

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 417**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90 (2006.01) **A01N 53/00** (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 47/02 (2006.01)
A01N 47/40 (2006.01)
A01N 51/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2008 E 08721732 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2119361**

54 Título: **Composición de control de plagas**

30 Prioridad:

08.03.2007 JP 2007058540

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

04.02.2014

73 Titular/es:

**MEIJI SEIKA PHARMA CO., LTD. (100.0%)
4-16, Kyobashi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo-To, JP**

72 Inventor/es:

**HORIKOSHI, RYO;
OYAMA, KAZUHIKO y
YABUZAKI, MITSUYUKI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 441 417 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

Composición de control de plagas

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a una composición de control de plagas que comprende un derivado de piriropeno o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y otro agente de control de plagas y que es agrícola y hortícolamente útil.

Técnica anterior

- 10 Applied and Environmental Microbiology (1995), 61(12), 4429-35 y el documento WO 2004/060065 describen la actividad insecticida del piriropeno A, y el documento WO 2006/129714 describe derivados del piriropeno A y la actividad insecticida de los derivados del piriropeno A. The Pesticide Manual, la 13ª edición, publicada por The British Crop Protection Council y el SHIBUYA INDEX, la 10ª edición, 2005, publicado por el SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP describen muchos agentes de control de plagas que se han desarrollado y usado hasta la fecha. Hasta ahora, sin embargo, no existen documentos que describan el efecto de una mezcla del derivado de piriropeno con otro(s) agente(s) de control de plagas.

Por otro lado, desde el punto de vista de la preocupación por el medio ambiente y la influencia sobre los organismos que no son objetivos, se desea un control a una dosis baja.

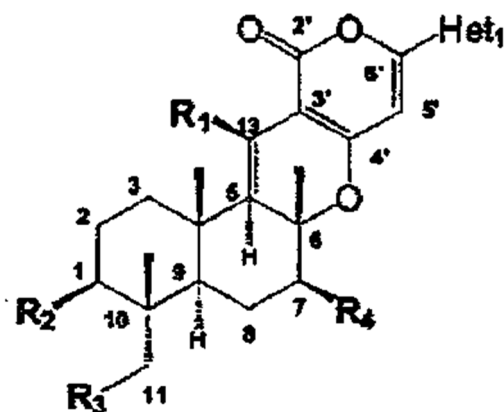
Sumario de la invención

- 20 Los presentes inventores han descubierto ahora una composición que comprende un derivado de piriropeno o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y otro agente de control de plagas y que posee un excelente efecto de control, y el uso de la composición. La presente invención se ha realizado con base en este hallazgo.

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición que comprenda un derivado de piriropeno o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y otro agente de control de plagas y que posea un excelente efecto de control, y el uso de la composición.

- 25 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de control de plagas que comprende al menos un derivado de piriropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas como ingredientes activos:

Fórmula química I



(I)

- 30 en la que,

Het₁ representa 3-piridilo,

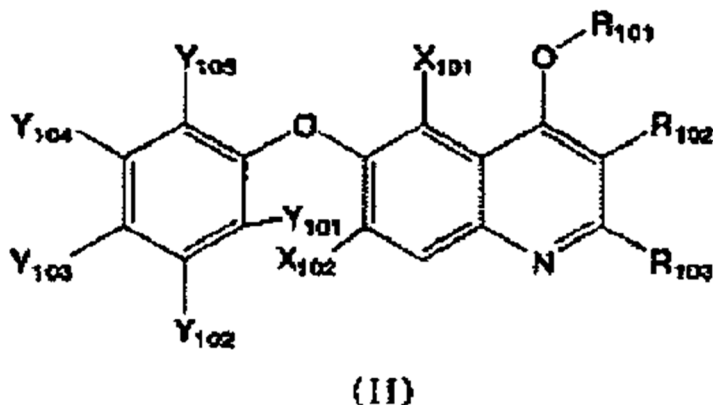
R₁ representa hidroxilo,

R₂ y R₃ representan cada uno ciclopropilcarboniloxi y

R₄ representa hidroxilo y

en la que el otro agente de control de plagas es un insecticida y se selecciona del grupo que consiste en flonicamid, acetamiprid, fipronilo, imidacloprid y compuestos de fórmula (II):

Fórmula química II



- 5 en la que R₁₀₁ representa metoxicarbonilo, R₁₀₂ representa metilo, R₁₀₃ representa etilo, X₁₀₁, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representan cada uno un átomo de hidrógeno, X₁₀₂ representa metilo e Y₁₀₁, Y₁₀₂ e Y₁₀₃ representan H, H y OCF₃, respectivamente, o H, H y OCF₂CHF₂, respectivamente.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para proteger plantas útiles frente a plagas, que comprende tratar una plaga objetivo, una planta útil objetivo o una semilla, un suelo o un contenedor para cultivo de la planta útil objetivo con la composición de control de plagas.

También se proporciona el uso de la composición de control de plagas anterior para la protección de plantas útiles frente a plagas.

Descripción detallada de la invención

El término "halógeno", tal como se usa en el presente documento, significa flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente flúor, cloro o bromo.

Los términos "alquilo", "alquenilo" y "alquinilo", tal como se usan en el presente documento como un grupo o parte de un grupo significan, alquilo, alquenilo y alquinilo, respectivamente, que el grupo es de cadena lineal, cadena ramificada o de tipo cíclico o un tipo de una combinación de las mismas a menos que se especifique lo contrario. Además, por ejemplo, "C₁₋₆" en "alquilo C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, significa que el número de átomos de carbono del grupo alquilo es de 1 a 6. Además, en el caso de un alquilo cíclico, el número de átomos de carbono es de al menos tres.

El término "anillo heterocíclico", tal como se usa en el presente documento, significa un anillo heterocíclico que contiene uno o más, preferentemente de uno a cuatro, heteroátomos, que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados del grupo que consiste en átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre. Además, la expresión alquilo "opcionalmente sustituido", tal como se usa en el presente documento, significa que uno o más átomos de hidrógeno del grupo alquilo pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes. Para un experto en la técnica resultará evidente que se puede determinar el número máximo de sustituyentes en función del número de átomos de hidrógeno sustituibles del grupo alquilo. Esto es cierto para grupos funcionales distintos del grupo alquilo.

El grupo cíclico oxicarbonilalquilo C₃₋₆ está opcionalmente sustituido y los sustituyentes incluyen átomos de halógeno, ciano, cicloalquilo C₃₋₆, fenilo, trifluorometiloxi, trifluorometiltio, piridilo o piridiltio. Son más preferentes los átomos de halógeno, el cicloalquilo C₃₋₆ y el piridilo.

El fenilo del "benzoiloxi" representado por R₄ está opcionalmente sustituido y los sustituyentes incluyen átomos de halógeno; oxialquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; carbonilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; oxicarbonilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; aminocarbonilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; oxicarbonilaminoalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; carbonilaminoalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; oxisulfonilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; tioalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; sufinilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; sulfonilalquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; ciano; nitro; formilo; azida; guanidilo; grupo -C(=NH)-NH₂; o grupo -CH=N-O-CH₃. Son preferentes los átomos de halógeno, alquilo C₁₋₆ halogenado, ciano y nitro.

“Oxicarboniloxialquilo C₁₋₆” representado por R₄ está opcionalmente sustituido y los sustituyentes incluyen átomos de halógeno, ciano, fenilo, trifluorometiloxi o trifluorometilitio.

5 En la presente invención, en los compuestos de fórmula (I), Het₁ representa 3-piridilo, R₁ representa hidroxilo y R₂ y R₃ representan oxicarbonilalquilo cíclico C₃₋₆ opcionalmente sustituido, R₄ representa un átomo de hidrógeno, hidroxilo, oxicarbonilalquilo cíclico C₃₋₆ opcionalmente sustituido, benzoiloxi opcionalmente sustituido u oxo en ausencia de un átomo de hidrógeno en la posición 7.

En un modo de realización preferente de la presente invención, en los compuestos de fórmula (I), Het₁ representa 3-piridilo, R₁ representa hidroxilo, R₂ y R₃ representan ciclopropilcarboniloxi y R₄ representa preferentemente hidroxilo.

10 Las sales agrícola y hortícolamente aceptables en los compuestos de fórmula (1) incluyen, por ejemplo, sales de adición de ácido tales como clorhidratos, nitratos, sulfatos, fosfatos o acetatos.

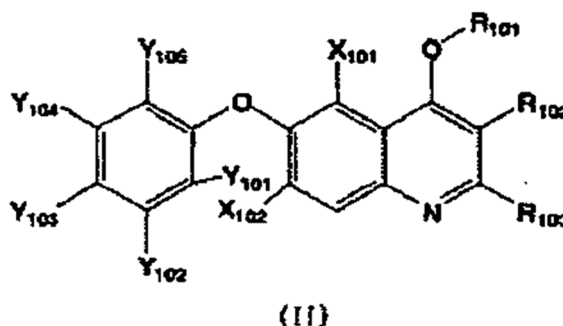
El derivado de piriropeno se puede producir como se describe en la patente japonesa n.º 2993767 (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 360895/1992) y en el documento WO 2006/129714.

Tabla 14

Compuesto n.º:	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
261	OH	OCO-c-C ₃ -H ₅	OCO-c-C ₃ -H ₅	OH	3-piridilo

15 El otro agente de control de plagas de la presente invención es un insecticida seleccionado del grupo que consiste en flonicamid, acetamiprid, fipronilo, imidacloprid y compuestos de los compuestos n.º A120 y A190, incluidos en los compuestos de fórmula (II)

Fórmula química 2



20 en la que R₁₀₁ representa metoxicarbonilo, R₁₀₂ representa metilo, R₁₀₃ representa etilo, X₁₀₁, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representan un átomo de hidrógeno, X₁₀₂ representa metilo e Y₁₀₁, Y₁₀₂ e Y₁₀₃ representan un grupo mostrado en la tabla 15 a continuación:

Tabla 15

Compuesto N.º:	Y ₁₀₁	Y ₁₀₂	Y ₁₀₃
A120	H	H	OCF ₃
A190	H	H	OCF ₂ CHF ₂

25 En otro modo de realización preferente de la presente invención, la composición de control de plagas comprende, como ingredientes activos, un derivado de piriropeno de fórmula (I), en la que Het₁ representa 3-piridilo, R₁ representa hidroxilo, R₂ y R₃ representan ciclopropilcarboniloxi, R₄ representa hidroxilo, o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y un insecticida como otro agente de control de plagas, siendo el insecticida un compuesto seleccionado del grupo que consiste en flonicamid, acetamiprid, fipronilo, imidacloprid, y compuestos de
 30 fórmula (II), en la que R₁₀₁ representa metoxicarbonilo, R₁₀₂ representa metilo, R₁₀₃ representa etilo, X₁₀₁, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representan un átomo de hidrógeno, X₁₀₂ representa metilo e Y₁₀₁, Y₁₀₂ e Y₁₀₃ representan un grupo mostrado en la tabla 16 a continuación:

Tabla 16

Compuesto N.º:	Y ₁₀₁	Y ₁₀₂	Y ₁₀₃
A120	H	H	OCF ₃
A190	H	H	OCF ₂ CHF ₂

- De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de control de plagas que, además de los ingredientes anteriores, comprende un vehículo adecuado agrícola y hortícolamente aceptable. La composición de control de plagas se puede formular en cualquier forma de dosificación adecuada, por ejemplo, concentrados emulsionables, formulaciones líquidas, suspensiones, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, suspensiones concentradas, polvos, polvos DL, gránulos, microgránulos finos, comprimidos, aceites, aerosoles, agente fumígenos o microcápsulas. Estas formas de dosificación se pueden producir como se describe, por ejemplo, en "Noyaku Seizai Gaido (Guía para la Formulación de Plaguicidas)" editada por "Seyoho Kenkyukai (Comité Especial sobre Formulación y Aplicación Agrícola)", Japan Plant Protection Association, 1997.
- Los vehículos que se pueden usar en el presente documento incluyen vehículos sólidos, vehículos líquidos, vehículos gaseosos, tensioactivos, dispersantes y otros adyuvantes para formulaciones.
- Los vehículos sólidos incluyen, por ejemplo, talco, bentonita, arcilla, caolín, tierra de diatomeas, vermiculita, carbón blanco y carbonato de calcio.
- Los vehículos líquidos incluyen, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol, n-hexanol y etilenglicol; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona; hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano, querosina y queroseno; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y metilnaftaleno; éteres, tales como éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano; ésteres, tales como acetato de etilo; nitrilos, tales como acetonitrilo e isobutironitrilo; amidas de ácido, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida; aceites vegetales, tales como aceite de soja y aceite de semilla de algodón; dimetilsulfóxido; y agua.
- Los vehículos gaseosos incluyen, por ejemplo, GPL, aire, nitrógeno, dióxido de carbono y éter dimetílico.
- Los tensioactivos o dispersantes que se pueden usar, por ejemplo, para emulsionar, dispersar o esparcir, incluyen, por ejemplo, ésteres alquilsulfúricos, sales de ácido alquil(aril)sulfónico, éteres de alquil(arilo), éteres de polioxialquilenos, ésteres de alcoholes polihídricos y sales de ácido ligninosulfónico.
- Los adyuvantes que se pueden usar para mejorar las propiedades de las formulaciones incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, goma arábiga, polietilenglicol y estearato de calcio.
- Los vehículos, tensioactivos, dispersantes y adyuvantes anteriores se pueden usar solos o en combinación, de acuerdo con las necesidades.
- El contenido total en ingredientes activos de la composición de acuerdo con la presente invención es del 0,1 al 99,9 % en peso, preferentemente del 0,2 al 80 % en peso. La proporción de mezcla entre el derivado de piripiropeno de fórmula (I) y el/los otro(s) agente(s) de control de plagas puede variar en un amplio intervalo. En general, la composición de acuerdo con la presente invención contiene del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno.
- En un modo de realización preferente, las composiciones de control de plagas, que comprenden además vehículos agrícola y hortícolamente aceptables, incluyen:
- (1) una composición en forma de polvo humectable que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,6 al 30 % en peso de un agente humectante y un dispersante, y del 20 al 95 % en peso de un diluyente,
 - (2) una composición en forma de gránulos dispersables en agua que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,6 al 30 % en peso de un agente humectante, un dispersante y un aglutinante, y del 20 al 95 % en peso de un diluyente,
 - (3) una composición en forma de suspensión concentrada que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 5 al 40 % en peso de dispersante, un agente espesante, un agente anticongelante, un antiséptico y un agente antiespumante, y del 20 al 94 % en peso de agua,
 - (4) una composición en un concentrado emulsionable que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 1 al 30 % en peso de un emulsionante y un estabilizante de emulsiones, y del 20 al 97 % en peso de un disolvente orgánico,

(5) una composición en forma de polvo que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas y del 70 al 99,8 % en peso de un diluyente,

5 (6) una composición en forma de polvo DL que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas y del 70 al 99,8 % en peso de un diluyente,

(7) una composición en forma de microgránulos finos que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,2 al 10 % en peso de un disolvente o un aglutinante y del 70 al 99,6 % en peso de un diluyente,

10 (8) una composición en forma de gránulos que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,5 al 30 % en peso de un auxiliar de granulación (tensioactivo) y un aglutinante, y del 20 al 98 % en peso de un diluyente, y

15 (9) una composición en forma de microcápsulas que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripiropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso de un insecticida como el otro agente de control de plagas, del 1 al 50 % en peso de un agente de recubrimiento, un emulsionante, un dispersante y un antiséptico, y del 20 al 98 % en peso de agua. Entre ellas, son preferentes las composiciones (1), (2), (3), (4), (7) o (8) y son más preferentes las composiciones (2), (3), (4) o (8).

20 En la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención, se puede adoptar un método en el que se preparan una primera composición que contiene, como ingrediente activo, sólo un primer ingrediente activo de la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención, es decir, al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo, y una segunda composición que contiene, como ingrediente activo, sólo un segundo ingrediente activo de la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención, es decir, al menos otro agente de control de plagas, y, en uso, estas dos composiciones se mezclan *in situ*.

25 En otro modo de realización preferente de la presente invención, en la combinación, se proporciona el al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo como una primera composición que contiene el al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo como ingrediente activo, y se proporciona al menos otro agente de control de plagas como segunda composición que contiene el al menos otro agente de control de plagas como ingrediente activo. En este caso, como con la composición de control de plagas anterior, las composiciones primera y segunda pueden estar en cualquier forma de dosificación deseada al usar un vehículo o adyuvante adecuado. La combinación también se puede proporcionar en una forma del tipo de un conjunto de fármacos.

30 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de protección de plantas útiles frente a plagas que comprende aplicar al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas simultáneamente o por separado en una zona que se quiere tratar.

35 En este método, aplicar "simultáneamente" abarca un caso donde al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas se mezclan antes de su aplicación a una zona que se quiere tratar y se aplica la mezcla a la zona objetivo. Por otro lado, aplicar "por separado" abarca un caso donde, sin mezclado previo de al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas, se aplica al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo antes de la aplicación de al menos otro agente de control de plagas, y un caso donde, sin mezclado previo de al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas, se aplica al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo después de la aplicación de al menos otro agente de control de plagas.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para proteger plantas útiles frente a plagas, que comprende aplicar

50 (1) una primera composición que comprende al menos un derivado de piripiropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo como ingrediente activo y

(2) una segunda composición que comprende al menos otro agente de control de plagas como ingrediente activo a una zona que se quiere tratar.

55 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para proteger plantas útiles frente a plagas, que comprende tratar una plaga objetivo, una planta útil objetivo, o una semilla, un suelo o un contenedor para cultivo de la planta útil objetivo con la composición de control de plagas o la combinación de acuerdo con la presente invención como tal o tras diluirla.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de la composición de control de plagas o la combinación de acuerdo con la presente invención para la protección de plantas útiles frente a plagas.

5 Los métodos para tratar la plaga objetivo, la planta útil objetivo, o la semilla, el suelo o el contenedor para cultivo de la planta útil con la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, tratamientos de esparcimiento, tratamiento del suelo, tratamiento de la superficie y fumigación. Los tratamientos de esparcimiento incluyen, por ejemplo, esparcimiento, pulverización, nebulización, atomización, granulación, aplicación y aplicación al agua de superficie. Los tratamientos del suelo incluyen, por ejemplo, empapar suelos y mezclar suelos. Los tratamientos de superficie incluyen, por ejemplo, recubrir, revestir y cubrir. Los tratamientos de fumigación incluyen, por ejemplo, cubrir el suelo con una película de polietileno después de inyectar el suelo. En consecuencia, el uso de la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención incluye la aplicación de la composición de control de plagas de acuerdo con la presente invención por fumigación en un espacio cerrado.

15 Las plagas de especies de insectos contra las que la composición de acuerdo con la presente invención presenta un efecto de control incluyen: plagas de insectos lepidópteros, por ejemplo, *Spodoptera litura*, *Mamestra brassicae*, *Pseudaletia separata*, oruga verde, *Plutella xylostella*, *Spodoptera exigua*, *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis medinalis*, Tortricidae, Carposinidae, Lyonetiidae, Lymantriidae, plagas de insectos pertenecientes al género *Agrotis* spp., plagas de insectos pertenecientes al género *Helicoverpa* spp. y plagas de insectos pertenecientes al género *Heliothis* spp.; plagas de insectos hemípteros, por ejemplo, áfidos, adélgidos o filoxéridos tales como *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Aphis maidis* (áfido de la hoja del maíz), *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Aphis craccivora*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum avenae*, *Methopolophium dirhodum*, *Rhopalosiphum padi*, *Schizaphis graminum*, *Brevicoryne brassicae*, *Lipaphis erysimi*, *Aphis citricola*, áfido rojo de la manzana, *Eriosoma lanigerum*, *Toxoptera aurantii* y *Toxoptera citricidus*, deltocefálicos tales como *Nephotettix cincticeps*, delfálicos tales como *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens* *Sogatella furcifera*, pentatómidos tales como *Eysarcoris ventralis*, *Nezara viridula* y *Trigonotylus ruficornis*, aleiródidos tales como *Bemisia tabaci* Genn., *Bemisia tabaci* y *Trialeurodes vaporariorum*, y diaspídidos, margaródidos, ortécidos, aclerdios, dactilópodos, kérridos, pseudocóccidos, cóccidos, ericóccidos, asterolecánidos, beesónidos, lecanodiaspídidos o cerocóccidos, tales como *Pseudococcus comstocki* y *Planococcus citri* Risso; plagas de insectos coleópteros, por ejemplo, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Callosobruchus chinenensis*, *Tenebrio molitor*, *Diabrotica virgifera virgifera*, *Diabrotica undecimpunctata howardi*, *Anomala cuprea*, *Anomala rufocuprea*, *Phyllotreta striolata*, *Aulacophora femoralis*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, Bostrychidae y Cerambycidae; ácaros, por ejemplo, *Tetranychus urticae*, *Tetranychus kanzawai* y *Panonychus citri*; plagas de insectos himenópteros, por ejemplo, Tenthredinidae; plagas de insectos ortópteros, por ejemplo, acrídidos; plagas de insectos dípteros, por ejemplo, múscidos y agromícidos; plagas de insectos tisanópteros, por ejemplo, *Thrips palmi* y *Frankliniella occidentalis*; nematodos parásitos vegetales, por ejemplo, *Meloidogyne hapla*, *Pratylenchus*, *Aphelenchoides besseyi* y *Bursaphelenchus xylophilus*; y zooparásitos, por ejemplo, afanípteros, anopluros, ácaros tales como *Boophilus* spp., *Haemaphysalis longicornis*, *Rhipicephalus sanguineus* y *Sarcoptes* spp. Son preferentes las plagas de insectos hemípteros y las plagas de insectos lepidópteros.

25 Las plagas de insectos hemípteros preferentes se seleccionan de entre áfidos, adélgidos y filoxéridos, de forma particularmente preferente, áfidos; diaspídidos, margaródidos, ortécidos, aclerdios, dactilópodos, kérridos, pseudocóccidos, cóccidos, ericóccidos, asterolecánidos, beesónidos, lecanodiaspídidos y cerocóccidos; o aleiródidos. Son más preferentes *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Aphis maidis* (áfido de la hoja del maíz), *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum soiani*, *Aphis craccivora*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum avenae*, *Metopolophium dirhodum*, *Rhopalosiphum padi*, *Schizaphis graminum*, *Brevicoryne brassicae*, *Lipaphis erysimi*, *Aphis citricola*, *Rosy apple aphid*, *Eriosoma lanigerum*, *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricidus*, *Pseudococcus comstocki* o *Trialeurodes vaporariorum* (mosca blanca de invernadero).

Ejemplos

45 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. En los ejemplos, el compuesto 261 se sintetizó como se describe en el documento WO 2006/129714 y los compuestos A120 y A190 se sintetizaron como se describe en el documento WO 2006/013896.

Ejemplos de preparación

Ejemplo de preparación 1 [polvo humectable]

Derivado de piriropeno (compuesto 261)	10 % en peso
Imidacloprid	20 % en peso
Arcilla	50 % en peso
Carbón blanco	2 % en peso
Tierra de diatomeas	13 % en peso
Ligninosulfonato de calcio	4 % en peso
Lauril sulfato de sodio	1 % en peso

50

Los ingredientes anteriores se mezclaron íntimamente y se molió la mezcla para preparar polvo humectable.

Ejemplo de preparación 2 [gránulos dispersable en agua] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piriropeno (compuesto 237)	10 % en peso
Imidacloprid	20 % en peso
Arcilla	60 % en peso
Dextrina	5 % en peso
Copolímero de ácido alquilmaleico	4 % en peso
Lauril sulfato de sodio	1 % en peso

- 5 Los ingredientes anteriores se molieron de forma homogénea y se mezclaron íntimamente. Se añadió agua a la mezcla, seguido de amasado exhaustivo. Posteriormente, se granuló el producto amasado y se secó para preparar un granulado dispersable en agua.

Ejemplo de preparación 3 [suspensión concentrada]

Derivado de piriropeno (compuesto 261)	5 % en peso
Flonicamid	20 % en peso
POE sulfato de éter poliestirilfenílico	5 % en peso
Propilenglicol	6 % en peso
Bentonita	1 % en peso
Solución acuosa de goma xantana al 1 % PRONAL EX-300	3 % en peso
(Toho Chemical Industry Co., Ltd.) ADDAC 827	0,05 % en peso
(K.I. Chemical Industry Co., Ltd.)	0,02 % en peso
Agua	Hasta el 100 % en peso

- 10 Se premezclaron todos los ingredientes anteriores excepto la solución acuosa de goma xantana al 1 % y una cantidad adecuada de agua y la mezcla de molió después con un molino de molienda húmeda. Posteriormente, se añadieron al producto molido la solución acuosa de goma xantana al 1 % y el agua restante para preparar una suspensión concentrada al 100 % en peso.

Ejemplo de preparación 4 [concentrado emulsionable] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piriropeno (compuesto 237)	2 % en peso
Acetamiprid	13 % en peso
N,N-dimetilformamida	20 % en peso
Solvesso 150 (Exxon Mobil Corporation)	55 % en peso
Éster de polioxietilentalquiarilo	10 % en peso

- 15 Los ingredientes anteriores se mezclaron íntimamente y se disolvieron para preparar un concentrado emulsionable.

Ejemplo de preparación 5 [polvo] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piriropeno (compuesto 277)	0,5 % en peso
Acetamiprid	1,5 % en peso
Arcilla	60 % en peso
Talco	37 % en peso
Estearato de calcio	1 % en peso

Los ingredientes anteriores se mezclaron íntimamente para preparar polvo.

Ejemplo de preparación 6 [polvo DL] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piriropeno (compuesto 277)	1 % en peso
Fipronilo	1 % en peso
Arcilla DL	94,5 % en peso
Carbón blanco	2 % en peso
Estearato de calcio	1 % en peso

Vaselina líquida ligera 0,5 % en peso

Los ingredientes anteriores se mezclaron íntimamente para preparar polvo DL.

Ejemplo de preparación 7 [microgránulos finos]

Derivado de piripiropeno (compuesto 261)	1 % en peso
Flonicamid	1 % en peso
Vehículo	94 % en peso
Carbón blanco	2 % en peso
Hisol SAS-296	2 % en peso

5 Los ingredientes anteriores se mezclaron íntimamente para preparar microgránulos finos.

Ejemplo de preparación 8 [gránulos] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piripiropeno (compuesto 278)	2 % en peso
Flonicamid	3 % en peso
Bentonita	40 % en peso
Talco	10 % en peso
Arcilla	43 % en peso
Ligninosulfonato de calcio	2 % en peso

10 Los ingredientes anteriores se molieron de forma homogénea y se mezclaron íntimamente. Se añadió agua a la mezcla, seguido de amasado exhaustivo. Posteriormente, se granuló el producto amasado y se secó para preparar gránulos.

Ejemplo de preparación 9 [microcápsulas] (no incluido en la presente invención)

Derivado de piripiropeno (compuesto 237)	2 % en peso
Imidacloprid	3 % en peso
Resina de uretano	25 % en peso
Dispersante emulsionante	5 % en peso
Antiséptico	0,2 % en peso
Agua	64,8 % en peso

15 Los ingredientes anteriores se polimerizaron por polimerización interfacial para formar una resina de uretano sobre la superficie de partículas de derivado de piripiropeno y partículas de imidacloprid y, de este modo, preparar microcápsulas.

Ejemplos de prueba

Ejemplo de prueba 1: efecto plaguicida contra Aphis gossypii (parte 1)

20 Se cortó un disco de hoja con un diámetro de 2,0 cmφ de un pepino cultivado en una maceta y se dispuso en un recipiente de 5,0 cm. Sobre el disco de hoja de pepino se esparcieron soluciones de prueba mezcladas, preparadas por dilución de la composición de la presente invención con una solución acuosa de acetona al 50 % (con adición de Tween 20 al 0,05 %) a concentraciones predeterminadas especificadas en la tabla 18, soluciones de un único ingrediente activo de prueba en las que sólo se había disuelto el compuesto 261 sin mezclar otros insecticidas, o soluciones de un único ingrediente activo de prueba en las que sólo se habían disuelto otros insecticidas sin mezclar ningún derivado de piripiropeno. Después, se secó el disco de hoja al aire. Se liberaron en el recipiente diez larvas de Aphis gossypii en el primer estadio de desarrollo. A continuación, se tapó el recipiente y se dejó reposar en una cámara higrostática (periodo de luz 16 h - periodo de oscuridad 8 h) (25 °C). Tres días después del inicio del reposo en el recipiente, se observaron las larvas para determinar su supervivencia o muerte y se calculó la tasa de mortalidad de las larvas con la siguiente ecuación. Los resultados se muestran en la tabla 18.

30 $Tasa\ de\ mortalidad\ (\%) = \frac{\text{número de larvas muertas}}{\text{número de larvas supervivientes} + \text{número de larvas muertas}} \times 100$

Además, se calcularon valores teóricos, que no presentan un efecto sinérgico, con la siguiente fórmula de Colby y los resultados se muestran en la tabla 19.

Fórmula de Colby: Valor teórico (%) = 100 - (A x B)/100

en la que A: 100 - (tasa de mortalidad al realizar el tratamiento sólo con el compuesto 261); y

B: 100 - (tasa de mortalidad al realizar el tratamiento sólo con cada uno de flonicamid, acetamiprid, fipronilo, imidacloprid)

5 **Método para determinar el efecto sinérgico**

Cuando el efecto plaguicida (tabla 18) de la composición de la presente invención en forma de mezcla contra *Aphis gossypii* superaba el valor teórico calculado por la fórmula de Colby mostrada en la tabla 19, se determinó que la mezcla tenía un efecto sinérgico.

10 Todas las mezclas probadas tenían la tasa de mortalidad por encima de los valores teóricos, lo que demuestra que tenían un efecto sinérgico.

Tabla 18: Tasa de mortalidad de *Aphis gossypii* por un único ingrediente activo o mezcla (%)

Compuesto 261		0 ppm		0,01 ppm	
		Otros insecticidas		-	
	-	0	30		
Flonicamid	0,078 ppm	10	60		
Acetamiprid	0,078 ppm	58	100		
Fipronilo	0,078 ppm	0	63		
Imidacloprid	0,078 ppm	20	95		

Tabla 19: Valor teórico calculado por la fórmula de Colby

Compuesto 261		0 ppm		0,01 ppm	
		Otros insecticidas		-	
	-	0	30		
Flonicamid	0,078 ppm	10	37		
Acetamiprid	0,078 ppm	58	71		
Fipronilo	0,078 ppm	0	30		
Imidacloprid	0,078 ppm	20	44		

15 **Ejemplo de prueba 3: efecto plaguicida contra *Plutella xylostella***

Se cortó un disco de hoja con un diámetro de 5,0 cmφ de una col cultivada en una maceta y se dispuso en un recipiente de plástico. Sobre el disco de hoja de col se esparcieron soluciones de prueba mezcladas, preparadas por dilución de la composición de la presente invención con una solución acuosa de acetona al 50 % (con adición de Tween 20 al 0,05 %) a concentraciones predeterminadas especificadas en la tabla 22, soluciones de un único ingrediente activo de prueba en las que sólo se había disuelto el compuesto 261 sin mezclar otros insecticidas, o soluciones de un único ingrediente activo de prueba en las que sólo se habían disuelto otros insecticidas sin mezclar ningún derivado de piripropeno. Después, se secó el disco de hoja al aire. Se liberaron en el recipiente cinco larvas de *Plutella xylostella* en el segundo estadio de desarrollo. A continuación, se tapó el recipiente y se dejó reposar en una cámara higrostática (periodo de luz 16 h - periodo de oscuridad 8 h) (25 °C). Tres días después del inicio del reposo en el recipiente, se observaron las larvas para determinar su supervivencia o muerte y se calculó la tasa de mortalidad de las larvas con la siguiente ecuación. Los resultados se muestran en la tabla 22.

Tasa de mortalidad (%) = {número de larvas muertas/(número de larvas supervivientes + número de larvas muertas)} x 100

Las tasas de mortalidad se muestran a continuación.

30 Además, se calcularon valores teóricos, que no presentan un efecto sinérgico, con la siguiente fórmula de Colby y los resultados se muestran en la tabla 23.

Fórmula de Colby: Valor teórico (%) = 100 - (A x B)/100

en la que A: 100 - (tasa de mortalidad al realizar el tratamiento sólo con el compuesto 261); y

B: 100 - (tasa de mortalidad al realizar el tratamiento sólo con cada compuesto, es decir, A120, A190 o clorfenapir)

Método para determinar el efecto sinérgico

5 Cuando el efecto plaguicida (tabla 22) de la composición de la presente invención en forma de mezcla contra *Plutella xylostella* superaba el valor teórico calculado por la fórmula de Colby mostrada en la tabla 23, se determinó que la mezcla tenía un efecto sinérgico.

Todas las mezclas probadas tenían la tasa de mortalidad por encima de los valores teóricos, lo que demuestra que tenían un efecto sinérgico.

Tabla 22: Efecto plaguicida contra *Plutella xylostella*, tasa de mortalidad (%)

Compuesto 261		0 ppm	10 ppm
Otros insecticidas			
	-	0	0
Compuesto A120 (documento WO2006/013896)	0,156 ppm	10	50
Compuesto A190 (documento WO2006/013896)	0,313 ppm	0	20

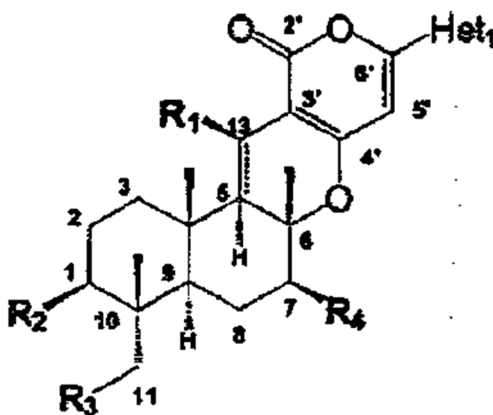
10 Tabla 23: Valor teórico calculado por la fórmula de Colby (%)

Compuesto 261		0 ppm	10 ppm
Otros insecticidas			
	-	0	0
Compuesto A120 (documento WO2006/013896)	0,156 ppm	10	10
Compuesto A190 (documento WO2006/013896)	0,313 ppm	0	0

REIVINDICACIONES

1. Una composición de control de plagas que comprende al menos un derivado de piriropeno de fórmula (I) o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo y al menos otro agente de control de plagas como ingredientes activos:

5 Fórmula química I



(I)

en la que,

Het₁ representa 3-piridilo,

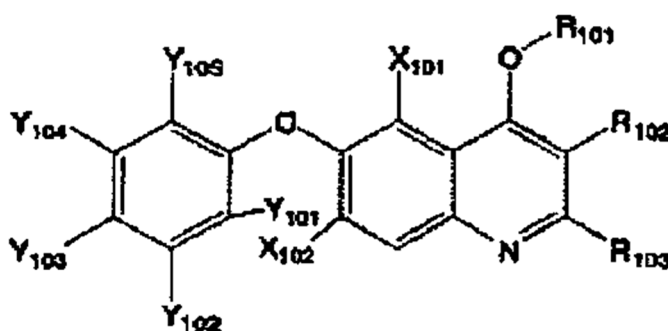
R₁ representa hidroxilo,

10 R₂ y R₃ representan cada uno ciclopropilcarboniloxi y

R₄ representa hidroxilo y

en la que el el otro agente de control de plagas es un insecticida y se selecciona del grupo que consiste en flonicamid, acetamiprid, fipronilo, imidacloprid y compuestos de fórmula (II):

Fórmula química II



(II)

15 en la que R₁₀₁ representa metoxicarbonilo, R₁₀₂ representa metilo, R₁₀₃ representa etilo, X₁₀₁, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representan cada uno un átomo de hidrógeno, X₁₀₂ representa metilo e Y₁₀₁, Y₁₀₂ e Y₁₀₃ representan H, H y OCF₃, respectivamente, o H, H y OCF₂CHF₂, respectivamente.

20 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un vehículo agrícola y hortícolamente aceptable.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un polvo humectable que comprende del 0,1 al 80% en peso del derivado de piriropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80% en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,6 al 30% en peso de un agente humectante y un dispersante, y del 20 al 95% en peso de un diluyente.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un granulado dispersable en agua que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,6 al 30 % en peso de un agente humectante, un dispersante y un aglutinante, y del 20 al 95 % en peso de un diluyente.
- 5 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es una preparación de suspensión concentrada que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 5 al 40 % en peso de un dispersante, un agente espesante, un agente anticongelante, un antiséptico y un agente antiespumante, y del 20 al 94 % en peso de agua.
- 10 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un concentrado emulsionable que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 1 al 30 % en peso de un emulsionante y un estabilizante de emulsiones, y del 20 al 97 % en peso de un disolvente orgánico.
- 15 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un microgranulado fino que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,2 al 10 % en peso de un disolvente o un aglutinante, y del 70 al 99,6 % en peso de un diluyente.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un granulado que comprende del 0,1 al 80 % en peso del derivado de piripropeno de fórmula (I), del 0,1 al 80 % en peso del insecticida como el otro agente de control de plagas, del 0,5 al 30 % en peso de un auxiliar de granulación (un tensioactivo) y un aglutinante, y del 20 al 98 % en peso de un diluyente.
- 20 9. Un método para proteger plantas útiles frente a plagas, que comprende aplicar al menos un derivado de piripropeno de fórmula (I), o una sal agrícola y hortícolamente aceptable del mismo, definida en la reivindicación 1 y al menos otro agente de control de plagas definido en la reivindicación 1 como ingredientes activos simultáneamente o por separado a una zona que se quiere tratar.
- 25 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los ingredientes se aplican simultáneamente a la zona que se quiere tratar.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende tratar una plaga objetivo, una planta útil objetivo, o una semilla, un suelo o un contenedor para cultivo de la planta útil objetivo con una composición de control de plagas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.