue mediante procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo procedimientos a presión, vacío o doble vacío.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener opcionalmente otros insecticidas adicionales y opcionalmente aún uno o varios fungicidas.

- Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son adecuadas también para combatir insectos que aparecen en espacios cerrados, tales como por ejemplo viviendas, fábricas, oficinas, cabinas de vehículos entre otros. Pueden usarse para combatir estas plagas solos o en combinación con otros principios activos y agentes auxiliares en productos de insecticida de uso doméstico. Son activas contra tipos sensibles y resistentes así como contra todas las fases de desarrollo. A estos insectos pertenecen:
- 10 Del orden de los zigentomos por ejemplo Clenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus. Del orden de los blatarios por ejemplo Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaca maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiac, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa. Del orden de los saltatoria por ejemplo Achein domesticus. Del orden de los dermápteros por ejemplo Forficula auricularin. Del orden de los isópteros por ejemplo Kalotennes spp., Reticulitermes spp., Del orden de los psocópteros por ejemplo Lepinatus spp., Liposcelis spp., 15 Del orden de los coleópteros por ejemplo Anthrenus spp., Atingenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzac, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus germarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum. Del orden de los dípteros por ejemplo Aedes negypti, Aedes albupictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex 20 pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sancophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxis calcitrans, Tipula paludosa. Del orden de los lepidópteros por ejemplo Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella. Del orden de los sifonápteros por ejemplo Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis. Del orden de los himenópteros por ejemplo Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbralus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum. Del orden de 25 los anopluros por ejemplo Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis. Del orden de los heterópteros por ejemplo Cimex hemipleras, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos puede tener lugar sola o en combinación con otros principios activos adecuados tales como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticida conocidas.

La aplicación tiene lugar en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores con propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, como granulados o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.

En el caso del uso de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden variarse las cantidades de aplicación según el tipo de aplicación dentro de un amplio intervalo. Durante el tratamiento de partes de plantas las cantidades de aplicación de combinación de principios activos se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha.

40 El efecto insecticida adecuado de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se desprende de los siguientes ejemplos. Mientras que los principios activos individuales presentan debilidades en su efecto, las combinaciones presentan un efecto que supera la suma de los efectos individuales.

Fórmula de cálculo para el grado de exterminio de una combinación de dos principios activos

El efecto a esperar para una combinación dada de dos principios activos (véase COLBY, S.R.; "Caculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15. páginas 20-22, 1967); puede calcularse:

Si

30

35

- X = significa el grado de exterminio, expresado en % del control no tratado, con el uso del principio activo A en una cantidad de aplicación de m ppm,
- 50 Y = significa el grado de exterminio, expresado en % del control no tratado, con el uso del principio activo B en una cantidad de aplicación de <u>n</u> ppm,
 - E = significa el grado de exterminio, expresado en % del control no tratado, con el uso del principio activo A y B en cantidades de aplicación de m y n ppm,

entonces

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

Si el grado de exterminio insecticida real es mayor que el calculado, entonces la combinación es superaditiva en cuanto a su exterminio, es decir existe un efecto sinérgico. En este caso el grado de exterminio observado realmente debe ser mayor que el valor calculado a partir de la fórmula expuesta anteriormente para el grado de exterminio esperado (E).

Ejemplo A

5

10

15

Ensayo de Myzus persicae

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con aqua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (Brassica oleracea) que están fuertemente infestadas por pulgón verde del melocotonero (Myzus persicae) sumergiéndolas en la preparación de principio activo de la concentración deseada.

Tras el tiempo deseado se determina el exterminio en %. A este respecto, el 100% significa que todos los pulgones habían muerto; el 0% significa que no había muerto ningún pulgón. Los valores de exterminio determinados se calculan según la fórmula de Colby.

En este ensayo, por ejemplo la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una eficacia sinérgicamente intensificada en comparación con los principios activos aplicados:

Tabla A2					
Insectos dañinos para las plantas					
Ensayo de Myzus persicae					
Principio activo	Concentración en ppm	Exterminio en % tras 6 días			
Clotianidina	0,8	30			
Piraclostrobina	100	35			
Clotianidina + picoxistrobina (1 : 125)		hall.*	cal.*		
	0,8 + 100	85	54,5		
* hall. = efecto hallado					
** cal. = efecto calculado según la fórmula de Colby					

REIVINDICACIONES

- 1. Uso de un agente que comprende una mezcla de efecto insecticida sinérgico de al menos un compuesto seleccionado de
 - (a) clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid

у

5

(b) piraclostrobina

para la aplicación en plantas, seleccionadas de:

plantas de cereales, maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patatas, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárragos, lúpulo, plantas frutales o verduras.

- 10 2. Agente que comprende una mezcla de efecto insecticida sinérgico de al menos un compuesto seleccionado de
 - (a) clotianidina, tiacloprid, acetamiprid

v

- (b) piraclostrobina.
- 3. Agente de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** comprende una mezcla de efecto sinérgico de clotianidina y piraclostrobina.
 - 4. Agente de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** comprende una mezcla de efecto sinérgico de tiacloprid y piraclostrobina.
 - 5. Agente de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** comprende una mezcla de efecto sinérgico de acetamiprid y piraclostrobina.
- 20 6. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** la relación en peso del principio activo del grupo (a) con respecto al principio activo del grupo (b) de acuerdo con la reivindicación 1 se encuentra entre 1000:1 y 1:100.
 - 7. Uso de un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6 para el tratamiento de semillas.
- 8. Uso de un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6 para combatir insectos que atacan plantas o semillas.
 - 9. Procedimiento para la protección de semillas y plantas contra insectos, **caracterizado porque** las semillas se tratan con un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6.
 - 10. Procedimiento para combatir insectos, **caracterizado porque** se deja actuar agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6 sobre los insectos y/o su hábitat.
- 30 11. Procedimiento para la producción de agentes para combatir insectos, **caracterizado porque** se mezcla una mezcla de efecto insecticida sinérgico de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
 - 12. Semillas, **caracterizadas porque** están tratadas con un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6 y contienen una cantidad efectiva del agente.
- 35 13. Uso de un agente que comprende una mezcla de efecto insecticida sinérgico de al menos un compuesto seleccionado de
 - (a) clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, y
 - (b) piraclostrobina

para la protección de las semillas de plantas contra insectos seleccionadas de:

40 plantas de cereales, maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patatas, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárragos, lúpulo, plantas frutales o verduras.