(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 430 813**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/56 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010** **E 10752511 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 2473050**

(54) Título: **Formulación acuosa de N-(cianofenil)pirazolcarboxamida**

(30) Prioridad:

04.09.2009 US 239902 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2013

(73) Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US

(72) Inventor/es:

GUTSCHE, OLIVER, WALTER y
GREEN, JOHN, HENRY

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 430 813 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

Formulación acuosa de *N*-(cianofenil)pirazolcarboxamida

Campo de la invención

Esta invención se refiere a ciertas composiciones de concentrado en suspensiones acuosas que comprenden 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida.

Antecedentes de la invención

Típicamente, los compuestos químicos para proteger plantas, por ejemplo, insecticidas, se formulan como composiciones (formulaciones) que comprenden el o los compuestos activos e ingredientes inertes, tales como vehículos y adyuvantes. Estas composiciones pueden ser aplicadas por el usuario a las plantas/plagas dianas, sin diluir o después de diluirlas con agua. Los concentrados de formulaciones líquidas están entre las formulaciones más usadas comúnmente para sustancias químicas de protección de plantas, porque pueden medirse y verterse fácilmente y cuando se diluyen con agua forman, típicamente, soluciones o dispersiones acuosas que pueden pulverizarse con facilidad.

Generalmente, los ingredientes inertes de las formulaciones no deben causar la descomposición del ingrediente activo, ni reducir sustancialmente su actividad biológica al ser aplicados, así como ser no fitotóxicos y seguros para el medio ambiente. El agua es un ingrediente de formulaciones particularmente deseable para formar el medio vehículo líquido continuo de los concentrados de la formulación líquida, debido a que es muy económica, segura para el medio ambiente y compatible con más dilución con agua antes de su pulverización. Los ingredientes inertes de las formulaciones destinados a ser diluidos con agua antes de su aplicación deben disolverse o dispersarse fácilmente en agua. Para formulaciones líquidas, los ingredientes inertes tampoco deben producir una precipitación o crecimiento de cristales apreciable del ingrediente activo después de un almacenamiento prolongado. Realmente, para formulaciones de concentrados en suspensión que comprenden partículas sólidas del ingrediente activo dispersadas en un medio líquido, se incluyen frecuentemente ingredientes inertes para promover la suspensión de las partículas y retardar su sedimentación.

Ciertos insecticidas son capaces de ser transportados dentro del sistema vascular de una planta (por ejemplo, el floema) para proporcionar una protección sistémica del follaje (que incluye follaje recién brotado) más allá del follaje sobre el que se aplican los insecticidas. Además, las concentraciones activas de los insecticidas en un sistema vascular de una planta son particularmente deseables para controlar plagas de insectos que obtienen su alimentación, principalmente, a través de extraer savia de las plantas desde las estructuras internas de partes de las plantas, tales como las hojas. Los ejemplos de tales plagas de insectos de particular importancia son las plagas perforadoras-succionadoras del orden de los homópteros, tales como los miembros de la familia *Aleyrodidae* (moscas blancas), la familia *Aphidadae* (áfidos), la familia *Delphacidae* (saltadores de plantas) y la familia *Cicadellidae* (chicharras).

Aunque la distribución de los ingredientes activos insecticidas sistémicos en células del mesófilo, sistema vascular y otros tejidos depende de las propiedades físicas (por ejemplo, el coeficiente de reparto octanol-agua, "log P") de las moléculas del insecticida, la penetración inicial y el movimiento translaminar de los ingredientes activos de los insecticidas a través de la cutícula de las hojas y las células epidérmicas también puede depender de los otros ingredientes de la composición aplicada. Debido a que la cutícula de la hoja es cérea, las composiciones a base de agua tienen, inherentemente, poca propensión a humectar la cutícula para promover el contacto. Se puede promover la captación mediante la inclusión de ingredientes para mejorar el contacto y la adhesión y, posiblemente, incluso modificar estructuralmente la capa de cutícula cérea para facilitar la penetración de los ingredientes activos. Además de facilitar el transporte sistémico, la absorción del ingrediente activo desde la superficie de la planta al interior de la planta también puede mejorar la resistencia al lavado.

La publicación PCT WO 2008/069990 describe ciertas composiciones de concentrados en suspensiones acuosas que comprenden en peso, en base al peso total de la composición, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% de uno o más artropodicidas de carboxamida que son sólidos a temperatura ambiente, por ejemplo, 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida, de aproximadamente 10 a aproximadamente 70% de uno o más compuestos líquidos inmiscibles en agua (solubles en agua hasta menos de 2% en peso a 20ºC) y de aproximadamente 1 a aproximadamente 55% de un componente tensioactivo que tiene una propiedad dispersante. Esta publicación describe que incluir sojato de metilo como un compuesto líquido inmiscible en agua en una composición de concentrado en suspensión acuosa puede aumentar el control del insecto succionador *Bemisia argentifolii* (mosca blanca de hojas plateadas) y mejorar la resistencia al lavado por lluvia.

Tales compuestos líquidos inmiscibles en agua como aceites minerales y aceites vegetales se pueden usar también en concentraciones altas para matar ciertas plagas de insectos asfixiándolos. Para este fin, estos aceites son conocidos y comercializados como aceites durmientes, aceites hortícolas y aceites para pulverizar. Sin embargo, como se describe en el artículo "*What is Horticultural Oil and Dormant Oil*?" publicado en *Weekend Monthly Web Magazine,* de junio de 2009 (disponible el 30 de junio de 2009 en http://www.weekendgardener.net/garden-

pests/dormantoil-010901.htm) la limitación principal de estos aceites es su potencial para causar daños a las plantas (fitotoxicidad) en algunas situaciones. Ciertas especies de plantas son particularmente sensibles a los aceites. Para minimizar el riesgo de fitotoxicidad, es mejor pulverizar los aceites antes de que las yemas comiencen a hincharse y, generalmente, no se recomienda pulverizar los aceites sobre árboles que hayan florecido completamente. Los productores comerciales también pueden ser renuentes a pulverizar aceites sobre plantas productoras, por ejemplo, de frutos, cuyo valor de mercado depende de la ausencia completa de daños.

Aunque los compuestos líquidos inmiscibles en agua, están incluidos generalmente en las composiciones de la publicación PCT WO 2008/069990 en cantidades mucho menores que cuando se usan solos para el control de plagas de insectos, el potencial de los compuestos líquidos inmiscibles en agua de causar fitotoxicidad puede causar preocupación en algunas situaciones. Por lo tanto, es deseable una composición de concentrados en suspensión acuosa de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carbo-xamida que promueva la penetración de este ingrediente activo sin depender de compuestos inmiscibles en agua. Ahora se ha descubierto dicha composición.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a una composición insecticida de concentrado en suspensión que comprende, en peso, en base al peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 30% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida;

(b) de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% de un componente copolímero no iónico de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC, un valor del balance hidrófilo-lipófilo que varía desde aproximadamente 5 a aproximadamente 18 y un peso molecular medio que varía desde aproximadamente 900 a aproximadamente 20000 daltones; y

(c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 95% de agua.

en donde la composición comprende no más de aproximadamente 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Esta invención también se refiere a un método para controlar una plaga de insectos que comprende diluir dicha composición de concentrado en suspensión con agua para formar una composición diluida y poner en contacto la plaga de insectos o su medio ambiente con una cantidad eficaz como insecticida de dicha composición diluida.

Descripción detallada de la invención.

Como se utilizan en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene", "que contiene", "caracterizado por" o cualquiera otra de sus variaciones, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva, sometida a cualquier limitación explícitamente indicada. Por ejemplo, una composición, mezcla, proceso o método que comprenda una lista de elementos no se limita necesariamente a solo aquellos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicha composición, mezcla, proceso o método.

La frase transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si se encuentra en una reivindicación, "que consiste en" cerraría la reivindicación a la inclusión de otros materiales diferentes de los mencionados, excepto las impurezas comúnmente asociadas con ellos. Cuando la frase "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, limita solamente al elemento que se expone en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación como conjunto.

La frase transicional "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición o un método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, siempre que dichos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales no afecten materialmente a la o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada. El término "que consiste esencialmente en" ocupa un campo intermedio entre "que comprende" y "que consiste en".

Cuando los solicitantes han definido una invención o una de sus porciones con un término final abierto, tal como "que comprende", se debe entender fácilmente que (a menos que se describa de cualquier otra forma) la descripción se debe interpretar que describe también tal invención usando los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Además, a menos que se especifique expresamente lo contrario, la conjunción "o" se refiere a una conjunción o incluyente y no a una conjunción "o" excluyente. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los siguientes criterios: 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 tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

Además, los artículos indefinidos "un(o)" y "una" que preceden un elemento o componente de la invención están previstos para ser no restrictivos con respecto al número de casos (es decir, presencias) del elemento o componentes Por consiguiente, "un(o)" o "una" deben interpretarse que incluyen uno o al menos una, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número obviamente indique que es singular.

En el contexto de la presente descripción y reivindicaciones, la protección del follaje de una plaga de insectos fitófagos significa protección del follaje de perjuicios o daños potencialmente causados por la plaga de insectos. La protección se logra a través del control de la plaga de insectos. El término "follaje" se refiere a las partes de una planta expuestas por encima del suelo. Por ello, follaje incluye hojas, tallos, ramas, flores, frutos y yemas. El control de una plaga de insectos puede incluir matar la plaga de insectos, interferir con su crecimiento, desarrollo o reproducción y/o inhibir su alimentación. En la presente descripción y reivindicaciones los términos "insecticida" e "como insecticida" se refieren a cualquier forma de control de insectos.

El término "composición de concentrado en suspensión" y los términos derivados, tales como "una composición insecticida de concentrado en suspensión" se refieren a composiciones que comprenden partículas sólidas finamente divididas de un ingrediente activo dispersadas en una fase líquida continua. Dichas partículas retienen su identidad y pueden separarse físicamente de la fase líquida continua. La viscosidad de la fase líquida continua puede variar de baja a alta y, claramente, puede ser tan alta como para hacer que la composición de concentrado en suspensión tenga una consistencia de tipo gel o tipo pasta.

El término "tamaño de partículas" se refiere al diámetro esférico equivalente de una partícula, es decir, el diámetro de una esfera que encierra el mismo volumen que la partícula. "Tamaño mediano de partículas" es el tamaño de partículas que corresponde a la mitad de las partículas que son mayores que el tamaño mediano de partículas y la mitad que son menores. Con referencia a la distribución del tamaño de partículas, los porcentajes de las partículas también están en base al volumen (por ejemplo, "al menos 95% de las partículas son menores que aproximadamente 10 micrómetros" significa que al menos el 95% del volumen agregado de las partículas consiste en partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que aproximadamente 10 micrómetros). Los principios del análisis del tamaño de partículas son bien conocidos para los expertos en la técnica; para un documento técnico que proporciona un resumen, consúltese A. Rawle, "*Basic Principles of Particle Size Analysis*", documento MRK034 publicado por Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, Reino Unido). Las distribuciones del volumen de partículas en polvos pueden medirse convenientemente por técnicas tales como la dispersión de la radiación láser con ángulo pequeño (también conocida como LALLS, por sus siglas en inglés *Low Angle Laser Light Scattering* y difracción de la radiación láser), que se basa en el hecho de que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partículas. Los instrumentos adecuados disponibles comercialmente para analizar las distribuciones del volumen de las partículas en polvos usando LALLS incluyen Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

En la presente descripción y reivindicaciones "OE/OP" es una abreviatura de "óxido de etileno–óxido de propileno". En intervalos de porcentajes, si el signo de porcentaje "%" aparece sólo después del segundo número que delimita un intervalo, se refiere a ambos número que delimitan el intervalo. Por ejemplo, "de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 30%" significa "de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 30%".

Las realizaciones de la presente invención incluyen:

Realización 1. La composición descrita en el Sumario de la invención, en donde el componente (a) (es decir, el 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida) comprende al menos aproximadamente 1% en peso de la composición.

Realización 2. La composición de la Realización 1, en donde el componente (a) comprende al menos aproximadamente 2% en peso de la composición.

Realización 3. La composición de la Realización 2, en donde el componente (a) comprende al menos aproximadamente 5% en pes de la composición.

Realización 4. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 3, en donde el componente (a) comprende no más de aproximadamente 20% en peso de la composición.

Realización 5. La composición de la Realización 4, en donde el componente (a) comprende no más de aproximadamente 15% en peso de la composición.

Realización 6. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 5, en donde al menos aproximadamente 90% del componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.

Realización 7. La composición de la Realización 6, en donde al menos aproximadamente 95% del componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.

Realización 8. La composición de la Realización 7, en donde al menos aproximadamente 98% del componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.

Realización 9. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 6 a 8, en donde más del 95% en peso de las partículas tiene un tamaño de partículas menor que aproximadamente 10 µm.

Realización 10. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 6 a 9, en donde el tamaño mediano de las partículas no es mayor de aproximadamente 4 µm.

Realización 11. La composición de la Realización 10, en donde el tamaño mediano de las partículas de las partículas no es mayor de aproximadamente 3 µm.

Realización 12. La composición de la Realización 11, en donde el tamaño mediano de las partículas no es mayor de aproximadamente 2 µm.

Realización 13. Las composiciones de una cualquiera de las Realizaciones 6 a 12, en donde el tamaño mediano de las partículas es al menos aproximadamente 0,1 µm.

Realización 13a. La composición de la Realización 13, en donde el tamaño mediano de las partículas es al menos aproximadamente 0,4 µm.

Realización 14. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 13a, en donde el componente (b) (es decir, el componente no iónico de copolímero de bloques de óxido de etileno–óxido de propileno (OE/OP)) tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 10% a 20ºC.

Realización 15. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 14, en donde el componente (b) tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de al menos aproximadamente 6.

Realización 16. La composición de la Realización 15, en donde el componente (b) tiene un valor del HLB de al menos aproximadamente 7.

Realización 17. La composición de la Realización 16, en donde el componente (b) tiene un valor del HLB de al menos aproximadamente 8.

Realización 18. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 17, en donde el componente (b) tiene un valor del HLB no mayor de aproximadamente 17.

Realización 19. La composición de la Realización 18, en donde el componente (b) tiene un valor del HLB no mayor de aproximadamente 16.

Realización 20. La composición de la Realización 19, en donde el componente (b) tiene un valor del HLB no mayor de aproximadamente 15.

Realización 21. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 20, en donde el componente (b) (es decir, el componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP) tiene un peso molecular medio de al menos aproximadamente 1000 daltones.

Realización 22. La composición de la Realización 21, en donde el componente (b) tiene un peso molecular medio de al menos aproximadamente 2000 daltones.

Realización 23. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en donde el componente (b) tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 15000 daltones.

Realización 24. La composición de la Realización 23, en donde el componente (b) tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 10000 daltones.

Realización 24a. La composición de la Realización 24, en donde el componente (b) tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 8000 daltones.

Realización 25. La composición de la Realización 24a, en donde el componente (b) tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 7000 daltones.

Realización 26. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, en donde el componente (b) (es decir, el componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP) es al menos aproximadamente 10% en peso de la composición.

Realización 27. La composición de la Realización 26, en donde el componente (b) es al menos aproximadamente 15% en peso de la composición.

Realización 28. La composición de la Realización 27, en donde el componente (b) es al menos aproximadamente

20% en peso de la composición.

Realización 29. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en donde el componente (b) comprende no más de aproximadamente 60% en peso de la composición.

Realización 30. La composición de la Realización 29, en donde el componente (b) comprende no más de aproximadamente 50% en peso de la composición.

Realización 31. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 30, en donde el componente (b) y el componente (a) tienen una relación de al menos aproximadamente 1:1 del componente (b) al componente (a) en peso.

Realización 32. La composición de la Realización 31, en donde la relación del componente (b) al componente (a) es al menos aproximadamente 2:1.

Realización 33. La composición de la Realización 32, en donde la relación del componente (b) al componente (a) es al menos aproximadamente 4:1.

Realización 34. La composición de la Realización 33, en donde la relación del componente (b) al componente (a) es al menos aproximadamente 8:1.

Realización 35. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 34, en donde el componente (b) y el componente (a) tienen una relación en peso no mayor de aproximadamente 20:1 del componente (b) al componente (a).

Realización 36. La composición de la Realización 35, en donde la relación del componente (b) al componente (a) no es mayor de aproximadamente 15:1.

Realización 37. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las realizaciones 1 a 36, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP seleccionados del grupo que consiste en poloxámeros, poloxámeros inversos, poloxaminas y poloxaminas inversas.

Realización 38. La composición de la Realización 37, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP seleccionados del grupo que consiste en poloxámeros y poloxaminas.

Realización 39. La composición de la Realización 37, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímeros de bloques no iónicos de OE/OP seleccionados del grupo que consiste en poloxámeros y poloxámeros inversos.

Realización 40. La composición de las Realizaciones 38 o 39, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP seleccionados de poloxámeros.

Realización 41. La composición de la Realización 40, en donde el componente (b) consiste esencialmente en uno o más poloxámeros.

Realización 42. La composición de las Realizaciones 40 o 41, en donde los poloxámeros tienen una cadena de polioxipropileno con un peso molecular medio de al menos aproximadamente 900 daltones.

Realización 43. La composición de la Realización 42, en donde la cadena de polioxipropileno tiene un peso molecular medio de al menos aproximadamente 1200 daltones.

Realización 44. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 40 a 43, en donde los poloxámeros tienen una cadena de polioxipropileno con un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 9000 daltones.

Realización 45. La composición de la Realización 44, en donde la cadena de polioxipropileno tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 4000 daltones.

Realización 46. La composición de la Realización 45, en donde la cadena de polioxipropileno tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 3000 daltones.

Realización 47. La composición de la Realización 46, en donde la cadena de polioxipropileno tiene un peso molecular medio no mayor de aproximadamente 2000 daltones.

Realización 48. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 40 a 47, en donde los poloxámeros tienen un contenido de polioxietileno de al menos aproximadamente 10% en peso.

Realización 49. La composición de la Realización 48, en donde el contenido de polioxietileno es al menos aproximadamente 20% en peso.

Realización 50. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 37 a 49, en donde los poloxámeros,

poloxaminas, poloxámeros inversos y poloxaminas inversas tienen un contenido de polioxietileno no mayor de aproximadamente 50% en peso.

Realización 51. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 50, en donde el componente (c) (es decir, el agua) es al menos aproximadamente 25% en peso de la composición.

Realización 52. La composición de la Realización 51, en donde el componente (c) comprende al menos aproximadamente 30% en peso de la composición.

Realización 53. La composición de la Realización 52, en donde el componente (c) comprende al menos aproximadamente 35% en peso de la composición.

Realización 54. La composición de la Realización 53, en donde el componente (c) comprende al menos aproximadamente 40% en peso de la composición.

Realización 55. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 54, en donde el componente (c) comprende no más de aproximadamente 55% en peso.

Realización 56. La composición de la Realización 55, en donde el componente (c) comprende no más de aproximadamente 50% en peso.

Realización 57. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 56, que comprende además (d) hasta aproximadamente 10% en peso de un componente tensioactivo adicional.

Realización 58. La composición de la Realización 57, en donde el componente (d) (es decir, el componente tensioactivo adicional) comprende al menos aproximadamente 0,01% en peso de la composición.

Realización 58a. La composición de la Realización 58, en donde el componente (d) comprende al menos aproximadamente 0,1% ene peso de la composición.

Realización 59. La composición de la Realización 58a, en donde el componente (d) comprende al menos aproximadamente 1% en peso de la composición.

Realización 60. La composición de la Realización 59, en donde el componente (d) comprende al menos aproximadamente 2% en peso de la composición.

Realización 61. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 57 a 60, en donde el componente (d) comprende no más de aproximadamente 8% en peso de la composición.

Realización 62. La composición de la Realización 61, en donde el componente (d) comprende no más de aproximadamente 6% en peso de la composición.

Realización 63. La composición de la Realización 62, en donde el componente (d) comprende no más de aproximadamente 4% en peso de la composición.

Realización 64. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 63, que comprende además (e) hasta aproximadamente 25% en peso de uno o más agentes biológicamente activos distintos de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]-fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida (ciantraniliprol).

Realización 65. La composición de la Realización 64, en donde el componente (e) (es decir, los agentes biológicamente activos distintos de ciantraniliprol) comprende al menos aproximadamente 0,1% en peso de la composición.

Realización 66. La composición de la Realización 65, en donde el componente (e) comprende al menos aproximadamente 1% en peso de la composición.

Realización 67. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 66, en donde el componente (e) comprende no más de aproximadamente 20% en peso de la composición.

Realización 68. La composición de la Realización 67, en donde el componente (e) comprende no más de aproximadamente 15% en peso de la composición.

Realización 69. La composición de la Realización 68, en donde el componente (e) comprende no más de aproximadamente 10% en peso de la composición.

Realización 70. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 69, en donde el componente (e) se selecciona de agentes biológicamente activos distintos de organismos biológicos (es decir, excluyendo, por ejemplo, virus, bacterias y hongos).

Realización 71. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 70, en donde el componente (e) comprende al menos un insecticida o acaricida.

Realización 72. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 71, en donde el componente (e) comprende al menos un fungicida o bactericida.

Realización 73. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 63, que no comprende un agente biológicamente activo distinto de ciantraniliprol.

Realización 74. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las realizaciones 1 a 73, que comprende además (f) hasta aproximadamente 15% en peso de uno o más ingredientes de formulación adicionales.

Realización 75. La composición de la Realización 74, en donde el componente (f) (es decir, los ingredientes de formulación adicionales) comprende al menos aproximadamente 0,01% en peso de la composición.

Realización 75a. La composición de la Realización 75, en donde el componente (f) comprende al menos aproximadamente 0,1% en peso de la composición.

Realización 76. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 74, 75 y 75a, en donde el componente (f) comprende al menos un ingrediente de la formulación seleccionado de agentes anticongelantes, conservantes, agentes espesantes y fertilizantes.

Realización 77. La composición de la Realización 76, en donde el componente (f) comprende al menos un ingrediente de la formulación seleccionado de agentes anticongelantes.

Realización 78. La composición de la Realización 77, en donde los agentes anticongelantes se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol y polietilenglicol de peso molecular que varía desde aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 daltones.

Realización 79. La composición de la Realización 78, en donde los agentes anticongelantes se seleccionan de etilenglicol y propilenglicol.

Realización 80. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 76 a 79, en donde la relación en peso de agentes anticongelantes a agua (es decir, el componente (c)) está que varía desde aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:20.

Realización 81. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 76 a 79, en donde el componente (f) comprende uno o más conservantes en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% en peso de la composición.

Realización 82. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 76 a 80, en donde el componente (f) comprende uno o más agentes espesantes en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1% en peso de la composición.

Realización 83. La composición de la Realización 82, en donde la composición comprende no más de aproximadamente 2% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Realización 84. La composición de la Realización 83, en donde la composición comprende no más de aproximadamente 1% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Realización 85. La composición de la Realización 84, en donde la composición comprende no más de aproximadamente 0,1% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Realización 86. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 85, en donde el componente (b) está disuelto completamente en el componente (c).

Realización 87. La composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 86, en donde la composición contiene una única fase líquida.

Realización 88. La composición de la Realización 87, en donde la única fase líquida está formada por los componentes (b) y (c).

Realización 89. La composición de las Realizaciones 87 u 88, en donde la única fase líquida comprende los componentes (b) y (c).

Realización 90. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 87 a 89, en donde las partículas del componente (a) están dispersas en la única fase líquida.

Realización 91. Un método para controlar una plaga de insectos, que comprende diluir la composición descrita en el Sumario de la invención o en una cualquiera de las Realizaciones 1 - 90 con agua para formar una composición diluida, y poner en contacto la plaga de insectos o su medio ambiente con una cantidad eficaz como insecticida de dicha composición diluida.

Realización 92. El método de la Realización 91, en donde el follaje de la planta en el medio ambiente de la plaga de insectos se pone en contacto con la cantidad eficaz como insecticida de dicha composición diluida.

Realización 93. Un método para proteger el follaje de una planta de una plaga de insectos fitófagos, comprendiendo dicho método poner en contacto el follaje con una cantidad eficaz como insecticida de la composición diluida de la Realización 91.

Realización 94. El método de una cualquiera de las Realizaciones 91 a 93, en donde la plaga de insectos pertenece a una familia taxonómica seleccionada de *Aleyrodidae, Aphidadae, Delphacidae* y *Cicadellidae*.

Realización 95. El método de una cualquiera de las Realizaciones 91 a 94, en donde la plaga de insectos es una plaga perforadora-succionadora (es decir, se alimenta perforando y succionando nutrientes del follaje de la planta).

Las Realizaciones de la presente invención se pueden combinar de cualquier forma. Un ejemplo de dicha combinación es la composición descrita en el Sumario de la invención que comprende en peso: (a) de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida; (b) de aproximadamente 20 a aproximadamente 60% de un componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC, un valor del HLB que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 17 y un peso molecular medio que varía desde aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 10000 daltones; (c) de aproximadamente 30 a aproximadamente 50% de agua; opcionalmente (d) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6% de un componente tensioactivo adicional; opcionalmente (e) de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15% de uno o más agentes biológicamente activos distintos de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]-fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida; y opcionalmente (f) de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% de uno o más ingredientes de formulación adicionales, en donde la composición comprende no más de aproximadamente 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Es de importancia reseñar una composición insecticida de concentrado en suspensión que consiste esencialmente, en peso, en base al peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 30% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida;

(b) de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% de un componente no iónico de copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC, un valor del balance hidrófilo-lipófilo que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 18 y un peso molecular medio que varía desde aproximadamente 900 hasta aproximadamente 20000 daltones;

(c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 95% de agua;

(d) de 0 a aproximadamente 10% en peso de un componente tensioactivo adicional;

(e) de 0 a aproximadamente 25% de uno o más agentes biológicamente activos distintos de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida; y

(f) de 0 a aproximadamente 10% de uno o más ingredientes de formulación adicionales,

en donde la composición comprende no más de aproximadamente 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Las Realizaciones descritas anteriormente, otras realizaciones descritas en la presente memoria y sus combinaciones también se refieren a esta composición insecticida de concentrado en suspensión descrita como "que consiste esencialmente en" los ingredientes mencionados. Un ejemplo de esta composición más particularmente descrita que utiliza combinaciones de las Realizaciones anteriormente descritas es una composición insecticida de concentrado en suspensión que consiste esencialmente en peso de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida (como componente (a)); de aproximadamente 20 a aproximadamente 60% de un componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC, un valor del HLB que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 17 y un peso molecular medio que varía des- de aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 10000 daltones (como componente (b)); de aproximadamente 30 a aproximadamente 50% de agua (como componente (c)); y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6% en peso de un componente tensioactivo

adicional (como componente (d)); y de 0 a aproximadamente 10% de uno o más ingredientes de formulación adicionales (como componente (f)), en donde la composición comprende no más de aproximadamente 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

Como se describe en el Sumario de la invención, la presente invención se refiere a una composición insecticida de concentrado en suspensión que comprenden en peso:

(a) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 30% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida;

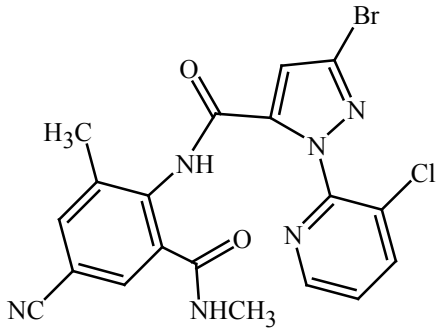
(b) de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% de un componente no iónico de copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20ºC, un valor de balance hidrófilo-lipófilo que varía desde aproximadamente 5 a aproximadamente 18 y un peso molecular medio que varía desde aproximadamente 900 a aproximadamente 20000 daltones; y

(c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 95% de agua,

en donde la composición comprende no más de aproximadamente 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

El componente (c) forma un medio acuoso que proporciona una fase líquida continua que sirve como vehículo en el cual están disueltos o dispersos los otros componentes de la composición (por ejemplo, los componentes (a) y (b)). Como se describirá adicionalmente, el componente (a) del ingrediente activo está en su mayor parte en suspensión como partículas sólidas en la presente composición y, en consecuencia, la composición puede considerarse como una formulación de concentrado en suspensión acuosa.

La presente composición contiene como componente (a) el compuesto químico 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida, que es el ingrediente activo insecticida esencial de la composición. La composición puede comprender, opcionalmente, ingredientes biológicamente activos adicionales. La 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxa-mida, es también conocida por su nombre común aprobado provisionalmente ciantraniliprol y su nombre comercial Cyazypyr™. La estructura molecular del ciantraniliprol se muestra en la Fórmula 1.



1

Los métodos para preparar el compuesto de Fórmula 1 se describen en la patente de Estados Unidos 7247647 y las publicaciones PCT. WO 2006/062978 y WO 2008/069990. Como se describe en el Ejemplo 15 de WO 2006/062978, la 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida se encuentra en forma sólida que funde a 177–181 o 217–219ºC, es decir, dos polimorfos diferentes. Ambos polimorfos son adecuados para la presente composición.

Más generalmente, el componente (a) comprende de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 30% en peso de la composición. Típicamente, el componente (a) comprende al menos aproximadamente 1%, más típicamente, al menos aproximadamente 2% y aún más típicamente al menos 5% en peso de la composición. El componente (a) comprende, típicamente, no más de aproximadamente 20% y, más típicamente, no más de aproximadamente 15% en peso de la composición. Debido a que la 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida es solo ligeramente soluble en agua, el componente (a) está en su mayor parte presente en la presente composición como partículas sólidas en suspensión en lugar de disueltas en la fase líquida acuosa. Típicamente, al menos aproximadamente 90%, más típicamente, al menos aproximadamente 95% y aún más típicamente, al menos aproximadamente 98% del componente (a) está presente como partículas sólidas en lugar de disueltas.

En las formulaciones de concentrados en suspensión, los ingredientes activos están en forma de partículas pequeñas finamente distribuidas para facilitar su suspensión. Además de facilitar la suspensión, disminuir el tamaño de las partículas facilita una cobertura uniforme y mejora la disponibilidad biológica del ingrediente activo. En la

presente composición, típicamente, más del 95% en peso de las partículas del componente (a) se muelen por debajo de un tamaño de partículas de 10 µm y el tamaño mediano de partículas está en el intervalo entre aproximadamente 4 µm y 0,4 µm. Preferentemente, el tamaño mediano de partículas es menor de aproximadamente 3 µm y, más preferiblemente, menor de aproximadamente 2 µm. Una composición en donde el tamaño mediano de partículas del componente (a) sea aproximadamente 1 µm se puede preparar mediante técnicas de molienda descritas más adelante en esta descripción.

La presente composición contiene como componente (b) un componente no iónico de copolímero de bloques de óxido de etileno–óxido de propileno (OE/OP) que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20ºC, un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 18 y un peso molecular medio que varía desde aproximadamente 900 hasta aproximadamente 20000 daltones. Este componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP consiste esencialmente en uno o más copolímeros no iónicos de bloques de óxido de etileno–óxido de propileno. Se ha descubierto que la inclusión en la composición de la presente invención de un copolímero no iónico de bloques de OE/OP que tiene la solubilidad en agua, el valor del HLB y el peso molecular medio descritos anteriormente, promueve excelentemente la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a), para controlar plagas de insectos perforadores-succionadores, a la vez que minimiza el riesgo de fitotoxicidad.

Los copolímeros no iónicos de bloques de óxido de etileno–óxido de propileno (OE/OP) son polímeros que comprenden una o más cadenas, que consisten esencialmente en unidades de oxietileno ($-OCH_2CH_2-$) y una o más cadenas que consisten esencialmente en unidades de oxipropileno ($-OCH(CH_3)CH_2-$). Más particularmente, en el contexto de la presente descripción y reivindicaciones, se considera que las moléculas de copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP consisten esencialmente en cadenas de polioxietileno y polioxipropileno, excepto que las cadenas pueden estar conectadas y/o finalizadas por otras unidades moleculares no iónicas, que contienen cada una no más de 4 átomos, sin contar el hidrógeno. Como los copolímeros de bloques de OE/OP del componente (b) son no iónicos, no comprenden un resto aniónico ni un resto capaz de convertirse en aniónico mediante disociación (por ejemplo, un grupo funcional ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico o ácido fosfórico o una sal de uno de estos grupos funcionales ácidos). También, los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP del componente (b) no comprenden restos catiónicos (por ejemplo, sales de amonio cuaternario), sino que los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP pueden contener una funcionalidad de amina primaria, secundaria o terciaria, sometida a la limitación de que las unidades moleculares distintas de unidades de oxietileno u oxipropileno no contengan más de 4 átomos, sin contar hidrógeno. Sin embargo, la funcionalidad amina no es esencial para los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP del componente (b). Por ello, es importante que el componente (b) que comprende al menos un copolímero no iónico de bloques de OE/OP, excluya la funcionalidad amina. Además, es importante que el componente (b) excluya copolímeros de bloques no iónicos de OE/OP que contengan funcionalidad amina.

Las cadenas de polioxipropileno son lipófilas, mientras que las cadenas de polioxietileno son hidrófilas. La combinación de una cadena de polioxietileno con una cadena de polioxipropileno da como resultado una estructura molecular anfífila que proporciona propiedades tensioactivas. La una o más cadenas de polioxietileno de estas moléculas se pueden describir como la parte hidrófila, y la una o más cadenas de polioxipropileno de estas moléculas se pueden describir como la parte lipófila. El número de unidades de oxietileno y de oxipropileno se puede seleccionar para lograr las propiedades físicas requeridas (por ejemplo, solubilidad en agua, HLB, peso molecular) para este componente.

En la presente composición, el componente (b) (es decir, el componente no iónico de copolímeros de bloques de OE/OP) debe tener una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC. En consecuencia, el componente (b) debe ser soluble en agua a 20ºC hasta al menos aproximadamente 5% (en peso), lo que significa que una solución saturada o una fase cristalina líquida del componente (b) en agua a 20ºC contiene al menos aproximadamente 5% en peso del componente (b). (Para simplificar, la solubilidad en agua se define por consiguiente en la presente descripción como el porcentaje en peso, incluso si "en peso" no está expresamente mencionado). Si el componente (b) contiene múltiples constituyentes del copolímero no iónico de bloques de OE/OP, cada constituyente tiene típicamente una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20ºC. La mayoría de los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP adecuados para el componente (b) tienen solubilidades en agua significativamente mayores (por ejemplo, mayores de 10%) y muchos son miscible en agua (por ejemplo, solubles en agua en todas las proporciones). Se considera que la solubilidad en agua del presente componente (b) reduce el riesgo de fitotoxicidad comparado con aceites y otros líquidos inmiscibles en agua que se pueden usar para promover la absorción foliar de ciantraniliprol (es decir, el componente (a)). En el contexto de la presente descripción y las reivindicaciones, los términos "líquidos inmiscibles en agua" y "compuestos líquidos inmiscibles en agua" se refieren a líquidos y compuestos líquidos que tienen una solubilidad en agua a 20ºC menor de aproximadamente 2% en peso.

En el contexto de la presente invención, "solubilidad en agua" significa que el componente (b) es capaz de disolverse completamente en agua pura (es decir, las mezclas sólo consisten en agua y el componente (b)) en la cantidad de porcentaje en peso indicado para formar (1) una solución que consiste en moléculas separadas de copolímero de bloques de OE/OP (comúnmente llamadas unímeros) dispersadas en la fase acuosa y/o moléculas de copolímero de bloques de OE/OP unidas en agregados con los componentes hidrófilos de las moléculas que

forman los componentes exterior e hidrófobo que forman el interior de los agregados (es decir, micelas dispersadas aleatoriamente en la fase acuosa y/o (2) una fase cristalina líquida liótropa que contiene agregados de moléculas de copolímero de bloques de OE/OP unidas, de forma tal que los componentes hidrófilos de las moléculas forman el exterior del agregado y los componentes hidrófobos forman el interior del agregado, en donde los agregados se ordenan de forma isótropa o anisótropa entre sí con respecto a la posición y/o orientación en presencia de agua. Las fases cristalinas líquidas son frecuentemente viscosas o incluso de tipo gel, pero sin embargo, transparentes. Las fases cristalinas líquidas anisótropas son, típicamente, birrefringentes, mientras que las fases cristalinas líquidas isótropas no lo son. Las fases cristalinas líquidas de ciertos copolímeros de bloques de OE/OP están descritas en el trabajo de P. Alexandridis et al., *Langmuir* 1996, 12, 2690–2700 y de P. Alexandridis, *Macromolecules* 1998, 31, 6935–6942. Aunque una dispersión de micelas en un medio acuoso es una manifestación de solubilidad en agua, las dispersiones y emulsiones de gotitas (tales como de aceites y otros líquidos inmiscibles en agua) que carecen del orden de micelas tanto exterior como interior no son ejemplos de solubilidad en agua. Las microemulsiones de gotitas diferentes de micelas al tener interiores que consisten en otros constituyentes además de los componentes hidrófobos de las moléculas del copolímero de bloques de OE/OP no son ejemplos de soluciones o solubilidad en agua de acuerdo con la presente definición. Para obtener más referencias sobre solubilidad de copolímeros de bloques de OE/OP, véase el Apartado 4.1 "*Surfactant solubility*" en Drew Myers, *Surfactant Science and Technology, Third Edition*, John Wiley, 2005.

El estado de agregación del componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP (es decir, el componente (b)) en la presente composición de concentrado en suspensión depende de parámetros tales como ingredientes, concentración, temperatura y fuerza iónica. La presente composición comprende partículas del componente (a) en suspensión que tienen grandes áreas superficiales con relación a sus volúmenes. Las moléculas no iónicas del copolímero de bloques de OE/OP se adsorben generalmente en tales interfases (por ejemplo, como monocapas, bicapas o hemimicelas) con preferencia a permanecer en solución y sólo cuando las interfases se saturan hasta altas concentraciones de las moléculas permanecen en la fase acuosa. Por ello, la presencia de partículas del componente (a) permite a la presente composición acomodar más componente (b) sin formar una fase separada del componente (b) que podría esperarse basándose solamente en la solubilidad en agua. Si la presente composición en suspensión contiene componente (b) en exceso tanto su adsorción en las partículas del componente (a) como su solubilidad en la fase del vehículo acuoso, una porción del componente (b) estará presente en una fase discreta, ya sea como partículas sólidas o como gotitas líquidas, dependiendo de las propiedades físicas (por ejemplo, temperatura de fusión) del componente (b). Sin embargo, debido a que la solubilidad en agua del componente (b) es al menos aproximadamente 5% a 20ºC, el componente (b) en exceso se disolverá cuando la suspensión de concentrado en suspensión se diluya con agua antes de su aplicación.

La inclusión de cadenas de polioxietileno y de polioxipropileno proporciona moléculas no iónicas de copolímero de bloques de OE/OP con una combinación anfífila de regiones hidrófilas y lipófilas bien definidas, dando con ello como resultado una capacidad para actuar como tensioactivo. El balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de un tensioactivo es una medida general del grado en el cual es hidrófila o lipófila y se determina mediante la relación de los grupos polares y no polares en la molécula de tensioactivo. El valor del HLB (es decir, el número) de un tensioactivo indica la polaridad de las moléculas de tensioactivo en un intervalo arbitrario de 1 a 40, en donde el número aumenta a medida que lo hace la hidrofilia. El valor del HLB de un tensioactivo se puede determinar mediante el "método de comparación de emulsiones" de Griffin (W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949, 1, 311–326). Alternativamente, el valor del HLB se puede estimar numéricamente o predecir por una variedad de técnicas experimentales; véase X. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450; G. Ben-Et and D. Tatarsky, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1972, 49(8), 499–500; G. Trapani et al., *International Journal of Pharmaceutics* 1995, 116, 95–99; y las referencias citadas en dichos documentos. Se han publicado ampliamente listas de tensioactivos y sus respectivos valores del HLB, por ejemplo, en A. W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", John Wiley and Sons, 1982.

El componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP (es decir, el componente (b)) de la presente composición tiene un valor del HLB en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18. Se ha descubierto ahora que un valor del HLB hasta aproximadamente 18 para el componente no iónico de copolímero de bloques de OE/OP es crítico para promover la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a), para controlar plagas de insectos perforadores-succionadores. Aunque los componentes no iónicos del copolímero de bloques de OE/OP que tienen valores del HLB menores de aproximadamente 5 pueden promover la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a), su solubilidad en agua está típicamente limitada y puede ser menor de 5% a 20ºC. Los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP que tienen un valor del HLB de al menos aproximadamente 5, tienen generalmente solubilidades en agua a 20ºC de al menos 5%, frecuentemente mayor de 10%. Además, para una eficacia óptima de control de plagas de insectos, el valor del HLB es típicamente al menos aproximadamente 6, más típicamente al menos aproximadamente 7 y, aún más típicamente, al menos aproximadamente 8. Típicamente, para una eficacia óptima de control de plagas de insectos, el valor del HLB no es mayor de aproximadamente 17, más típicamente, no mayor de aproximadamente 16 y aún más típicamente no mayor de aproximadamente 15. Por consiguiente, más típicamente el valor del HLB del componente (b) se encuentra en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 15, lo que proporciona un excelente control de plagas de insectos perforadores-succionadores (por ejemplo, al promover la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a).

El valor del HLB deseado para el componente no iónico del copolímero de bloques de OE/OP se puede lograr mezclando en la relación correcta dos o más copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP que tienen valores del HLB por encima y por debajo del valor del HLB deseado. El valor del HLB para una combinación de tensioactivos es generalmente próximo al valor calculado en base a las contribuciones del HLB de los tensioactivos constituyentes de acuerdo con sus porcentajes en peso. Típicamente, el valor del HLB de cada constituyente de copolímero no iónico de bloques de OE/OP en una mezcla de copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP que forman el componente (b) está en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18. Más típicamente, el valor del HLB de cada uno de los constituyentes del copolímero no iónico de bloques de OE/OP es al menos aproximadamente 6 o 7 y aún más típicamente, al menos aproximadamente 8. Además más típicamente, el valor del HLB de cada uno de los constituyentes del copolímero no iónico de bloques de OE/OP no es mayor de aproximadamente 17 o 16 y aún más típicamente, no mayor de aproximadamente 15.

Además de un valor del HLB en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18, se cree que un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 900 a aproximadamente 20000 daltones del componente no iónico del copolímero de bloques de OE/OP es importante para promover la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a). En la presente descripción y reivindicaciones, el peso molecular medio del componente no iónico del copolímero de bloques de OE/OP es el número medio, que corresponde (para un peso dado del componente) a multiplicar el número de moléculas no iónicas del copolímero de bloques de OE/OP de cada peso molecular por su peso molecular, sumando luego los productos de la multiplicación y dividiendo finalmente la suma calculada por el número total de moléculas no iónicas del copolímero de bloques de OE/OP. Sin embargo, otras definiciones de peso molecular medio dan típicamente valores de un orden de magnitud similar. El peso molecular medio de los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP se puede medir por métodos conocidos en la técnica, tal como la cromatografía de permeación por gel citada por Nelson and Cosgrove, *Langmuir* 2005, 21, 9176–9182. Además, los fabricantes de productos no iónicos de copolímeros de bloques de OE/OP describen generalmente la información del peso molecular medio, que puede usarse convenientemente para seleccionar copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP adecuados para el componente (b) de la presente composición.

El peso molecular medio del componente (b) es generalmente al menos aproximadamente 900 daltones, debido a que éste es aproximadamente el tamaño molecular mínimo para que un copolímero no iónico de bloques de OE/OP actúe como un tensioactivo con un valor del HLB de al menos aproximadamente 5. Más típicamente, el peso molecular medio del componente (b) es al menos aproximadamente 1000 daltones, aún más típicamente al menos aproximadamente 2000 daltones. El peso molecular medio del componente (b) es generalmente no mayor de aproximadamente 20000 daltones, debido a que un peso molecular medio superior puede reducir la promoción de la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a), incluso si es favorable el valor del HLB. Para una eficacia óptima, el peso molecular medio es típicamente no mayor de aproximadamente 15000 daltones o aún 10000 daltones. Más típicamente, el peso molecular medio no es mayor de aproximadamente 8000 daltones y aún más típicamente no mayor de aproximadamente 7000 daltones.

Típicamente, las moléculas que forman el componente no iónico del copolímero de bloques de OE/OP (es decir, el componente (b)) no tienen todas el mismo peso molecular, sino que los pesos moleculares de las moléculas forman una distribución (por ejemplo, un distribución gaussiana normal). Generalmente, los procesos de síntesis química para preparar copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP proporcionan distribuciones unimodales de pesos moleculares. Sin embargo, el componente (b) de la presente composición puede comprender copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP preparados en diferentes lotes del proceso a partir de cantidades diferentes de óxido de etileno y óxido de propileno. Por consiguiente, la distribución de pesos moleculares del componente (b) puede ser bimodal o incluso multimodal. Un peso molecular medio de aproximadamente 20000 daltones para moléculas de un copolímero de bloques de OE/OP acomoda algunas moléculas que tienen pesos moleculares considerablemente superiores. Típicamente, al menos aproximadamente 90%, más típicamente al menos aproximadamente 95% e incluso más típicamente al menos aproximadamente 98% de las moléculas no iónicas del copolímero de bloques de OE/OP que forman el componente (b) tienen pesos moleculares no superiores a aproximadamente 40000 daltones.

Más generalmente, el componente (b) comprende aproximadamente 5 a aproximadamente 70% en peso de la composición. Típicamente, el componente (b) comprende al menos aproximadamente 10%, más típicamente al menos aproximadamente 15% y, aún más típicamente al menos 20% en peso de la composición. El componente (b) comprende típicamente no más de aproximadamente 60% y más típicamente, no más de aproximadamente 50% en peso de la composición.

Generalmente, al aumentar la relación en peso del componente (b) al componente (a) aumenta la penetración foliar y, por tanto, la eficacia del componente (a) para controlar plagas de insectos perforadores-succionadores que se alimentan de follaje. Sin embargo, al aumentar el componente (b) se reduce la cantidad del componente (a) que puede incluirse en la presente composición insecticida de concentrado en suspensión. Típicamente, la relación en peso del componente (b) al componente (a) es al menos aproximadamente 1:1, más típicamente al menos aproximadamente 2:1 y aún más típicamente al menos aproximadamente 4:1 o incluso aproximadamente 8:1. Típicamente, la relación en peso del componente (b) al componente (a) no es mayor de aproximadamente 20:1 y más típicamente no es mayor de aproximadamente 15:1.

Los copolímeros no iónicos de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno incluyen poloxámeros, poloxámeros inversos, poloxaminas y poloxaminas inversas. En los poloxámeros y poloxaminas, la porción central de la molécula comprende una o más cadenas de polioxipropileno que la hacen lipófila y a la porción central está unida al menos dos cadenas de polioxietileno que proporcionan la hidrofilia. En los poloxámeros y poloxaminas, las cadenas de polioxietileno están terminadas por grupos hidroxilo primarios. En los poloxámeros inversos y las poloxaminas inversas, la porción central de las moléculas comprende una o más cadenas de polioxietileno que proporcionan la hidrofilia y a la porción central están unidas al menos dos cadenas de polioxipropileno que proporcionan la lipofilia. En los poloxámeros inversos y las poloxaminas inversas, las cadenas de polioxipropileno están terminadas por grupos hidroxilo secundarios.

Para los poloxámeros y poloxaminas usados en el componente (b), el peso molecular total de la parte hidrófila periférica (es decir, la combinación de cadenas de polioxietileno) está típicamente en el intervalo de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% del peso de la molécula. Sin embargo, sólo en el peso molecular total medio más bajo (es decir, cerca de 1.000 daltones) es 10% en peso de la parte hidrófila suficiente para asegurar una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20ºC. Por tanto, más típicamente el peso molecular total de la parte hidrófila es al menos aproximadamente 20% del peso de la molécula. Además, más típicamente el peso molecular total de la parte hidrófila no es mayor de aproximadamente 40% del peso de la molécula.

Para los poloxámeros inversos y las poloxaminas inversas usados en el componente (b), el peso molecular total de la parte hidrófila central (es decir, la cadena o cadenas de polioxietileno) está típicamente en el intervalo de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% del peso de la molécula. Sin embargo, con pesos moleculares medios totales de medios a medios altos (es decir, por encima de aproximadamente 2300 daltones) se usa al menos, aproximadamente 30% en peso de la parte hidrófila para asegurar la solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20ºC. Además, cuando el peso molecular medio de la parte lipófila es bajo (es decir, por debajo de aproximadamente 1500 daltones), el peso molecular total de la parte hidrófila central es típicamente no mayor de aproximadamente 60% en peso de la molécula, por lo que el valor del HLB no excede de 18.

Los poloxámeros son importantes debido a que se ha descubierto que los poloxámeros que tienen valores del HLB en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 y, particularmente en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 son notablemente eficaces en la presente composición para promover la absorción foliar del ingrediente activo, componente (a), para controlar plagas de insectos perforadores-succionadores.

El término "poloxámero" se refiere a un copolímero no iónico tribloque, que consiste en una cadena de polioxipropileno central como la parte lipófila conectada por cada extremo a cadenas de polioxietileno que proporcionan la parte hidrófila. Los poloxámeros corresponden a la Fórmula 2 siguiente.

$$HO(C_2H_4O)_m–(C_3H_6O)_n–(C_2H_4O)_p–H$$

2

en donde m, n y p son variables numéricas coherentes con los polímeros. Los valores adecuados de m, n y p se pueden calcular fácilmente para el peso molecular total y el porcentaje de parte hidrófila deseados, en base a los pesos moleculares de las subunidades derivadas de óxido de etileno o de óxido de propileno.

La consistencia física de los poloxámeros en su forma pura varía desde líquidos a pastas a sólidos (típicamente descritos como escamas) a 20ºC. Los poloxámeros que tienen un valor del HLB de al menos aproximadamente 20 (o 22 cuando su peso molecular es menor de aproximadamente 3000 daltones) son típicamente sólidos a 20ºC, mientras que los poloxámeros que tienen valores del HLB menores son típicamente líquidos o pastas dependiendo tanto del valor del HLB como del peso molecular (HLB inferior y peso molecular inferior favorecen los líquidos frente las pastas). Cuando se especifica que el componente (b)en la presente composición tiene un valor del HLB que no excede de aproximadamente 18, los poloxámeros que forman el componente (b) son típicamente líquidos o pastas en su forma pura.

La patente de Estados Unidos 2.674.619 de Lundsted describe la preparación de poloxámeros por la adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol. Debido a que los poloxámeros son los productos de una serie de reacciones secuenciales, los pesos moleculares de las moléculas individuales del poloxámero son distribuciones estadísticas alrededor del peso molecular medio. Nelson and Cosgove, *Langmuir* 2005, 21, 9176–9182 informan que algunos productos de poloxámero comerciales son bimodales y pueden contener un dibloque de POE–POP (es decir, polioxietileno–polioxipropileno) como impureza.

Los poloxámeros están disponibles de proveedores comerciales, tales como BASF, que los comercializa con el nombre comercial de "PLURONIC" y Croda, que lo comercializa con el nombre comercial de "SYNPERONIC".

Como se describe en el artículo "Poloxamer" en *Wikipedia* (del 8 de julio de 2009, http://en.wikipedia.org/wiki /Poloxamer), después del nombre comercial PLURONIC, la codificación del producto comienza con una letra que

describe su forma física a temperatura ambiente ("L" significa líquido, "P" significa pasta, "F" significa escama (sólido)) seguido de dos o tres dígitos. El primer dígito (a la izquierda) (o dos dígitos en un número de tres dígitos) en la designación numérica multiplicado por 300 indica el peso molecular aproximado de la cadena de polioxipropileno y el último dígito multiplicado por 10 proporciona el contenido de polioxietileno en porcentaje en peso (por ejemplo, L64 indica un poloxámero que tiene una masa molecular de polioxipropileno de aproximadamente 1800 daltones y un de contenido de polioxietileno de 40%). Se ha publicado un sistema de nomenclatura contrapuesto para el término genérico "poloxámero", que consiste en la letra "P" (por poloxámero) seguido de tres dígitos, el producto de los primeros dos dígitos multiplicado por 100 proporciona la masa molecular aproximada del núcleo de polioxipropileno y el último dígito multiplicado por 10 proporciona el porcentaje de contenido de polioxietileno (por ejemplo, P184 indica un poloxámero con una masa molecular de polioxipropileno de aproximadamente 1800 daltones y un contenido de polioxietileno de 40% que, por lo tanto, es el mismo que PLURONIC L64). Los pesos moleculares nominales y las relaciones del polioxietileno al polioxipropileno pueden variar entre lotes de fabricación y entre proveedores.

Los poloxámeros útiles como copolímeros no iónicos de bloques de óxido de etileno–óxido de propileno del componente (b) de la presente composición tienen típicamente una cadena central de polioxipropileno con un peso molecular medio de al menos aproximadamente 800 daltones, que corresponde al valor medio para el subíndice variable "n" de la Fórmula 2 que es al menos aproximadamente 14. Más típicamente, el peso molecular medio de la cadena central de polioxipropileno es al menos aproximadamente 900 daltones, que corresponde al valor medio para el subíndice variable "n" en la Fórmula 2 que es al menos aproximadamente 15. Aún más típicamente, el peso molecular medio de la cadena central de polioxipropileno es al menos aproximadamente 1200 daltones. Típicamente, el peso molecular medio de la cadena central de polioxipropileno no excede de aproximadamente 9000 daltones (es decir, "n" en la Fórmula 2 no es mayor de aproximadamente 150). Los pesos moleculares inferiores de los poloxámeros facilitan la inclusión de relaciones mayores del componente (b) al componente (c) (es decir, agua) a la vez que mantienen una consistencia de líquido de fluidez libre para la presente composición. Por tanto, más típicamente, el peso molecular medio de la cadena central de polioxipropileno no es mayor de aproximadamente 4000 daltones, aproximadamente 3000 daltones o incluso aproximadamente 2000 daltones.

En las moléculas de poloxámero, la combinación de las dos cadenas de polioxietileno (es decir, $(C_2H_4O)_{m+p}$, con referencia a la Fórmula 2) proporciona la parte hidrófila. Típicamente, la suma de los subíndices variables "m" y "p" de la Fórmula 2 está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 110, correspondiendo los mayores valores de la suma de este intervalo a los valores mayores del subíndice variable "n", de modo que el contenido de polioxietileno no exceda de aproximadamente 50% en peso y correspondiendo los valores inferiores de la suma de este intervalo a los valores inferiores del subíndice variable "n", de modo que el contenido de polioxietileno sea al menos aproximadamente 10% en peso, más típicamente, al menos aproximadamente 20% en peso. Más típicamente, la suma de los subíndices variables "m" y "p" es al menos aproximadamente 6, incluso más típicamente al menos aproximadamente 10.

Las propiedades físicas de los poloxámeros son bien conocidas. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450 enumeran los pesos moleculares medios y los valores del HLB de los poloxámeros PLURONIC y también describen un método general para calcular los valores del HLB de los poloxámeros. Los ejemplos de poloxámeros adecuados para el componente (b) de la presente composición incluyen PLURONIC L31, L42, L43, L44, L62, L63, L64, P65, L72, P75, P84, P85, L92, P103, P104, P105 y P123. Los más importantes son PLURONIC L64, P103 y P104.

El término "poloxámero inverso" se refiere a un copolímero no iónico tribloque que consiste de una cadena central de polioxietileno como la parte hidrófila, conectada por cada extremo a cadenas de polioxipropileno que proporcionan la parte lipófila. Los poloxámeros inversos corresponden a la Fórmula 3 siguiente.

$$HO(C_3H_6O)_q–(C_2H_4O)_r–(C_3H_6O)_s–H$$

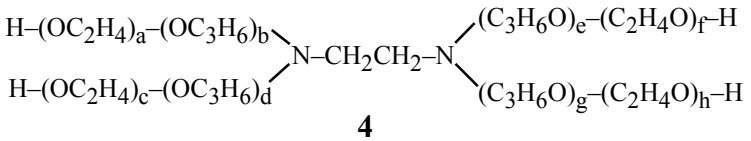
3

en donde q, r y s son variables numéricas coherentes con los polímeros. Los valores adecuados de q, r y s se pueden calcular fácilmente para el peso molecular total y el porcentaje de parte hidrófila deseados, en base a los pesos moleculares de las subunidades derivadas del óxido de etileno o del óxido de propileno.

El proceso de Lundsted de la patente de los Estados Unidos 2.674.619 para preparar poloxámeros se puede adaptar para preparar poloxámeros inversos comenzando con etilenglicol en lugar de propilenglicol e intercambiando el orden de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno. Los poloxámeros inversos están disponibles de proveedores comerciales, tales como BASF, que los comercializa con el nombre comercial "PLURONIC", con la letra "R" insertada entre los dos dígitos de la izquierda que indican (cuando se multiplica por 100) el peso molecular de la parte lipófila de polioxipropileno y el dígito de la derecha que indica (cuando se multiplica por 10) el contenido en porcentaje en peso del polioxietileno como la parte hidrófila. Los códigos de los productos PLURONIC para los poloxámeros inversos omiten las designaciones de la izquierda "L", "P" y "F" de la forma física.

Las propiedades físicas de los poloxámeros inversos son bien conocidas. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450 enumeran los pesos moleculares medios y los valores del HLB de los poloxámeros inversos PLURONIC y también describen un método general para calcular los valores del HLB de los poloxámeros inversos. Los ejemplos de poloxámeros inversos adecuados para el componente (b) de la presente composición incluyen PLURONIC 10R5, 12R3, 17R2, 17R4, 17R8, 22R4, 25R4, 25R5, 25R8 y 31R4.

Las poloxaminas están estructuralmente relacionadas con los poloxámeros, pero como se muestra en la Fórmula 4 tienen cuatro cadenas unidas a un resto de 1,2-diaminoetano.



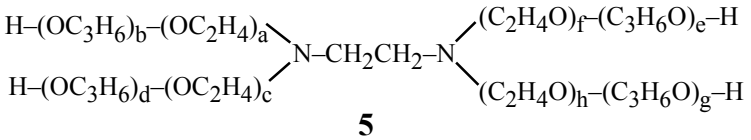
4

en donde a, b, c, d, e, f, g y h son variables numéricas coherentes con los polímeros. Los valores adecuados de a, b, c, d, e, f, g y h se pueden calcular fácilmente para el peso molecular total y el porcentaje de parte hidrófila deseados, en base a los pesos moleculares de las subunidades derivadas de óxido de etileno o de óxido de propileno.

Mientras que los poloxámeros se preparan por adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a propilenglicol, las poloxaminas se preparan por adición secuencial de óxido de propileno y luego óxido de etileno a etilendiamina. Las poloxaminas están comercialmente disponibles de BASF, que las comercializa con el nombre comercial "TETRONIC". El dígito de la derecha del número de TETRONIC multiplicado por 10 indica el contenido en porcentaje en peso del polioxietileno como parte hidrófila.

Las propiedades físicas de las poloxaminas son bien conocidas. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450 proporcionan parámetros y un método aplicable para calcular los valores del HLB de las poloxaminas. Los ejemplos de poloxaminas adecuadas para el componente (b) de la presente composición incluyen TETRONIC 304 y 904. Es de particular interés TETRONIC 304. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2003/0073583 describe que TETRONIC 304 tiene un peso molecular medio de 1650 daltones, un contenido de parte hidrófila de 40% y un valor del HLB de 16.

Las poloxaminas inversas están relacionadas estructuralmente con las poloxaminas, pero como se muestra en la Fórmula 5 intercambian las cadenas de polioxietileno y de polioxipropileno unidas al resto de 1,2-diaminoetano.



5

en donde a, b, c, d, e, f, g y h son variables numéricas coherentes con los polímeros. Los valores adecuados de a, b, c, d, e, f, g y h se pueden calcular fácilmente para el peso molecular total y el porcentaje de parte hidrófila deseados, en base a los pesos moleculares de las subunidades derivadas de óxido de etileno o de óxido de propileno.

Mientras que las poloxaminas se preparan por adición secuencial del óxido de propileno y luego el óxido de etileno a etilendiamina, las poloxaminas inversas se preparan por adición secuencial del óxido de etileno y luego el óxido de propileno a etilendiamina. Las poloxaminas inversas están comercialmente disponibles de BASF, que las comercializa con el nombre comercial "TETRONIC", con la letra "R" insertada antes del dígito de la derecha, que indica (cuando se multiplica por 10) el contenido en porcentaje en peso de polioxietileno como parte hidrófila.

Las propiedades físicas de las poloxaminas inversas son bien conocidas. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450 proporcionan parámetros y un método aplicable para calcular los valores del HLB para las poloxaminas inversas. TETRONIC 90R4 es un ejemplo de una poloxamina inversa adecuada para el componente (b) de la presente composición. La publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2003/0073583 describe que TETRONIC 90R4 tiene un peso molecular medio de 7240 daltones, un contenido de parte hidrófila de 40% y un valor del HLB de 7.

En la presente composición de concentración de suspensión, el componente (b) es de particular importancia para promover la absorción foliar y la penetración del ingrediente activo, componente (a), para facilitar el control de plagas de insectos succionadores. Sin embargo, los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP que forman el componente (b) son bien conocidos por sus propiedades humectantes y dispersantes, por lo cual se incluyen generalmente en formulaciones en concentraciones sustancialmente menores que las especificadas para la presente composición, que requiere cantidades mucho mayores para promover la absorción foliar del componente (a). En consecuencia, además de promover la absorción foliar y la penetración del componente (a), el componente

(b) también actúa como dispersante para evitar que las partículas del componente (a) se aglomeren en la presente composición de concentrado en suspensión y en la composición acuosa diluida formada por la adición de agua antes de su aplicación (por ejemplo, pulverización).

En la presente composición de concentrado en suspensión, el agua como componente (c) forma la fase líquida continua en la cual están disueltos o en suspensión los otros componentes. Generalmente, la cantidad de agua está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 95% en peso de la composición. Particularmente cuando el componente (b) contiene copolímeros de bloques de OE/OP con un peso molecular de medio a alto (es decir, mayor de aproximadamente 4000 daltones), la cantidad de agua es típicamente al menos aproximadamente 25%, más típicamente al menos aproximadamente 30% y aún más típicamente al menos aproximadamente 35% o incluso 40% en peso de la composición para reducir la viscosidad. Aunque la composición de la presente invención se comporta bien con concentraciones altas de agua, para acomodar cantidades sustanciales de los componentes (a) y (b) en el concentrado en suspensión, la cantidad de agua es típicamente no más de aproximadamente 80%, más típicamente no más de aproximadamente 70% o 60% y aún más típicamente no más de aproximadamente 55% o incluso 50% en peso de la composición.

Además del componente (b) de copolímero no iónico de bloques de OE/OP, que tiene propiedades tensioactivas, la presente composición puede comprender opcionalmente además hasta 10% en peso de un componente (d) tensioactivo adicional que consiste esencialmente en uno o más tensioactivos distintos de los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP. Si está presente, el componente (d) tensioactivo adicional comprende típicamente al menos aproximadamente 0,01% o aproximadamente 0,1%, más típicamente al menos aproximadamente 1% y aún más típicamente al menos aproximadamente 2% en peso de la composición. El componente (d) tensioactivo adicional comprende típicamente no más de aproximadamente 8%, más típicamente no más de aproximadamente 6% y, aún más típicamente no más de aproximadamente 4% en peso de la composición. El componente (d) tensioactivo adicional proporciona una o más propiedades útiles, tales como promover la humectación, dispersión o emulsionamiento, o reducir la formación de espuma de la presente composición o de la composición acuosa diluida formada diluyendo la presente composición con agua antes de su aplicación (por ejemplo, como una pulverización foliar).

Como se comprende generalmente en la técnica, el término "tensioactivo" se deriva etimológicamente del término "agente que actúa sobre la superficie", debido a que los compuestos tensioactivos modifican (típicamente disminuyen) la energía libre interfacial, por ejemplo, la tensión superficial del agua, en una interfase agua-gas o la tensión interfacial entre el agua y un líquido inmiscible en agua en la interfase líquido-líquido. Usualmente, los tensioactivos son compuestos orgánicos que son anfífilos, lo que significa que sus moléculas contienen componentes hidrófobos (es decir, lipófilos) e hidrófilos bien definidos.

Los tensioactivos se describen como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos en base a la naturaleza química de sus componentes hidrófilos. Las moléculas de un compuesto tensioactivo no iónico no contienen grupos polares que son iónicos (es decir, aniónicos o catiónicos), pero a pesar de todo, las moléculas contienen porciones hidrófilas, así como lipófilas. Particularmente, si una molécula de tensioactivo contiene un grupo funcional de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico o de ácido fosfórico o una sal de uno de dichos grupos funcionales de ácidos, se considera generalmente que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico, incluso si la molécula también contiene un componente hidrófilo no iónico. Aunque las aminas primarias, secundarias y terciarias se protonan en equilibrio en un menor grado en contacto con agua pura, los tensioactivos que contienen funcionalidad amina, pero no contienen grupos aniónicos en sus moléculas se consideran frecuentemente tensioactivos no iónicos en lugar de tensioactivos catiónicos. En el presente contexto, la definición de tensioactivo no iónico no excluye la funcionalidad amina en la estructura molecular del tensioactivo. Sin embargo, una molécula de tensioactivo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene cuatro uniones a átomos distintos de hidrógeno y una carga positiva formal, tales como sales de amonio cuaternario y anillos heteroaromáticos, en los cuales un átomo de nitrógeno con hibridación sp^2 en el anillo está unido a un átomo exocíclico distinto de hidrógeno (por ejemplo, piridinio o imidazolio *N*-sustituido), se considera que es un tensioactivo catiónico incluso si la molécula contiene un componente hidrófilo no iónico.

Los tensioactivos típicos se describen en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, así como en Sisely and Wood, "*Encyclopedia of Surface Active Agents*", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964.

Como también ya se ha mencionado, un tensioactivo no iónico contiene moléculas de superficie activas que no contienen un grupo iónico, pero a pesar de todo contiene un componente hidrófilo bien definido, así como un componente lipófilo. Muchas de las clases químicas de tensioactivos no iónicos tienen al menos una cadena que comprende uno o más unidades de oxietileno ($-OCH_2CH_2-$) para proporcionar la parte hidrófila de sus moléculas y por lo tanto estos tensioactivos no iónicos son conocidos como tensioactivos no iónicos etoxilados. Los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP del presente componente (b) constituyen una clase de tensioactivos no iónicos etoxilados, pero hay disponibles muchas otras clases de tensioactivos no iónicos etoxilados y pueden usarse para formar el presente componente (d). Los ejemplos de otras clases de tensioactivos no iónicos etoxilados incluyen alcoholes etoxilados, alquilfenoles etoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitán etoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitol etoxilados y ésteres de ácidos grasos etoxilados. Típicamente, éstos se preparan mediante la

reacción del óxido de etileno con grupos hidroxilos de alcoholes, fenoles, sorbitán, sorbitol o componentes de ácidos grasos, respectivamente. En las moléculas de ésteres de sorbitán etoxilados y ésteres de sorbitol etoxilados, generalmente al menos uno de los grupos hidroxilo presente después de la etoxilación se esterifica, típicamente con un ácido graso. Si en cada molécula tensioactivo está generalmente presente más de una unidad de oxietileno, puede incluirse "polioxietileno" en el nombre del tensioactivo o alternativamente se puede incluir en el nombre un número de POE (polioxietileno) para indicar el número medio de unidades de oxietileno por molécula.

Otras clases químicas de tensioactivos no iónicos que se pueden usar para formar el presente componente (d) incluyen ésteres de glicerol y alquilpoliglicósidos, en donde el número de unidades de glucosa, llamado grado de polimerización, puede variar de 1 a 3 y las unidades de alquilo pueden variar de C_6 a C_{14} (véase K. Hill, *Pure and Applied Chemistry* 2000, 72, 1255–1264).

El componente (d) también puede comprender tensioactivo aniónicos. Como ya se mencionó, las moléculas anfífilas de un tensioactivo aniónico contienen un grupo funcional de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfónico o ácido fosfórico o una sal de uno de dichos grupos funcionales de ácidos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen alquilnaftalensulfonatos de sodio, condensados de formaldehído y naftalensulfonato, alquilbencenosulfonatos, ligninsulfonatos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, dialquilsulfosuccinatos, *N*,*N*-dialquiltauratos, policarboxilatos, sales de ésterfosfato, sales de triestirilfenol fosfato etoxiladas y sales alcalinas de ácido grasos. Los tensioactivo aniónicos también pueden incluir cadenas de polioxietileno en sus estructuras moleculares, tales como lauriletersulfato de sodio y ATLOX 4912 (un copolímero de bloques de ácido hidroxiesteárico y polioxietileno).

El componente (d) también puede comprender tensioactivos catiónicos. Como ya se mencionó, las moléculas anfífilas de un tensioactivo catiónico contienen un átomo de nitrógeno en un amonio cuaternario (por ejemplo, sales de benciltrimetilamonio) u otra función de tipo cuaternario (por ejemplo, sales de piridinio o imidazolio *N*-sustituido).

En una composición de un concentrado en suspensión, cuando los sólidos de la fase en partícula se acercan entre sí y su atracción mutua vence las fuerzas repulsivas, puede producirse una recombinación y las partículas se pueden pegar unas con otras, ya sea por floculación o por aglomeración. Los agentes de dispersión, llamados dispersantes, pueden ser absorbidos en la superficie de la partícula creando entre partículas una barrera electrostática y/o estérica, reduciendo así la interacción de partícula a partícula y estabilizando la suspensión.

Como ya se observó, los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP del componente (b) tienen propiedades dispersantes. Debido a que se incluyen en la presente composición en grandes cantidades para promover la absorción foliar y la penetración del componente (a), el componente (d), no necesita típicamente incluir un dispersante adicional para evitar la aglomeración de las partículas del componente (a). Sin embargo, se pueden incluir uno o más dispersantes adicionales en el componente (d). Incluir un dispersante en el componente (d) puede ser particularmente ventajoso cuando una suspensión acuosa que contiene el componente (a) se muele antes de añadir el componente (b) para completar la presente composición de concentrado en suspensión.

Los ejemplos de agentes dispersantes útiles en el componente (d) incluyen tensioactivos aniónicos, tales como ésteres fosfatos de etoxilatos de triestirilfenol (por ejemplo, SOPROPHOR 3D33), ácidos alquilarilsulfónicos y sus sales (por ejemplo, SUPRAGIL MNS90), ligninsulfonatos (por ejemplo, lignosulfonato de amonio o lignosulfonato de sodio), polifenolsulfonatos, poli(ácidos acrílicos), copolímeros de injerto acrílicos, tales como copolímeros de injerto de ácido acrílico/ metacrilato de metilo/polioxietileno (por ejemplo, ATLOX 4913) y otros polímeros que combinan polioxietileno con funcionalidad ácida, tal como ATLOX 4912 (copolímero de bloques de polioxietileno y ácido hidroxiesteárico).

Los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP del componente (b), también evitan típicamente la necesidad de incluir un tensioactivo adicional como agente humectante en el componente (d), pero se pueden incluir uno o más agentes humectantes adicionales. Los ejemplos de agentes humectantes (algunos de los cuales se solapan con los agentes dispersantes) incluyen sales de alquilsulfatos (por ejemplo, SIPON LC 98 (laurilsulfato de sodio)), sales de de alquiléter-sulfato (por ejemplo, lauril-étersulfato de sodio), alquilarilsulfonatos (es decir, sales de ácidos alquilarilsulfónicos incluyendo ácidos arilsulfónicos sustituidos con más de un resto alquilo), tales como alquilbencenosulfonatos de sodio o de calcio (por ejemplo, RHODACAL DS1) y alquilnaftalensulfonatos (por ejemplo, RHODACAL BX-78), sales de α-olefinsulfonatos, sales de dialquil-sulfosuccinato y sales de ácidos policarboxílicos.

El componente (d) también puede comprender uno o más agentes antiespumantes. Los agentes antiespumantes son tensioactivos que pueden prevenir eficazmente la formación de espuma o reducirla o eliminarla una vez formada. Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen aceites de silicona, aceites minerales, polidialquilsiloxanos, tales como polidimetilsiloxanos, ácido grasos y sus sales con cationes polivalentes, tales como calcio, magnesio y aluminio, alquinodioles (por ejemplo, SURFYNOL 104) y ésteres fluoroalifáticos, ácidos perfluoroalquilfosfónicos y perfluoroalquilfosfínicos y sus sales. Cuando el componente (d) comprende uno o más agentes antiespumantes, ascienden típicamente suma hasta al menos aproximadamente 0,01% y no más de aproximadamente 3% en peso de la composición. Más típicamente, los agentes antiespumantes no constituyen más que aproximadamente 2% y aún más típicamente no más de aproximadamente 1% en peso de la composición.

La composición de concentrado en suspensión de la presente invención puede comprender además opcionalmente como componente (e) hasta aproximadamente 25% en peso de uno o más agentes biológicamente activos distintos de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida (es decir, el componente (a)). Los agentes biológicamente activos del componente (e) no incluyen biocidas, cuyo efecto principal es conservar la presente composición, en lugar de proteger una planta puesta en contacto con la presente composición. Si está presente, el componente (e) comprende típicamente al menos aproximadamente 0,1% y más típicamente al menos aproximadamente 1% en peso de la composición. Típicamente, el componente (e) no comprende más de aproximadamente 20%, más típicamente no más de aproximadamente 15% y aún más típicamente, no más de aproximadamente 10% en peso de la composición. Los agentes biológicamente activos que forman el componente (e) difieren del insecticida ciantraniliprol, componente (a), y pueden incluir compuestos químicos u organismos biológicos seleccionados de las siguientes clases: insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, reguladores del crecimiento, tales como estimulantes de arraigamiento, quimioesterilizantes, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas y estimulantes de alimentación (que incluyen agentes químicos y biológicos y mezclas de varios compuestos u organismos seleccionados de las clases anteriores).

Las composiciones que comprenden diferentes agentes biológicamente activos pueden tener un espectro de actividad más amplio que las que comprenden un solo agente. Además, estas mezclas pueden exhibir un efecto sinérgico. En la presente invención, el componente (e) puede existir en una o dos fases, es decir, disuelto en la fase acuosa (es decir, la fase formada a partir del componente (c)) o como una fase en partículas sólidas o fase líquida discontinua en suspensión o dispersa en la fase acuosa. Los agentes biológicamente activos solubles en agua estarán presentes típicamente (disueltos) predominantemente en la fase acuosa, mientras que los agentes biológicamente activos de baja solubilidad en agua, estarán típicamente dispersados como una fase en partículas sólidas diferente de la fase en partículas sólida que contiene el componente (a) o como gotitas de emulsión en la fase acuosa continua. Es importante la composición de la presente invención, en donde el componente (e) está disuelto o en suspensión como partículas sólidas en la fase acuosa continua.

Los ejemplos del componente (e) (es decir, el uno o más agentes biológicamente activos distintos del ciantraniliprol) son: insecticidas, tales como abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, buprofezina, carbofurano, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifós, clorpirifós-metilo, cromafenozida, clotianidina, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinón, dieldrina, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurn, diofenolan, emamectina (incluyendo benzoato de emamectina), endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701), flufenoxurón, fonofós, halofenozida, hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprid, indoxacarb, isofenfós, lufenurón, malatión, metaflumizona, metaldehído, metamidofós, metidatión, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoflutrina, milbemicina-oxima, monocrotofós, metoxifenozida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón (XDE-007), oxamilo, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofós, proflutrina, pimetrozina, pirafluprol, piretrina, piridalilo, pirifluquinazón, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno (BSN 2060), espirotetramat, sulprofós, tebufenozida, teflubenzurón, teflutrina, terbufós, tetraclorvinfós, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfón y triflumurón; y agentes biológicos que incluyen bacterias entomopatógenas, tales como *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai*, *Bacillus thuringiensis,* subespecie *kurstaki*, y las delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, Cellcap, MPV, MPVII); hongos enteropatógenos, tales como hongo de la muscardina verde; y virus enteropatógenos que incluyen baculovirus, virus de la poliedrosis nuclear (NPV), tales como HzNPV y AfNPV y virus de la granulosis (GV), tales como CpGV; fungicidas tales como acibenzolar, aldimorf, ametoctradina, amisulbrom, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, binomial, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidina-S, mezcla de Burdeos (sulfato de cobre tribásico), boscalid/nicobifeno, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxina, carpropamid, captafol, captán, carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, clotrimazol, oxicloruro de cobre, sales de cobre, tales como sulfato de cobre e hidróxido de cobre, ciazofamid, ciflunamid, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, diclofluanida, diclocimet, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-1-il]etanona, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, discostrobina, ditianona, dodemorf, dodina, econazol, etaconazol, edifenfós, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramid, fenfuram, fenhexamida, fenoxanilo, fenpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferfurazoato, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, fluopicolida, fluopiram, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametapir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, iodicarb, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isoprotiolano, isopirazam, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mapanipirina, mefenoxam, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina/fenominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miconazol, miclobutanilo, neoasozina (metanarsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, paclobutrazol, penconazol, pencicurón, penflufeno, pentiopirad, perfurazoato, ácido fosfónico, ftalida, picobenzamid, picoxistrobina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocloruro de

propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofós, pirifenox, pirimetanilo, pirrolnitrina, piroquilón, quinconazol, quinoxifeno, quintozeno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tebufloquina, tecrazeno, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclofós-metilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triarimol, triazóxido, tridemorf, trimopramida, triciclazol, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato, vinclozolina, zineb, ziram y zoxamida; nematocidas tales como aldicarb, imiciafós, oxamilo y fenamifós; bactericidas tales como estreptomicina; y acaricidas tales como amitraz, chinometionato, clorobencilato, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y tebufenpirad.

Las referencias generales para estos protectores agrícolas (es decir, insecticidas, nematocidas, acaricidas y agentes biológicos) incluyen *The Pesticide Manual, 13th edition*, C. D. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2003 y *The BioPesticide Manual*, 2nd *edition*, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2001.

Es particularmente importante el componente (e) seleccionado de abamectina, acetamiprid, acrinatrina, avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, buprofezina, cartap, clorfenapir, clorpirifós, clotianidina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, dieldrina, diflubenzurón, dimetoato, dinotefurán, benzoato de emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flubendiamida, flufenoxurón, hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprid, indoxacarb, lufenurón, metaflumizona, metomilo, metoxifenozida, milbemicina-oxima, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamilo, pimetrozina, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazón, piriproxifeno, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, tebufenozida, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai*, *Bacillus thuringiensis,* subespecie *kurstaki*, virus de la polihedrosis nuclear y una delta endotoxina encapsulada de *Bacillus thuringiensis*.

Es importante el componente (e) seleccionado de agentes biológicamente activos distintos de organismos biológicos (es decir, excluyendo por ejemplo, virus, bacterias y hongos).

La composición de concentrado en suspensión de la presente invención puede comprender además opcionalmente como componente (f) hasta aproximadamente 15% en peso de uno o más ingredientes de formulación adicionales. Los ejemplos de posibles ingredientes de formulación adicionales, alternativamente descritos como auxiliares, son agentes anticongelantes, agentes espesantes, conservantes, tales como estabilizantes químicos o biocidas y fertilizantes. Si el componente (f) está presente, se encuentra típicamente en la cantidad de al menos 0,01%, más típicamente al menos 0,1%, en peso de la composición.

Cuando el componente (f) comprende un constituyente anticongelante que consiste esencialmente en uno o más agentes anticongelantes, la cantidad del constituyente anticongelante es típicamente hasta aproximadamente 7% en peso de la composición. Cuando un constituyente anticongelante está presente, asciende típicamente hasta al menos aproximadamente 0,1% en peso de la composición. Típicamente, el constituyente anticongelante no excede de aproximadamente 5% y más típicamente de aproximadamente 4% del peso total de la composición. Es importante la composición de la presente invención, en donde la relación en peso del constituyente anticongelante al componente (c) varía de 1:5 a 1:20.

Los ejemplos de agentes anticongelantes incluyen glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol o polietilenglicol de peso molecular en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 daltones. Los agentes anticongelantes particularmente adecuados para la composición de la presente invención incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol.

Por motivos que incluyen disponibilidad comercial y costes, es importante la composición de la invención, en donde el componente (f) comprende un agente anticongelante seleccionado de etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol. Es particularmente importante la composición de la invención, en donde el componente (f) comprende etilenglicol o propilenglicol.

Los agentes de espesamiento (es decir, espesantes) aumentan la viscosidad del medio líquido continuo en el cual están en suspensión las partículas sólidas (por ejemplo, del componente (a)) y por lo tanto reducen su propensión a sedimentarse. Debido a que el componente (b) también aumenta la viscosidad, no es generalmente necesario incluir uno o más agentes espesantes en el componente (f), y realmente puede no ser útil si la viscosidad de la composición es ya la deseada. Incluir uno o más agentes espesantes en el componente (f) puede ser beneficioso para ralentizar la sedimentación de las partículas del componente (a) si la composición contiene una gran cantidad de componente (c) en relación con el componente (b), particularmente cuando el componente (b) comprende principalmente copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP con un peso molecular relativamente bajo (es decir, menor de aproximadamente 3500 daltones). Los ejemplos de agentes espesantes útiles para la presente composición incluyen polioles, tales como glicerol, polisacáridos que incluyen heteropolisacáridos, tales como goma xantán y arcillas hidratadas con tamaños de partículas muy pequeño (por ejemplo, 2 nm), tal como el

aluminosilicato de magnesio hidratado ACTI-GEL 208 (Active Minerals). Es importante que el glicerol tenga propiedades tanto anticongelantes como espesantes. Una lista extensa de espesantes y sus aplicaciones se puede encontrar en *McCutcheon's 2005, Volume 2: Functional Materials* publicado por MC Publishing Company. Si el componente (f) comprende un constituyente de agente espesante, el constituyente de agente espesante comprende típicamente al menos aproximadamente 0,1% y no más de aproximadamente 5% en peso de la composición.

Cuando el componente (f) comprende un constituyente conservante que consiste esencialmente en uno o más agentes estabilizantes o biocidas, la cantidad del constituyente conservante comprende típicamente hasta aproximadamente 1% en peso de la composición. Cuando un constituyente conservante está presente, asciende típicamente hasta al menos aproximadamente 0,01% en peso de la composición. El constituyente conservante no excede típicamente de aproximadamente 1%, más típicamente de aproximadamente 0,5% e incluso más típicamente de aproximadamente 0,3% del peso total de la composición.

Los agentes estabilizantes puede prevenir la descomposición de los ingredientes activos (es decir, el componente (a) y/o el componente (e)) durante el almacenamiento, por ejemplo, antioxidantes (tal como butilhidroxitolueno) o modificadores del pH (tal como ácido cítrico o ácido acético). Los biocidas pueden prevenir o reducir la contaminación microbiana dentro de una composición formulada. Los biocidas particularmente adecuados son bactericidas, tales como LEGEND MK (mezcla de 5-cloro-2-metil-3(2*H*)-isotiazolona con 2-metil-3(2*H*)-isotiazolona), EDTA (ácido etilendiamintetraacético), formaldehído, ácido benzoico o 1,2-bencisotiazol-3(2*H*)-ona o sus sales, por ejemplo, PROXEL BD o PROXEL GXL (Arch). Es importante la presente composición, en donde el componente (f) comprende un biocida, particularmente un bactericida tal como 1,2-bencisotiazol-3(2*H*)-ona o una de sus sales.

El componente (f) también puede comprender uno o más fertilizantes (es decir, nutrientes de plantas). Los fertilizantes incluidos en el componente (f) pueden proporcionar importantes nutrientes de plantas, tales como nitrógeno, fósforo y potasio y/o micronutrientes, tales como manganeso, hierro, zinc y molibdeno. Es importantes incluir en el componente (f) micronutrientes tales como manganeso, hierro, zinc y molibdeno. Los fertilizantes se aplican más convenientemente como mezclas preparadas en un depósito de pulverización y, por tanto, típicamente la presente composición no comprende cantidades significativas de fertilizantes. Si el componente (f) comprende uno o más fertilizantes, ascienden típicamente hasta al menos aproximadamente 0,1% y no más de aproximadamente 10% en peso de la composición, aunque se pueden incluir cantidades mayores.

En la presente composición se pueden incluir otros ingredientes de formulación como componente (f), tales como modificadores de reología, colorantes y similares. Estos ingredientes son conocidos por los expertos en la técnica y su descripción se puede encontrar en, por ejemplo, *McCutcheon's, Volume 2: Functional Materials* publicado anualmente por MC Publishing Company.

La preparación de la composición de concentrado en suspensión de la presente invención comprende típicamente moler una mezcla del ingrediente activo ciantraniliprol (es decir, el componente (a)) y agua (es decir, el componente (c)) hasta que las partículas de ciantraniliprol se hayan molido hasta el tamaño de partículas deseado, típicamente menos de 10 µm. Los métodos para preparar suspensiones y dispersiones de partículas son muy conocidos e incluyen el uso de molinos de bola, molinos de perlas, molinos de arena, molinos coloidales y molinos neumáticos combinados con mezclamiento a alta velocidad que típicamente implican alto cizallamiento. Para esta etapa son importantes los molinos de bolas o de perlas. En la mezcla se puede incluir otros componentes en el concentrado en suspensión, tal como componente (b), para moler o mezclar posteriormente con la mezcla molida. Sin embargo, se incluyen típicamente en la mezcla de molienda otros componentes que comprenden partículas sólidas que tienen inicialmente un tamaño de partículas mayor de 10 µm y baja solubilidad en agua. Aunque el componente (b) copolímero no iónico de bloques de OE/OP y el componente (d) tensioactivo adicional opcional se pueden añadir después de moler la mezcla del componente (a) y el componente (c), se incluyen típicamente en la mezcla de molienda una porción del componente (b) y/o del componente (d) para facilitar la molienda del componente (a) hasta un tamaño de partículas pequeño (es decir, menor de 10 µm).

Cuando la presente composición de concentrado en suspensión comprende concentraciones relativamente altas del componente (b), puede ser particularmente ventajoso añadir la mayor parte o todo el componente (b) después de moler la mezcla del componente (a) y el componente (c). Frecuentemente, es adecuado un agitador para mezclar el componente (b) con la mezcla molida del componente (a) y el componente (c). Sin embargo, dependiendo de las propiedades físicas del componente (b) y su concentración en la presente composición, se pueden formar fases cristalinas líquidas que son viscosas o incluso de tipo gel. Para mezclar tales mezclas viscosas o de tipo gel, se pueden usar amasadores de doble tornillo o molinos de tres rodillos.

El método deseado para aplicar la composición diluida de la presente invención, tal como, pulverización, atomización, dispersión o vertido, dependerá de los objetivos deseados y de las circunstancias dadas y los expertos en la técnica lo pueden determinar fácilmente. Aunque la composición insecticida de concentrado en suspensión de la presente invención se puede aplicar directamente a una plaga de insectos o a su medio ambiente, la composición de concentrado en suspensión se diluye generalmente primero en agua para formar una composición diluida y luego se pone en contacto la plaga de insectos o su medio ambiente con una cantidad eficaz como insecticida de la composición diluida para controlar la plaga de insectos. Después de mezclar con agua, la composición diluida

resultante formada a partir de la presente composición concentrado en suspensión comprende típicamente una suspensión de partículas sólidas del componente (a). Esta composición diluida se puede aplicar a una plaga de insectos o a su medio ambiente por una variedad de medios, que incluyen la pulverización. Se ha descubierto que la presente composición insecticida de concentrado en suspensión después de dilución con agua, pulverización del follaje de las plantas y luego secado, proporciona un control notablemente eficaz de plagas de insectos perforadores-succionadores del orden homóptero que se alimentan del follaje. Tal control puede incluir matar las plagas, interferir con su crecimiento, desarrollo o reproducción y/o inhibir su alimentación. Además, la promoción de la absorción del ciantraniliprol en el follaje también aumenta la resistencia a lavados posteriores (por ejemplo, por exposición a la lluvia).

La aplicación de una cantidad eficaz como insecticida de la composición diluida descrita anteriormente al follaje de las plantas también puede controlar otras plagas de insectos fitófagos. Por lo tanto, un aspecto del presente método es un método para proteger el follaje de una planta de una plaga de insectos fitófagos, comprendiendo el método poner en contacto el follaje con una cantidad eficaz como insecticida de la composición diluida descrita anteriormente. Con este método se puede proteger el follaje de una amplia variedad de especies de plantas. Los ejemplos de tales especies de plantas incluyen cultivos de *brassica* (coles), tales como brócoli, coles de Bruselas, repollo, coliflor y colza (por ejemplo, canola); otros vegetales frondosos, tales como apio, berro, endivia, hinojo, lechuga, perejil, ruibarbo, espinaca y acelga; curcubitáceas, tales como pepino, calabacín, melón, y otros cantalupos, calabaza, calabaza de verano, sandía y calabaza de invierno; cultivos solanáceos, tales como berenjena, pimiento, patata y tomate; batata y boniato; legumbres tales como guisante, judía y soja; árboles frutales tales como pomas (por ejemplo, manzana, pera), frutos con hueso (por ejemplo, melocotón, nectarina, albaricoque, ciruela, ciruela morado, cereza) y cítricos (por ejemplo, naranja, limón, lima, mandarina, tangelo, toronja, pomelo); frutas pequeñas tales como fresas, arándanos, frambuesas, moras y mora de Boysen; cereales tales como trigo, avena, cebada, centeno, arroz y maíz; otros cultivos tales como girasol, algodón y uva; pastos y césped; y otras especies de plantas decorativas, horticultura y producción floral.

Esta utilidad incluye proteger cultivos y otras plantas que contienen material genético introducido por ingeniería genética (es decir, transgénicas) o modificadas por mutagénesis para proporcionar rasgos ventajosos. Ejemplos de dichos incluyen tolerancia a herbicidas, resistencia a plagas de fitófagos (por ejemplo, insectos, ácaros, áfidos, arañas, nemátodos, caracoles terrestres, hongos, bacterias y virus patógenos para plantas), mejora de crecimiento de las planta, aumento de la tolerancia ante condiciones adversas de crecimiento, tales como temperaturas altas o bajas, humedad del suelo alta o baja, y alta salinidad, aumento de la floración o de frutos, mayor rendimiento de la cosecha, maduración más rápida, mayor calidad y/o valor nutricional del producto cosechado o mejores propiedades de conservación o tratamiento de los productos cosechados. Las plantas transgénicas se pueden modificar para expresar múltiples rasgos. Los ejemplos de plantas que contienen rasgos proporcionados por ingeniería genética o mutagénesis incluyen variedades de maíz, algodón, soja y patata que expresan una toxina insecticida de *Bacillus thuringiensis*, tal como YIELD GARD®, KnockOut®, StarLink®, Bollgard®, NuCOTN® y NewLeaf®, y variedades tolerantes a los herbicidas de maíz, algodón, soja y colza, tales como Roundup Ready®, Liberty Link®, IMI®, STS® y Clearfield®, así como también cultivos que expresan *N*-acetiltransferasa (GAT) para proporcionar resistencia a herbicidas de glifosato, o cultivos que contienen el gen HRA que proporciona resistencia a herbicidas que inhiben la producción la enzima acetolactato-sintasa (ALS). La presente composición puede interactuar de manera sinérgica con los rasgos introducidos por ingeniería genética o modificados por mutagénesis, mejorando así la expresión fenotípica o la eficacia de los rasgos o aumentando la eficacia del control de plagas de insectos de la presente composición. Particularmente, la presente composición puede interactuar de manera sinérgica con la expresión fenotípica de proteínas u otros productos naturales tóxicos para plagas de invertebrados para proporcionar un control mayor que aditivo de estas plagas.

Como se refieren en esta descripción, los términos "plaga de insectos" y "plaga de insectos fitófagos" incluyen larvas del orden lepidópteros, tales como esciaras, agrotis, orugas y heliotinas de la familia *Noctuidae* (por ejemplo, cogollero del maíz (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), esciara de la remolacha (*Spodoptera exigua* Hübner), gusano trozador negro (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), oruga del repollo (*Trichoplusia ni* Hübner), polilla del tabaco (*Heliotis virescens* Fabricius)); horadadores, portadores de vaina, gusanos tejedores, gusanos de las piñas, gusanos del repollo y gusanos esqueletizadores de la familia *Pyralidae* (por ejemplo, horadador europeo del maíz (*Ostrinia nubilalis* Hübner), gusano de la naranja navel (*Amyelois transitella* Walker), oruga tejedora de la raíz del maíz (*Crambus caliginosellus* Clemens), gusano tejedor del césped (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); enrolladores de hojas, gusanos de las yemas, gusanos de semilla y gusanos de frutos de la familia *Tortricidae* (por ejemplo, polilla del manzano (*Cidia Pomonella* L. (L. significa Linnaeus)), polilla de la vid (*Endopiza viteana* Clemens), polilla oriental de frutales (*Grapholita molesta* Busck)); y muchos otros lepidópteros económicamente importantes (por ejemplo, polilla de dorso diamantino (*Plutella xylostella* L. de la familia *Plutellidae*), gusano rosa del algodón (*Pectinophora gossypiella* Saunders de la familia *Gelechiidae*), polilla gitana (*Lymantria dispar* L. de la familia *Lymantriidae*)); larvas y adultos que se alimentan del follaje del orden de los coleópteros que incluyen gorgojos de las familias *Anthribidae, Bruchidae* y *Curculionidae* (por ejemplo, gorgojo del algodón (*Antonomus grandis* Boheman), gorgojo de arrozales (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), gorgojo del arroz (*Sitophilus oryzae* L.)); pulguillas de lacol, escarabajo del pepino, gusano de raíces, escarabajos de hojas, escarabajos de la patata, y insectos devoradores de hojas de la familia *Chrysomelidae* (por ejemplo, escarabajo de la patata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata* Say), gusano de la raíz del maíz occidental (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte));

escarabideos y otros escarabajos de la familia *Scaribaeidae* (por ejemplo, escarabajo japonés (*Popillia japonica* Newman) y escarabideo europeo (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); larvas de escarabajo de la familia *Elateridae* y escarabajos de cortezas de la familia *Scolytidae*; adultos y larvas del orden dermápteros que incluyen tijeretas de la familia *Forficulidae* (por ejemplo, tijereta europea (*Forficula auricularia* L.), tijereta negra (*Chelisoches morio* Fabricius)); adultos y ninfas de los órdenes hemípteros y de homópteros tales como, chinches de las plantas de la familia *Miridae*, cigarras de la familia *Cicadidae*, insectos saltadores de hojas (por ejemplo *Empoasca* spp.) de la familia *Cicadellidae*, saltadores de plantas de las familias *Fulgoroidae* y *Delphacidae*, saltadores de árboles de la familia *Membracidae*, psílidos de la familia *Psyllidae*, moscas blancas de la familia *Aleyrodidae*, áfidos de la familia *Aphididae*, filoxera de la familia *Phylloxeridae*, cochinillas blancas de la familia *Pseudococcidae*, pulgoness de las familias *Coccidae*, *Diaspididae* y *Margarodidae*, chinches de encaje de la familia *Tingidae*, chinches hediondas de la familia, chinche hemíptero del trigo (por ejemplo, *Blissus* spp.) y otros chinches de semillas de la familia *Lygaeidae*, chinches babosos de ls familia *Cercopidae*, chinches de calabazas de la familia *Coreidae* y chinches rojas y manchadores del algodón de la familia *Pirrhocoridae*; adultos e inmaduros del orden ortópteros que incluye saltamontes, langostas y grillos (por ejemplo, saltamontes migratorios (por ejemplo, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), saltamontes americanos (por ejemplo, *Schistocerca americana* Drury), langosta del desierto (*Schistocerca gregaria* Forskal), langosta migratoria (*Locusta migratoria* L.), grillos topo (*Gryllotalpa* spp.)); adultos e inmaduros del orden de dípteros que incluyen devoradores de hojas, jejenes, moscas de la fruta (*Tephritidae*), moscas "*frit*" (por ejemplo, *Oscinella frit* L.), gusanos del suelo y otros nematóceros; adultos e inmaduros del orden de tisanópteros que incluyen trips de la cebolla (*Thrips abaci* Lindeman) y otros trips de alimentación foliar. Es importante el presente método para controlar una plaga de insectos fitófagos de un orden taxonómico seleccionado de hemípteros (particularmente las familias *Aleyrodidae, Aphidadae, Cicadellidae, Delphacidae*) y lepidópteros (particularmente las familias *Gelechiidae, Lymantriidae, Noctuidae, Plutellidae, Pyralidae y Torticidae*). Es importante el presente método para controlar una plaga de insectos fitófagos de una familia taxonómica seleccionada de *Aleyrodidae, Aphidadae, Delphacidae y Cicadellidae*.

Aunque una composición para pulverización formada diluyendo con agua una concentración suficiente de la presente composición de concentrado en suspensión puede proporcionar suficiente eficacia para controlar plagas de insectos, también pueden añadirse a las mezclas del depósito de pulverización productos adyuvantes formulados separadamente. Estos adyuvantes adicionales se conocen comúnmente como "adyuvantes de pulverización" o "adyuvantes de la mezcla del depósito" e incluyen cualquier sustancia mezclada en un depósito de pulverización para mejorar el comportamiento de un tratamiento plaguicida, tal como mejorando su eficacia (por ejemplo, disponibilidad biológica, adhesión, penetración, uniformidad de cobertura y durabilidad de la protección) o minimizando o eliminando los problemas de aplicación de la pulverización asociados con incompatibilidad, formación de espuma, aglomeración, evaporación, volatilización y degradación. Como un único adyuvante no puede proporcionar todos estos beneficios, frecuentemente se combinan adyuvantes compatibles para cumplir múltiples funciones. Para obtener un rendimiento óptimo, los adyuvantes se seleccionan de acuerdo con las propiedades del ingrediente activo, la formulación y la diana (por ejemplo, cultivos, plagas de insectos).

Entre los adyuvantes de pulverización, se usan más comúnmente aceites que incluyen aceites para uso agrícola, concentrados de aceites para uso agrícola, concentrados de aceites vegetales y concentrados de aceites de semillas metilados para mejorar la eficacia de los plaguicidas, posiblemente mediante la promoción de depósitos de pulverización más regulares y uniformes. En situaciones en donde es una preocupación la fitotoxicidad causada potencialmente por aceites u otros líquidos inmiscibles en agua, las composiciones de pulverización preparadas a partir de la composición de la presente invención no contendrán generalmente, adyuvantes de pulverización oleosos. Sin embargo, en situaciones, en donde es comercialmente insignificante la fitotoxicidad causada por adyuvantes de pulverización oleosos, las composiciones de pulverización preparadas a partir de la presente composición pueden contener también adyuvantes de pulverización oleosos, que pueden aumentar aún más potencialmente el control de plagas de insectos, particularmente plagas de insectos perforadores-succionadores foliares, así como la resistencia al lavado por lluvia.

Los productos identificados como "aceite para uso agrícola" contienen típicamente de 95 a 98% de aceite de petróleo a base de nafta o parafina y de 1 a 2% de uno o más tensioactivos que actúan como emulsionantes. Los productos identificados como "concentrados de aceites para uso agrícola" consisten típicamente en 80 a 85% de aceite a base de petróleo emulsionable y 15 a 20% de tensioactivos no iónicos. Los productos correctamente identificados como "concentrados de aceites vegetales" consisten típicamente en 80 a 85% de aceite vegetal (es decir, aceite de semillas o frutos, más comúnmente de algodón, linaza, soja o girasol) y 15 a 20% de tensioactivos no iónicos. El comportamiento del adyuvante se puede mejorar reemplazando el aceite vegetal por ésteres metílicos de ácidos grasos que proceden típicamente de aceites vegetales. Los ejemplos de concentrados de aceite de semillas metilados incluyen *MSO® Concentrate* (UAP-Loveland Products, Inc.) y *Premium MSO Methylated Spray Oil* (Helena Chemical Company). La cantidad de adyuvantes oleosos añadidos a las mezclas para pulverización no exceden generalmente de aproximadamente 2,5% en volumen y, más típicamente, la cantidad es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en volumen. Las tasas de aplicación de los adyuvantes oleosos añadidos a las mezclas para pulverización son típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 L por hectárea y en particular los adyuvantes oleosos de semillas metilados se usan típicamente en una tasa de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5 L por hectárea.

Los adyuvantes de pulverización que contienen aceites, con o sin emulsionantes, particularmente aceites de

semillas metilados, son compatible en las mezclas del depósito con la presente composición insecticida de concentrado en suspensión. Por consiguiente, una realización de la presente invención se refiere a un método para controlar una plaga de insectos, que comprende diluir la composición insecticida de concentrada en suspensión de la presente invención con agua y añadir opcionalmente un adyuvante, tal como un aceite de semilla metilado (en cualquier orden de adición o mezclamiento) para formar una composición diluida y poner en contacto la plaga de insectos o su medio ambiente con una cantidad eficaz de dicha composición diluida.

La relación entre volumen de la composición insecticida de concentrado en suspensión insecticida y el volumen de agua usado para diluirla está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:1000, más típicamente, de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:800 y, aún más típicamente de aproximadamente 1:300 a aproximadamente 1:600. La cantidad de composición diluida necesaria para un control eficaz de una plaga de insectos (es decir, cantidad eficaz como insecticida) depende de una variedad de factores que incluye la concentración de ciantraniliprol (es decir, el componente (a)) y cualesquiera otros insecticidas de la composición insecticida de concentrado en suspensión, el grado de dilución en agua, la susceptibilidad de la plaga de insectos al ciantraniliprol y cualesquiera otros insecticidas y las condiciones ambientales, así como la concentración de otros adyuvantes, pero los expertos en la técnica puede determinarla fácilmente por cálculo y experimentación sencilla.

Sin entrar en otros detalles innecesarios, se cree que un experto en la técnica que use la descripción anterior puede usar al máximo la presente invención. Por consiguiente, los siguientes ejemplos deben interpretarse como simplemente ilustrativos y de ninguna manera limitativos de la descripción.

La Tabla 1 describe los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP usados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos. Todos estos copolímeros de bloques de OE/OP son productos de BASF Corporation. El peso molecular y los valores del HLB de estos copolímeros de bloques de OE/OP son de Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441–450. Los datos de TETRONIC 904 y 90R4 son de las patentes de Estados Unidos 7.534.324 y 7.541.386, respectivamente.

Tabla 1. Identidad de los copolímeros no iónicos de bloques de OE/OP

Nombre comercial	Tipo	PM (daltones)	HLB
PLURONIC L31	Poloxámero	1100	5
PLURONIC L44	Poloxámero	2200	16
PLURONIC L64	Poloxámero	2900	15
PLURONIC P103	Poloxámero	4950	9
PLURONIC P104	Poloxámero	5900	13
PLURONIC F108	Poloxámero	14600	27
PLURONIC 25R4	Poloxámero inverso	3600	8
TETRONIC 904	Poloxamina	6700	15
TETRONIC 90R4	Poloxamina inversa	7240	7

La Tabla 2 describe los otros ingredientes usados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Tabla 2. Identidad de los otros ingredientes

Nombre	Identidad
Compuesto 1	3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida
ATLOX 4913 (Croda)	Copolímero de injerto de ácido metacrílico-metacrilato de metilo /polietilenglicol
ATLOX 4894 (Croda)	Mezcla de copolímero de bloques de éter alquílico de polioxietileno y polioxietileno/polioxipropileno
AGNIQUE DFM111S (Cognis Corp)	Dimetilsilicona
PROXEL GXL (Arch)	Sodio 1,2-bencisotiazol-3(2*H*)-ona
RHODOPOL 23 (Rhodia)	Goma xantán (heteropolisacárido)
ACTI-GEL 208 (Active Minerals)	Aluminosilicato de magnesio hidratado

La publicación de la patente PCT WO2006/062978 describe métodos para preparar 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida (es decir, el Compuesto 1). El Ejemplo 15 de esta publicación describe la preparación del Compuesto 1 en forma de polvo que funde a 177–181ºC (con descomposición aparente), que es una forma cristalina polimorfa que se hidrata fácilmente. El Ejemplo 15 también describe la recristalización en 1-propanol para proporcionar cristales que funden a 217–219ºC, que es una forma cristalina polimorfa anhidra que es resistente a la hidratación. Las muestras del Compuesto 1 usadas en los presentes Ejemplos y Ejemplos comparativos se analizaron y contenían aproximadamente 94–96% en peso del Compuesto 1, que se cree que es una mezcla de estas dos formas de cristalinas polimorfas.

Las cantidades y porcentajes en peso del Compuesto 1 recogidas en los ejemplos descritos a continuación se refieren al peso del material técnico (que contiene aproximadamente 94–96% del Compuesto 1), no al peso real del Compuesto 1. De manera similar, las relaciones descritas entre el copolímero de OE/OP y el Compuesto 1 se calculan en base al peso del material técnico que contiene el Compuesto 1, no al peso real del Compuesto 1 propiamente dicho.

Ejemplos 1 al 8 y Ejemplo comparativo B

Método general para preparar las composiciones de los Ejemplos 1–8 y el Ejemplo comparativo B

En un vaso de acero inoxidable de 250 mL equipado con un agitador de hélice se mezclaron con agitación los ingredientes enumerados en las Tablas 3 y 4 para preparar 100 g de una mezcla. La mezcla se homogeneizó usando un mezclador de rotor y estátor (Polytron PT 3000, Kinematica AG, Suiza) y luego se molió hasta un tamaño mediano de partículas de aproximadamente 1 micrómetro usando un Eiger Motormill de 50 mL (un molino horizontal de perlas fabricado por Eiger Machinery Inc., Chicago, Illinois) para producir la composición respectiva del ejemplo del concentrado en suspensión.

Tabla 3. Ingredientes de la composición de los Ejemplos 1–8

Ingrediente	Función	% en peso
Compuesto 1	Ingrediente activo	4,29
ATLOX 4913	Dispersante	0,64
ATLOX 4894	Dispersante	0,43
ACTI-GEL 208	Espesante	0,50
AGNIQUE DFM111S	Agente antiespumante	0,11
PROXEL GXL	Biocida	0,05
Propilenglicol	Agente anticongelante	4,00
RHODOPOL 23	Espesante	0,10
Agua	Diluyente	40,00
Copolímero de bloques de OE/OP (véase la Tabla 4)	Adyuvante	49,88

Tabla 4. Copolímeros de bloques de OE/OP de los Ejemplos 1–8

Ejemplo	Nombre comercial
1	PLURONIC L31
2	PLURONIC L44
3	PLURONIC L64
4	PLURONIC P103
5	PLURONIC P104
6	PLURONIC 25R4
7	TETRONIC 904
8	TETRONIC 90R4
Ejemplo comparativo B	PLURONIC F108

Ensayo para controlar la mosca blanca

Para evaluar el control de la mosca blanca de hojas plateadas (*Bemisia tabaci* Gennadius), cada unidad de ensayo consistía en una planta de algodón de 14–21 días con al menos dos hojas reales, que se plantó en un medio *Redi-earth*® (Scotts Co.). Las plantas se colocaron en jaulas seleccionadas, en las que se introdujeron moscas blancas adultas y se dejó que pusieran huevos durante aproximadamente 24 horas. Solo se usaron para el ensayo las plantas que mostraban huevos depositados. Antes de pulverizar las soluciones de ensayo, se comprobó de nuevo en las plantas la eclosión de los huevos y el depósito de orugas. Una hoja por planta se consideró como un replicación; se usan cuatro replicaciones por tratamiento.

Todos los materiales formulados se diluyeron en agua para preparar mezclas de ensayo que contenían 200 ppm de ciantraniliprol. Las mezclas de ensayo para pulverización eran dispersiones homogéneas con el aspecto de agua turbia. Las plantas se pulverizaron usando una boquilla de pulverización TeeJet de aventador plano colocada 19 cm (7,5 pulgadas) por encima de la planta más alta. El caudal de pulverización se ajustó hasta 5,5 mL/s para que fuera equivalente a 468 L/ha.

Después de pulverizar, se dejaron secar las plantas en un recinto ventilado y se mantuvieron durante seis días en una cámara de crecimiento con 50% de humedad relativa, 16 horas con luz (como si fuera de día) a 28ºC y 8 horas de oscuridad (como si fuera de noche) a 24ºC. Después de quitar todas las hojas de cada planta de ensayo se realizó una evaluación contando las ninfas muertas y vivas presentes en el reverso de las hojas. Con los datos recogidos, se calculó el porcentaje de mortalidad para cada tratamiento como la medida de control.

Se encontró que las composiciones de los Ejemplos 1–8 proporcionaban un control mayor del 50%. Por el contrario, se halló que una composición preparada de acuerdo con el Ejemplo comparativo A de la publicación de patente PCT. WO2008/069990 (identificada como Ejemplo comparativo A), que es un concentrado acuoso en suspensión de ciantraniliprol, que comprende menos de 2% del copolímero de bloques de OE/OP, proporcionaba un control menor de 10%. Además, se encontró que la composición del presente Ejemplo comparativo B, en el que el copolímero de bloques de OE/OP es PLURONIC F108, proporcionaba un control menor del 10%.

Ejemplos 9–11 y Ejemplo Comparativo C

Las composiciones de los Ejemplos 9–11 se prepararon mezclando una suspensión acuosa de ciantraniliprol molido (en lo sucesivo identificado como la "Base de molienda") con el copolímero no iónico de bloques de OE/OP.

Preparación de la base de molienda para las composiciones de los Ejemplos 9–11 y Ejemplo comparativo C

Se mezclaron ATLOX 4913 (9,135 g) y ATLOX 4894 (6,105 g) con agua (74,775 g) en un vaso metálico de 500 ml con tabiques. A la solución resultante se añadió el Compuesto 1 (60,000 g). Se mezcló cuidadosamente la mezcla resultante hasta que se humectó todo el Compuesto 1 en la solución. A continuación la mezcla se molió durante 210 minutos usando 120 cm^3 de perlas ER120S de 0,6 a 0,8 mm (SEPR, París, Francia) y una cuchilla estándar de dispersión de alta velocidad de 4,44 cm (1,75 pulgadas) fabricada de poliuretano de Firestone Associates (Philadelphia, PA) que giraba a 3000 rpm mientras que el vaso se enfriaba con agua a 10ºC. La base de molienda preparada, que contenía 40% en peso del Compuesto 1, dio como resultado una suspensión blanca, bien dispersada y no viscosa. El análisis por dispersión de luz usando un instrumento Malvern Mastersizer® 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido) indicó que el tamaño mediano de las partículas era 1,0 µm.

Preparación de las composiciones de los Ejemplos 9A–11D y del Ejemplo comparativo C

La cantidad de agua especificada en la Tabla 5 para cada ejemplo se pesó en un tubo de vidrio tapado de 20 cm^3, seguido por la cantidad del copolímero de bloques de OE/OP especificada en la Tabla 5. Los dos componentes se mezclaron bien por agitación y luego se añadió la base de molienda descrita anteriormente (1,75 g) que contenía el Compuesto 1 (0,70 g). La mezcla resultante se agitó bien y luego se colocó el tubo que contenía la mezcla en una lata de pintura sobre un rodillo (US Stoneware, Mahwah, NJ) y se hizo girar de extremo a extremo a aproximadamente 60 rpm durante la noche. La mayoría de las dispersiones resultantes fueron líquidos blancos de fluidez libre, pero algunas de las composiciones (Ejemplos 10C, 10D, 11C, 11D) que contenían mayores cantidades de copolímeros de bloques de OE/OP eran pastas viscosas.

También se preparó la composición del Ejemplo comparativo C, que omitía la inclusión de copolímeros de bloques de OE/OP excepto la pequeña cantidad de un copolímero de bloques de OE/OP incluido como uno de los dos constituyentes del tensioactivo ATLOX 4894 usado para preparar la base de molienda. Los inventores desconocían si las propiedades del copolímero de bloques de OE/OP en ATLOX 4894 satisfacían los requisitos del componente (b) de la presente invención. Debido a que no se conocían las características del copolímero de bloques de OE/OP constituyente de ATLOX 4894 y la cantidad era pequeña comparada con la cantidades de copolímeros de bloques de OE/OP PLURONIC, el copolímero de bloques de OE/OP de ATLOX 4894 no se incluyó en el cálculo de la relación entre el copolímero de bloques de OE/OP y el Compuesto 1 para los Ejemplos 9A a 11D.

Tabla 5. Componentes seleccionados de las composiciones de los Ejemplos 9A–11D y el Ejemplo comparativo C

Ejemplo	Agua,	Copolímero de bloques de OE/OP		Compuesto 1	Relación entre el copolímero de OE/OP y el Compuesto 1
	cantidad (g)	Identidad	Cantidad (g)	Cantidad (g)	
9A	7,55	PLURONIC L64	0,70	0,70	1:1
9B	6,75	PLURONIC L64	1,50	0,70	2,1:1
9C	5,25	PLURONIC L64	3,00	0,70	4,3:1
9D	2,15	PLURONIC L64	6,10	0,70	8,7:1
10A	7,55	PLURONIC P103	0,70	0,70	1:1
10B	6,75	PLURONIC P103	1,50	0,70	2,1:1
10C	5,25	PLURONIC P103	3,00	0,70	4,3:1
10D	2,15	PLURONIC P103	6,10	0,70	8,7:1
11A	7,55	PLURONIC P104	0,70	0,70	1:1
11B	6,75	PLURONIC P104	1,50	0,70	2,1:1
11C	5,25	PLURONIC P104	3,00	0,70	4,3:1
11D	2,15	PLURONIC P104	6,10	0,70	8,7:1
Ejemplo comparativo C	8,25	–	<0,07	0,70	< 0,1:1

Ensayo para el control de la mosca blanca

Las composiciones de los Ejemplos 9A–9D, 10A–10B y 11A–11D y el Ejemplo comparativo C se mezclaron con agua para formar una mezcla de pulverización que contenía 200 ppm del Compuesto 1 y se ensayaron usando el protocolo descrito para analizar las composiciones de los Ejemplos 1–8. Las composiciones de los Ejemplos 10C y 10D no se analizaron debido a que la viscosidad de las composiciones impedía un mezclamiento rápido con agua usando el equipo comúnmente empleado para este ensayo. Los resultados del ensayo se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6. Control de la mosca blanca con 200 ppm del Compuesto 1

Ejemplo	Copolímero de bloques de OE/OP	Relación entre el copolímero de OE/OP y el Compuesto 1	Porcentaje de control
9A	PLURONIC L64	1:1	14
9B	PLURONIC L64	2,1:1	36
9C	PLURONIC L64	4,3:1	78
9D	PLURONIC L64	8,7:1	92
10A	PLURONIC P103	1:1	4
10B	PLURONIC P103	2,1:1	73
11A	PLURONIC P104	1:1	27
11B	PLURONIC P104	2,1:1	54
11C	PLURONIC P104	4,3:1	89
11D	PLURONIC P104	8,7:1	89
Ejemplo Comparativo C	–	< 0,1:1	5

Para determinar los valores de CL_{50} (concentración $letal_{50}$) y de CL_{90} (concentración $letal_{90}$) para el control de la mosca blanca con ciantraniliprol en mezclas de pulverización preparadas a partir de algunas de las composiciones de los Ejemplos, se usó el protocolo de ensayo general descrito anteriormente para los Ejemplos 1–8, excepto que

las ensayos se realizaron usando cuatro cantidades diferentes de las composiciones (proporcionando así cuatro concentraciones diferentes del Compuesto 1 en las mezclas de pulverización). Usando análisis probit, se calcularon la dosis necesarias para matar 50% y 90% (es decir, CL_{50} y CL_{90}) de la población de mosca blanca y los resultados se recogen en la Tabla 7. Los valores significativos de CL_{50} y de CL_{90} no se pudieron calcular para el control de la mosca blanca con ciantraniliprol en mezclas de pulverización preparadas a partir de la composición del Ejemplo comparativo A (Ejemplo comparativo A de la publicación de patente PCT WO2008/069990) debido a que se registró un control despreciable en las tasas de aplicación ensayadas.

Tabla 7. Valores de CI_{50} y CL_{90} para el control de la mosca blanca con el Compuesto 1

Ejemplo	Copolímero de bloques de OE/OP	Relación entre el copolímero de OE/OP y el Compuesto 1	CL_{50}	CL_{90}
9A	PLURONIC L64	1:1	342	679
9B	PLURONIC L64	2,1:1	175	379
9C	PLURONIC L64	4,3:1	157	311
9D	PLURONIC L64	8,7:1	95	216
10B	PLURONIC P103	2,1:1	154	268
11A	PLURONIC P104	1:1	226	492
11B	PLURONIC P104	2,1:1	137	465
Ejemplo Comparativo A	–	< 0,1:1 (*)	(**)	(**)

(*) La composición del Ejemplo comparativo A contenía una cantidad relativamente pequeña de copolímero de bloques de OE/OP como uno de los dos constituyentes en el 2% en peso del componente tensioactivo ATLOX 4894. Los inventores desconocían si las propiedades del copolímero de bloques de OE/OP en ATLOX 4894 satisfacían los requisitos del componente (b) de la presente invención.

(**) No se pudieron calcular la CL_{50} y la CL_{90} debido al control despreciable a las tasas ensayadas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición insecticida de concentrado en suspensión que comprende en peso, en base al peso total de la composición:

(a) de 0,3 a 30% de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida;

(b) de 5 a 70% de un componente no iónico de copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20ºC, un valor del balance hidrófilo-lipófilo que varía desde 5 a 18 y un peso molecular medio que varía desde 900 a 20000 daltones; y

(c) de 20 a 95% de agua.,

en donde la composición comprende no más de 5% en peso de compuestos líquidos inmiscibles en agua.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el componente (b) comprende de 20 a 70% en peso de la composición.

3. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la relación entre el componente (b) y el componente (a) es al menos aproximadamente 1:1 en peso.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el valor del balance hidrófilo-lipófilo del componente (b) varía de 8 a 15.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el peso molecular medio del componente (b) varía desde 2000 a 8000 daltones.

6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímeros no iónicos de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno seleccionados del grupo que consiste de poloxámeros, poloxámeros inversos, poloxaminas y poloxaminas inversas.

7. La composición de la reivindicación 6, en donde el componente (b) comprende uno o más copolímero no iónicos de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno seleccionados de poloxámeros.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende de 0,1% a 15% en peso de uno o más agentes biológicamente activos diferentes de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-*N*-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1*H*-pirazol-5-carboxamida.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde el uno o más agentes biológicamente activos se seleccionan de abamectina, acetamiprid, acrinatrina, avermectina, azadiractina, azinfós-metilo, bifentrina, buprofezina, cartap, clorfenapir, clorpirifós, clotianidina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, dieldrina, diflubenzurón, dimetoato, dinotefurán, benzoato de emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flubendiamida, flufenoxurón, hexaflumurón, hidrametilnón, imidacloprid, indoxacarb, lufenurón, metaflumizona, metomilo, metoxifenozida, milbemicina-oxima, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamilo, pimetrozina, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazón, piriproxifeno, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, tebufenozida, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subespecies *aizawai*, *Bacillus thuringiensis,* subespecie *kurstaki*, virus de la polihedrosis nuclear y una delta endotoxina encapsulada de *Bacillus thuringiensis*.

10. Un método no terapéutico para controlar una plaga de insectos, que comprende diluir la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en agua para formar una composición diluida y poner en contacto la plaga de insectos o su medio ambiente con una cantidad eficaz como insecticida de dicha composición diluida.

11. El método no terapéutico de la reivindicación 10, en donde el follaje de la planta en el medio ambiente de la plaga de insectos se pone en contacto con la cantidad eficaz como insecticida de dicha composición diluida.

12. El método no terapéutico de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde la plaga de insectos es de una familia taxonómica seleccionada de *Aleyrodidae, Aphidadae, Delphacidae* y *Cicadellidae*.