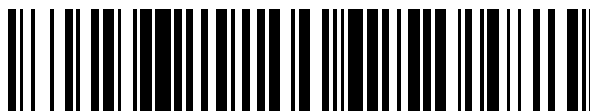


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 594**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 47/02 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2006** **E 06723089 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014** **EP 1850664**

54 Título: **Formulación plaguicida en cápsulas**

30 Prioridad:

24.02.2005 EP 05004006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2014

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH y
SYNGENTA LIMITED (50.0%)

72 Inventor/es:

SHIRLEY, IAN MALCOLM;
WRIGHT, TANYA;
PERRIN, BOB;
MULQUEEN, PATRICK;
WALLER, ANNE y
PIERCE, ANDY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 452 594 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 plaguicida en cápsulas

La presente invención se refiere a un método para mejorar el suministro de un plaguicida a su sitio diana, en el que el plaguicida es al menos activo vía ingestión y es fotolábil, y en composiciones encapsuladas para tal método.

- 5 Existe la necesidad de diferentes vías para controlar el daño de materiales, tales como plantas y materiales de construcción, por las plagas. Muchas de tales plagas tienen condiciones alcalinas en el intestino. Adicionalmente, muchos plaguicidas, incluyendo insecticidas activos vía ingestión, son fotolábiles y sufren pérdida de eficacia con la luz solar. Además, es deseable mejorar la selectividad de dichos insecticidas hacia insectos beneficiosos y minimizar la exposición del operador durante el uso.
- 10 Las tecnologías de cápsulas han existido durante muchos años (véanse, por ejemplo, los documentos GB1513614, CA2133779, WO00/05951, US6485736, y US5846554). Por cápsula se quiere decir una composición en la que una sustancia está embebida en otra sustancia. Las microcápsulas para uso en la presente invención pueden variar de 0,5 a 1000 micrómetros, preferiblemente de 0,5 a 100 micrómetros, y particularmente de forma preferible de 1 a 40 micrómetros.
- 15 También se ha descrito la tecnología de cápsulas accionable por bases para los pesticidas (véase, por ejemplo, el documento WO00/05951).
- Además, en el documento WO96/33611 se ha descrito el uso de un fotoprotector en cápsulas para inhibir la fotodegradación de un insecticida, en el que la cápsula contiene suspensiones en partículas seleccionadas de dióxido de titanio, óxido de cinc y sus mezclas.
- 20 El documento EP-A1-0.890.308 describe composiciones que comprenden agentes plaguicidas en una matriz revestida.
- El documento US-A-4.440.756 describe composiciones plaguicidas piretrinoides estables a la luz que comprenden al menos un vehículo líquido, al menos un agente tensioactivo soluble en dicho vehículo líquido, al menos un estabilizante de material azocolorante seleccionado de un grupo específico, y al menos un éster seleccionado de un grupo específico.
- 25 El documento DE 19503157 A1 describe composiciones plaguicidas que comprenden partículas con un agente activo plaguicida, un polímero sensible al pH no basado en lignina el cual reviste el agente activo plaguicida, y un agente activo que absorbe la luz.
- 30 Por fotoprotector se quiere decir un compuesto o combinación de compuestos que reduce la degradación química de un plaguicida que es inducida por la luz, típicamente entre la longitud de onda de 200 nm a 800 nm. Tal degradación se denomina típicamente fotoinestabilidad o fotodegradación, y se considera que dicho plaguicida es fotolábil, fotoinestable o fotosensible.
- Ahora se ha encontrado que ciertas composiciones que contienen un plaguicida, que es tanto al menos activo vía ingestión como fotolábil, proporcionan un control inesperado de plagas que tienen condiciones alcalinas en el
- 35 intestino.
- El término "ingestión" se entiende que se refiere al consumo por una plaga de un material agronómico o no agronómico (por ejemplo, planta, cebo, material alimentario u otro material fagoestimulante) tratado con un plaguicida. Después, la captación del mencionado plaguicida en dicha plaga se produce principalmente vía el intestino.
- 40 En consecuencia, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para controlar daño de un material por una plaga, que comprende aplicar al material una composición que comprende una cápsula, que comprende:
- (a) emamectina, espinosad o fipronilo, y
- (b) 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, o 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol,
- 45 y cada uno de ellos opcionalmente en combinación con un hidroxianisol butilado; y en el que la barrera polimérica o restos en la barrera polimérica de la cápsula son escindibles mediante una base.
- 50 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición como se define en el primer aspecto.
- En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una cápsula como se define en el primer aspecto.

En una realización de cada aspecto de la invención, la cápsula consiste esencialmente, preferiblemente consiste, en (a) + (b) como se define en el primer aspecto.

Las cápsulas según la presente invención se caracterizan por el encapsulamiento del plaguicida y al menos un fotoprotector en una barrera polimérica escindible mediante una base; se diseñan para romperse o disgregarse de forma relativamente rápida en condiciones básicas para liberar el plaguicida encapsulado en el entorno circundante.

Descripción de las figuras:

Figura 1: Fotoestabilidad de benzoato de emamectina coencapsulado con diferentes fotoprotectores.

Figura 2: Fotoestabilidad de benzoato de emamectina coencapsulado con diferentes fotoprotectores.

La invención se describe con detalle más abajo.

En el caso en el que la cápsula no esté en un entorno básico, funciona como una formulación de liberación controlada de la difusión. Una ventaja particular de la presente invención es que se minimiza la liberación vía difusión, mientras que todavía permite la liberación rápida en condiciones básicas, para dar actividad mínima al contacto mientras mantiene una elevada actividad con la ingestión.

La barrera polimérica encapsulante puede contener cualesquiera restos sensibles a bases, de manera que la barrera polimérica es "accionada" o se inicia la ruptura cuando se somete a condiciones básicas, preferiblemente en una situación en la que el pH resultante es de alrededor de 8 a alrededor de 13, más preferiblemente de alrededor de 8 a alrededor de 11.

En una realización preferida, la barrera polimérica encapsulante es de la química de aminoplásticos, producida mediante un procedimiento de microencapsulamiento que comprende hacer reaccionar un prepolímero de resina amínica con un compuesto que tiene uno o más grupos éster o tioéster que son escindibles en condiciones básicas y dos o más grupos funcionales adicionales capaces de reaccionar con la resina. Preferiblemente, la resina amínica es una resina eterificada.

Preferiblemente, el compuesto que contiene éster o tioéster es un agente de reticulación producido mediante reacción de un alcohol alifático o cicloalifático de C₁-C₂₀ multifuncional que contiene al menos dos, preferiblemente al menos 3, grupos funcionales que son capaces de esterificación, tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetilolpropano, glicerol, mercaptoetanol, 3-mercaptopropano-diol, 1,2,4-butanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, 1,2,3-heptanotriol, sorbitol, o 2,3-dimercapto-1-propanol, con uno o más ácidos alcanóicos de C₂-C₆ 2-(hidroxilo o tiol) sustituidos. Los procedimientos para producir tales compuestos, y su incorporación en cápsulas aminoplásticas, se describen en el documento WO 0005951, que se incorpora aquí como referencia.

Los agentes de reticulación sensibles a bases preferidos se obtienen haciendo reaccionar pentaeritritol con una mezcla de ácidos glicólico y mercaptoacético.

El procedimiento para producir cápsulas de aminoplástico o de urea-formaldehído se describe en las patentes U.S. 4.956.129 y 5.160.529, y generalmente es como sigue:

Se proporciona una disolución orgánica o fase oleosa que comprende el material a encapsular, un prepolímero de resina amínica eterificada, preferiblemente disuelto en el material a encapsular, y en el que se han eterificado de alrededor de 50% a alrededor de 98% de los grupos metilo con un alcohol de C₄-C₁₀, y el agente de reticulación, éste último disuelto preferiblemente en el material a encapsular. Se pueden incluir en la fase orgánica cuando los materiales a encapsular son sólidos disolventes adecuados que tienen poca solubilidad en agua. Después, se crea una emulsión de esta disolución orgánica o fase oleosa en una disolución acuosa de fase continua que comprende agua y un agente tensioactivo, en la que la emulsión comprende gotitas discretas de la fase orgánica dispersas en la fase acuosa, de manera que se forma una interfaz entre las gotitas discretas de la fase orgánica y el material acuoso de fase continua circundante. Seguidamente, se produce la condensación in situ entre la resina y el agente de reticulación, y el curado del polímero resultante en la fase orgánica adyacente a la interfaz entre las fases al calentar simultáneamente la emulsión hasta una temperatura de alrededor de 20°C a alrededor de 100°C y añadiendo a la emulsión un agente acidificante, y opcionalmente un catalizador de transferencia de fases, y manteniendo la emulsión a un pH de entre alrededor de 0 y alrededor de 4 y una temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 60°C durante un período de tiempo suficiente para permitir la terminación sustancial de la condensación in situ del prepolímero de resina y del agente de reticulación para convertir las gotitas líquidas de la fase orgánica en cápsulas que consisten en una barrera polimérica de polímero permeable sólido que encierra al material líquido encapsulado.

Los disolventes preferidos para la presente invención incluyen alquilnaftalenos tales como los vendidos con el nombre comercial de Solvesso, y metoxicinamato de octilo.

En otra realización, la barrera polimérica encapsulante comprende uno o más compuestos politiólicos, en la que dos moles de tiol se acoplan juntos para formar un enlace de disulfuro que es capaz de escindirse en condiciones básicas. En un aspecto particular de esta invención, estos compuestos se incorporan en una pared de cápsula, en el que los materiales de la pared pueden incluir una resina aminoplástica. Además, con respecto a los enlaces de disulfuro, esos enlaces pueden estar presentes ya o se pueden preparar previamente en los materiales de partida usados para formar la pared, o los enlaces se pueden generar durante la formación de la pared. El procedimiento para producir cápsulas que contienen enlaces de disulfuro se describe en la patente U.S. 6.485.736.

En una realización adicional, la barrera polimérica encapsulante contiene un polímero sensible a bases, cuyos ejemplos incluyen, *entre otros*, poli(estireno-co-anhídrido maleico), poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) y poli(anhídrido maleico-alt-1-tetradeceno). Estos polímeros se pueden incorporar en la barrera polimérica encapsulante vía un número de metodologías conocidas por los expertos en la técnica, incluyendo, por ejemplo, coacervación o evaporación del disolvente. Lo anterior son descripciones de la producción de cápsulas en las que los encapsulados están suspendidos en un medio líquido. Como alternativa, la suspensión se puede convertir en un producto seco mediante secado por pulverización u otras técnicas conocidas.

En una realización en la que la barrera polimérica encapsulante es de la química de aminoplásticos con uno o más grupos éster o tioéster que son escindibles en condiciones básicas, el balance entre la liberación controlada vía difusión y liberación rápida provocada por el "accionamiento" o ruptura cuando se somete a condiciones básicas se puede controlar mediante la selección juiciosa de agentes de reticulación que se pueden usar en combinación con los compuestos que son escindibles en condiciones básicas. Se sabe que los derivados de pentaeritritol, tales como tetraquis(mercaptopropionato) de pentaeritritol (vendido con la marca Mercaptate Q-43 Ester) son útiles como agentes modificadores de la pared para cápsulas de urea-formaldehído, como se describe, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.956.129, 5.160.529 y 5.332.584. Haciéndolos reaccionar con grupos éter o metilol en el prepolímero, estos derivados aumentan el grado de reticulación, fortaleciendo la pared en este momento y disminuyendo su permeabilidad. Los agentes de reticulación sensibles a bases tienen enlaces relativamente débiles en los grupos éster y/o tioéster (-XCO-; en el que X = O o S) que están en alfa con respecto a átomos de oxígeno o de azufre extractores de electrones, que provocan que los enlaces débiles sean susceptibles a hidrólisis en presencia de base.

En este aspecto en el que se minimiza la liberación vía difusión, a fin de proteger insectos beneficiosos por ejemplo, la relación de agentes de reticulación de fortalecimiento de la pared:agentes de reticulación sensible a bases se escoge para minimizar la difusión a la vez que todavía se mantiene la liberación rápida cuando se somete a condiciones básicas. La relación del agente de reticulación de fortalecimiento de la pared:agente de reticulación sensible a bases se puede escoger entre alrededor de 50:1 y 1:10, preferiblemente entre 20:1 y 1:3, incluso más preferiblemente entre 10:1 y 1:1. La concentración total de los agentes de reticulación puede estar entre alrededor de 0,4 y 7,5, preferiblemente entre 1 y 4 por ciento en peso de la fase orgánica.

Los agentes de reticulación de fortalecimiento de la pared preferidos usados en combinación con los agentes de reticulación sensibles a bases son tetraquis(mercaptopropionato) de pentaeritritol y tetraquis(mercaptoacetato) de pentaeritritol.

La cantidad de prepolímero de resina amínica en la fase orgánica no es crítica para la práctica de esta invención. Sin embargo, es muy conveniente usar una fase orgánica de una concentración de prepolímero de alrededor de 1% a alrededor de 70% en una base en peso, preferiblemente de alrededor de 4% a alrededor de 50%, particularmente de forma preferible de alrededor de 5% a alrededor de 20%.

Los prepolímeros útiles en la presente invención son aquellos conocidos de las patentes U.S. 4.956.129 y 5.160.529; a saber, prepolímeros de resinas amínicas parcialmente eterificados con una solubilidad elevada en la fase orgánica y una baja solubilidad en agua. En la forma no eterificada, el prepolímero contiene un gran número de grupos metilol en su estructura molecular. Los prepolímeros eterificados tienen los átomos de hidrógeno del hidroxilo sustituidos por grupos alquilo, y se obtienen mediante condensación de un compuesto que contiene grupos amino con formaldehído y un alcohol. Los prepolímeros son solubles en la fase orgánica cuando los grupos alquilo tienen cuatro o más átomos de carbono y en los que se han sustituido más de alrededor del 50% de los átomos de hidrógeno del hidroxilo en la molécula de prepolímero. Aquellos útiles en el procedimiento anterior son aquellos en los que se han sustituido de alrededor de 50% a alrededor de 98% de los átomos de hidrógeno del hidroxilo por grupos alquilo, ya que son necesarios algunos grupos hidroxilo para la condensación/polimerización que se produce en la etapa de formación de la pared. Preferiblemente, de alrededor de 70% a alrededor de 90% de los grupos metilol se han eterificado con preferiblemente un alcohol de C₄-C₆. El alcohol puede ser de cadena lineal o ramificada.

La resina amínica puede ser uno de cuatro tipos generales: urea-formaldehído, melamina-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído y glucoluril-formaldehído. Los dos primeros mencionados son preferidos, siendo los más preferidos los prepolímeros de urea-formaldehído. Los prepolímeros utilizados pueden ser prepolímeros de resinas amínicas eterificados comercialmente disponibles. Algunos prepolímeros eterificados comercialmente disponibles son aquellos vendidos por Cytec con las marcas Beetle® y Cymel®, la línea Beckamine® vendida por Reichhold Chemicals, y la línea Resimen® vendida por Solutia.

Los prepolímeros particularmente preferidos son Beetle-80 y Beetle-105010.

Los ejemplos anteriores sirvieron para ilustrar el alcance de la invención. Sería obvio para aquellos que practican la técnica que sería adecuado cualquier condensado amino-formaldehídico que satisficiera los criterios de solubilidad en aceite y polimerización interfacial.

- 5 Los prepolímeros también se pueden preparar mediante técnicas conocidas, por ejemplo mediante la reacción entre la amina (preferiblemente urea o melamina), el formaldehído y el alcohol.

Una vez que se ha formado la fase orgánica, entonces se prepara una emulsión dispersando la fase orgánica en una disolución acuosa que comprende agua y un agente tensioactivo. Las cantidades relativas de fases orgánica y acuosa no son críticas para la práctica de esta invención, y pueden variar a lo largo de un amplio intervalo, determinado mayoritariamente por conveniencia y facilidad de manipulación. En el uso práctico, la fase orgánica comprenderá un máximo de alrededor de 55% en volumen de la emulsión total, y comprenderá gotitas discretas de fase orgánica dispersas en la disolución acuosa.

10 El agente tensioactivo puede ser cualquier de la amplia variedad de compuestos que se sabe que son útiles para reducir la tensión superficial de una interfaz fluida, incluyendo agentes tensioactivos tanto no iónicos como iónicos. La cantidad de agente tensioactivo no es crítica, pero por conveniencia comprende generalmente de alrededor de 0,1% a alrededor de 10% en peso de la fase acuosa.

Los agentes tensioactivos preferidos incluyen polialcoholes vinílicos de bajo Mw, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, y alquilnaftalenos sulfonados.

20 En algunos sistemas, la estabilidad de la emulsión se puede potenciar añadiendo un coloide protector a la fase acuosa. El coloide protector estabiliza un sistema disperso frente a la agregación, floculación y coalescencia. Se sabe que muchos materiales funcionan como coloides protectores, y están comercialmente disponibles. El coloide se puede añadir a la fase acuosa antes de la formación de la emulsión, o después de que se ha formado la emulsión. La cantidad exacta del coloide no es crítica; muy convenientemente se utiliza entre alrededor de 0,1% y alrededor de 5,0% de coloide en peso en términos de la fase acuosa.

25 Los estabilizantes de coloides preferidos son polialcohol vinílico, condensados de naftaleno sulfonado-formaldehído tales como Lomar D suministrado por Cognis, y ligninas kraft sulfonadas tales como Reax 85A y 100M suministradas por Westvaco.

30 El tamaño de gotita de la emulsión tampoco es crítico para la invención. Para una mayor utilidad, el tamaño de gotita estará en el intervalo de alrededor de 0,5 a alrededor de 4.000 micrómetros de diámetro, preferiblemente de alrededor de 1 micrómetro a alrededor de 100 micrómetros de diámetro, lo más preferible de alrededor de 1 a alrededor de 25 micrómetros de diámetro. La emulsión se prepara como es habitual, empleando cualquier agitador convencional de cizallamiento elevado. Una vez que se obtiene el tamaño deseado de gotita, generalmente es suficiente una agitación leve para evitar el crecimiento apropiado a lo largo del resto del procedimiento.

35 Una vez que se ha logrado el tamaño deseado de gotita, el sistema global se acidifica entonces hasta un pH de entre alrededor de 0 y alrededor de 4,0, preferiblemente entre alrededor de 1,0 y alrededor de 3,0. Esto hace que el prepolímero y el agente de reticulación se polimericen mediante condensación in situ y formen una barrera polimérica que encierra completamente a cada gotita. La acidificación se puede lograr por cualquier medio adecuado, incluyendo cualquier ácido soluble en agua, tal como ácido fórmico, cítrico, clorhídrico, sulfúrico, o fosfórico, y similar. La acidificación también se puede lograr mediante el uso de dispersantes ácidos o agentes tensioactivos que pueden funcionar como catalizadores de transferencia de fase, con la condición de que se añadan al sistema después de que se ha formado la emulsión.

Los alquilnaftalenos sulfonados son tales agentes de transferencia de fases preferidos que promueven la polimerización interfacial.

45 A medida que la pared del polímero se hace más rígida, el contacto entre los grupos activos en el prepolímero se hace más difícil. De este modo, la reacción de polimerización por condensación in situ se autotermina, y generalmente se deja que transcurra hasta la terminación. Sin embargo, si se desea, la reacción se puede detener antes de la terminación elevando el pH. De esta manera, se puede controlar la tirantez, rigidez y permeabilidad de la pared.

50 La velocidad de la polimerización por condensación in situ aumenta tanto con la acidez como con la temperatura, dependiendo del pH. Por lo tanto, la reacción se podría llevar a cabo en cualquier intervalo o desde alrededor de 20°C hasta alrededor de 100°C, preferiblemente entre 40°C y alrededor de 60°C. La reacción estará generalmente terminada en unas pocas horas, aunque con acidez elevada y temperatura elevada se puede terminar en minutos.

55 Las cápsulas se pueden post-formular con agentes contra la sedimentación, que incluye polisacáridos solubles en agua tales como goma de xantano, polisacáridos insolubles en agua tales como celulosa microcristalina, y arcillas estructuradas tales como bentonitas. Como agente contra la sedimentación se prefiere celulosa microcristalina.

Las cápsulas según la actual invención se preparan a fin de obtener una cápsula de depósito o una cápsula de matriz. Dichas cápsulas son preferiblemente cápsulas de depósito que contienen un líquido vehículo que es sustancialmente inmiscible con agua.

5 Las cápsulas según la invención se dispersan preferiblemente en la composición, que es ventajosamente un medio acuoso.

En una realización, las cápsulas se dispersan en una fase continua acuosa, mientras que el líquido vehículo dentro de las cápsulas es sustancialmente inmiscible con agua. Como se usa aquí, sustancialmente inmiscible con agua significa que dicho líquido vehículo puede demostrar una miscibilidad mínima con agua hasta o en un grado tal que la cápsula sea formable.

10 En una realización preferida, las cápsulas según la invención se preparan con al menos un compuesto seleccionado de los compuestos definidos anteriormente en (b), que se disuelve o dispersa en el líquido vehículo.

En otra realización preferida, la cápsula según la actual invención se prepara con un plaguicida como se define en (a), que se disuelve o dispersa en el líquido vehículo.

15 Los plaguicidas mencionados más abajo son ingredientes activos para uso en la industria agroquímica. Una descripción de su estructura así como de otros plaguicidas (por ejemplo, fungicidas e insecticidas) se puede encontrar en el e-Pesticide Manual, versión 3.1, 13ª Edición, Ed. CDG Tomlin, British Crop Protection Council, 2004-05. El número que sigue al nombre del compuesto es el número de entrada dado en el Pesticide Manual.

Las cápsulas según la actual invención se caracterizan por el encapsulamiento de un insecticida, que es al menos activo vía ingestión y es fotolábil, seleccionado de emamectina (291), espinosad (737), y fipronilo (354).

20 En una realización, se usa un sinérgico insecticida, tal como butóxido de piperonilo (649), en combinación con el plaguicida. Una combinación de fipronilo y butóxido de piperonilo es particularmente eficaz en las cápsulas según la invención.

25 En una realización preferida, las cápsulas según la actual invención se preparan con al menos algún otro plaguicida (co-plaguicida), tal como otro insecticida que podría ser activo en el estómago o no, un fungicida o un herbicida que podría ampliar el espectro de control de plagas del plaguicida (a). Por lo tanto, los plaguicidas (a) que son activos en el estómago y fotolábiles como se define anteriormente se pueden usar como co-plaguicidas.

Los ejemplos de co-plaguicidas son acefato (2), acetamiprida (4), acetoprol (1-[5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-(metilsulfinil)-1H-pirazol-3-il]etanona), alfa-cipermetrina (202), azinfos-metilo (45), azoxiestrobina (47), benalaxilo (56), benalaxil-M (*N*-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(fenilacetil)-D-alaninato de metilo), benclotiaz (7-cloro-1,2-benzisotiazol), bendicarb (58), benfurcarb (60), benomilo (62), bensultap (66), bifentrina (76), bitertanol (84), boscalida (88), captano (114), carbendazim (116), carbarilo (115), carbofurano (118), carbosulfano (119), carboxina (120), carbpropamida (2,2-dicloro-*N*-[1-(4-clorofenil)etil]-1-etil-3-metilciclopropanocarboxamida), clorotalonilo (142), clorpirifós-metilo (146), clotianidina (165), sales de cobre (tales como sulfato de cobre (172), óxido cuproso (181), mezcla de Bordeaux (87), hidróxido de cobre (169), sulfato de cobre (tribásico) (173), oxicloruro de cobre (171) y octanoato de cobre (170)), cimoxanilo (200), cipermetrina (201), ciproconazol (207), ciprodinilo (208), ciromazina (209), dazomet (216), diazinón (227), difenoconazol (247), dimetoato (262), dimoxiestrobina (266), diniconazol (267), dinotefurano (271), etaboxam (*N*-(ciano-2-tienilmetil)-4-etil-2-(etilamino)-5-tiazolcarboxamida), etirimol (5-butil-2-(etilamino)-6-metil-4(1H)-pirimidinona), etiprol (310), etoprofós (312), famoxadona (322), fenamidona (325), fenamifós (326), fenhexamida (334), fenciclonilo (341), flonicamida (358), fluoxaestrobina (382), fluazinam (363), fludioxonilo (368), fluquinconazol (385), flutolanilo (396), flutriafol (397), fonofós (etilfosfonoditioato de O-etilo y S-fenilo), foseetil-aluminio (407), fuberidazol (409), furatiocarb (412), gamma-cihalotrina (197), gamma-HCH (430), guazatina (422), heptenofós (432), hexaconazol (435), himexazol (447), imazalilo (449), imidacloprida (458), ipconazol (468), iprodiona (470), isofenfós (1236), mancozeb (496), maneb (497), metalaxilo (516), metalaxil-M (517), metconazol (525), metiocarb (530), bromuro de metilo (537), yoduro de metilo (542), miclobutanilo (564), nitempiram (579), nuarimol (587), ometoato (594), oxamilo (602), oxadixilo (601), oxina-cobre (605), ácido oxolínico (606), pencicurón (620), pefurazoato (618), fosmet (638), picoxiestrobina (647), pirimicarb (651), procloraz (659), procimidona (660), propamocarb (668), propiconazol (675), protioconazol (685), piymetrozina (688), piracloestrobina (690), pirimetanilo (705), piroquilona (710), quintozeno (716), siltiofam (729), tebuconazol (761), teflutrina (769), terbufós (773), tetraconazol (778), tiabendazol (790), tiametoxam (792), tiofanato-metilo (802), tiram (804), tolilfluanida (1,1-dicloro-*N*-[(dimetilamino)sulfonyl]-1-fluoro-*N*-(4-metilfenil)metanosulfenamida), triadimenol (815), triazamato (818), triazofós (820), triazóxido (821), triticonazol (842), trifloxiestrobina (832), 3-yodo-*N**2*-(2-metanosulfonil-1,1-dimetiletil)-*N**1*-[2-metil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-ftalamida (código NNI-0001), y un compuesto de (2-metilcarbamoil-fenil)-amida del ácido 2-piridin-2-il-2H-pirazol-3-carboxílico (código DK1-0001), tales como (4-cloro-2-isopropilcarbamoil-6-metil-fenil)-amida del ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico, (4-cloro-2-metil-6-metilcarbamoil-fenil)-amida del ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico, (4-cloro-2-isopropilcarbamoil-6-metil-fenil)-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico, y (4-cloro-2-metil-6-metilcarbamoil-fenil)-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico.

En una primera realización, dicho co-plaguicida se co-encapsula en las cápsulas según la actual invención como se describe anteriormente.

En otras realizaciones preferidas, dicho co-plaguicida se incorpora en la composición como una mezcla en tanque preparada extemporáneamente con composiciones co-plaguicidas comercialmente disponibles (formulaciones), o se prepara como una premezcla con la composición encapsulada.

También se pueden usar otros auxiliares de la formulación, en tanto que los auxiliares no interfieran de forma adversa con el accionamiento de la cápsula por bases.

Con respecto a la naturaleza de las formulaciones, los métodos de aplicación, tales como foliar, impregnación, pulverización, atomización, rociado, dispersión, revestimiento o vertido, se escogen según los objetivos pretendidos y las circunstancias predominantes.

Las composiciones de mezcla en tanque se preparan generalmente diluyendo con un disolvente (por ejemplo, agua) la una o más composiciones de premezcla que contienen diferentes plaguicidas, y opcionalmente otros auxiliares. En este contexto, una de dicha premezcla es la composición que contiene la cápsula en la que se encapsula un plaguicida que es activo vía ingestión y es fotolábil. La segunda premezcla puede ser otra composición que contiene un co-plaguicida.

Los vehículos y adyuvantes adecuados pueden ser sólidos o líquidos, y son las sustancias empleadas normalmente en tecnología de formulación, por ejemplo sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, agentes de pegajosidad, espesantes, aglutinantes o fertilizantes.

Las formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mezclando homogéneamente y/o moliendo los ingredientes activos con extendedores, por ejemplo disolventes, vehículos sólidos y, cuando sea apropiado, compuestos tensioactivos (tensioactivos).

Los disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos, preferiblemente las fracciones que contienen 8 a 12 átomos de carbono, por ejemplo mezclas de xilenos o naftalenos sustituidos, ftalatos, tales como ftalato de dibutilo o ftalato de dioctilo, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, alcoholes y glicoles y sus ésteres y ésteres, tales como etanol, etilenglicol, éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, cetonas, tales como ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido o dimetilformamida, así como aceites vegetales o aceites vegetales epoxidados, tales como aceite de coco o aceite de haba de soja epoxidado; o agua.

Los vehículos sólidos usados, por ejemplo para polvos finos y polvos dispersables, son normalmente cargas minerales naturales, tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. A fin de mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir ácido silícico muy disperso o polímeros absorbentes muy dispersos. Los vehículos adsorbentes granulados adecuados son tipos porosos, por ejemplo piedra pómez, ladrillo roto, sepiolita o bentonita, y los vehículos no absorbentes adecuados son, por ejemplo, calcita o arena. Además, se puede usar un gran número de materiales pregranulados de naturaleza inorgánica u orgánica, por ejemplo especialmente dolomita o restos de plantas pulverizadas.

Dependiendo de la naturaleza del plaguicida que es al menos activo vía ingestión y es fotolábil, y del co-plaguicida a formular, los compuestos tensioactivos adecuados son tensioactivos no iónicos y/o catiónicos y/o aniónicos que tienen buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. El término "tensioactivos" también se entenderá que comprende mezclas de tensioactivos.

Los adyuvantes promotores de la aplicación particularmente ventajosos son también fosfolípidos naturales o sintéticos de la serie cefalínica o lecitínica, por ejemplo fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, fosfatidilglicerol y lisolecitina.

Mientras que los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados (por ejemplo, composición de premezcla (formulación)), el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas (por ejemplo, composición de mezcla en tanque).

La fotoprotección del plaguicida mencionado anteriormente, que es preferiblemente un insecticida, al menos activo vía ingestión y fotolábil, se proporciona mediante el co-encapsulamiento de al menos un compuesto seleccionado de los compuestos enumerados anteriormente en (b).

La fotoprotección del plaguicida (a) mencionado anteriormente, que es preferiblemente benzoato de emamectina, fipronilo o espinosad, muy preferiblemente emamectina, se proporciona ventajosamente mediante el co-encapsulamiento de al menos un compuesto seleccionado de los compuestos enumerados en (b) anteriormente, preferiblemente 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, 1-[[2-metil-

4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, y cada uno de ellos opcionalmente en combinación con un hidroxianisol butilado.

En un aspecto particular de esta invención, el benzoato de emamectina, el fipronilo o espinosad, preferiblemente emamectina, y al menos un fotoprotector seleccionado de los compuestos enunciados anteriormente en (b), se encapsula en una cápsula de aminoplástico que contiene uno o más grupos éster o tioéster que son escindibles en condiciones básicas. La formación de esta pared de la cápsula se produce típicamente a un pH entre 1 y 3 y a una temperatura en el intervalo de alrededor de 20°C a alrededor de 100°C, preferiblemente entre alrededor de 40°C y alrededor de 60°C. La solubilidad acuosa de benzoato de emamectina aumenta apreciablemente al menos por debajo de alrededor de pH 3, y es sorprendente que sólo se solubilizan cantidades muy pequeñas del plaguicida en la fase acuosa durante el procedimiento de encapsulación.

En otro aspecto particular de la invención,

- benzoato de emamectina, fipronilo o espinosad, preferiblemente emamectina, y
- al menos un fotoprotector seleccionado de 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, y cada uno de ellos opcionalmente en combinación con un hidroxianisol butilado,

se encapsulan en una cápsula de aminoplástico como se describe anteriormente.

En otro aspecto preferido de la invención, benzoato de emamectina, fipronilo o espinosad, preferiblemente emamectina, y 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, opcionalmente con un hidroxianisol butilado, se encapsulan en una cápsula de aminoplástico como se describe anteriormente.

En otro aspecto preferido de la invención, benzoato de emamectina, fipronilo o espinosad, preferiblemente emamectina, y 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, opcionalmente con un hidroxianisol butilado, se encapsulan en una cápsula de aminoplástico como se describe anteriormente.

Aunque no se desea estar atados por la teoría, la fotoprotección de los plaguicidas en la presente invención se puede lograr mediante compuestos que funcionan mediante diferentes mecanismos de fotoprotección. Estos incluyen, *entre otros*, captura de fotones, depuración de radicales, y desactivación de estados excitados.

Dentro del alcance de la presente invención, se puede usar cualquier relación del fotoprotector a ingrediente activo. Sin embargo, las relaciones particularmente preferidas usan una cantidad mínima de fotoprotector a ingrediente activo para lograr la persistencia deseada. Tales relaciones hacen generalmente el procedimiento de encapsulamiento más conveniente y más fácil de manipular, y son económicamente favorables. Claramente, la presencia del fotoprotector no debería de interferir con la formación de la barrera sensible a bases o de la pared de la cápsula.

Se ha encontrado que la presente invención es más selectiva en la selección de plagas dañinas diana, protegiendo artrópodos beneficiosos que no comen las cápsulas, y permite peligros de exposición reducidos del trabajador. Los artrópodos beneficiosos se entiende que son artrópodos, principalmente insectos que son importantes en el control biológico de plagas agronómicas, típicamente mediante actividad depredadora o parasitaria.

Además, el uso del compuesto definido como fotoprotector asegura que la eficacia del plaguicida está adecuadamente prolongada, pero al mismo tiempo asegura que el plaguicida se biodegrada.

El método según la actual invención se usa ventajosamente para controlar daño de un material por una plaga que tiene un entorno alcalino del intestino.

Una persona experta identificaría de la siguiente lista de plagas qué plagas son conocidas por tener una condición de pH alcalino en el intestino. Sin embargo, está claro que dicha condición de pH alcalino del intestino depende asimismo de la etapa de desarrollo de la plaga (por ejemplo larvas, etc.), pero también del tipo de nutriente ingerido por la plaga (por ejemplo, diferentes tipos de cosechas o plantas).

El término "plaga" se debe entender que significa insectos o representantes del orden Acarina.

Los insectos del orden Lepidoptera son, por ejemplo, *Acleris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatilis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Astylus atomaculatus*, *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crociodolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Elasmopalpus* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliiothis* spp., *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*,

- 5 Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Operophtera spp., Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni y Yponomeuta spp.;
- 10 Los insectos del orden Coleoptera son, por ejemplo, Agriotes spp., Anthonomus spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Conotrachelus spp., Cosmopolites spp., Curculio spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dilopoderus spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus spp., Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Melolontha spp., Melolontha melolontha, Oryzaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phlyctinus spp., Popillia spp., Popillia japonica, Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Somaticus spp., Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tanymericus spp., Ten- ebrio spp., Tribolium spp., Trogoderma spp., Phyllotreta spp., Ceutorhynchus spp., Cyclocephala hirta, Cyclocephala pasadenae, Macroductylus subspinosus, Macroductylus uniformis y Zabrus spp.;
- 15 Los insectos del orden Orthoptera son, por ejemplo, Blatta spp., Blattella spp., Grylotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Periplaneta spp. y Schistocerca spp.;
- Los insectos del orden Psocoptera son, por ejemplo, Liposcelis spp.;
- Los insectos del orden Anoplura son, por ejemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. y Phylloxera spp.;
- 20 Los insectos del orden Isoptera son, por ejemplo, Reticulitermes spp. tal como R. flavipes, R. hesperus, R. tibialis, R. virginicus, R. santonensis, R. hageni, Coptotermes spp., tal como C. formosanus, Nasutitermes ssp. y Macrotermes spp.;
- Los insectos del orden Mallophaga son, por ejemplo, Damalinae spp. y Trichodectes spp.;
- Los insectos del orden Thysanoptera son, por ejemplo, Frankliniella spp., Hercinothrips spp., Taeniothrips spp., Thrips palmi, Thrips tabaci y Scirtothrips aurantii;
- 25 Los insectos del orden Heteroptera son, por ejemplo, Cimex spp., Distantiella theobroma, Dysdercus spp., Euchistus spp. Eurygaster spp. Leptocoris spp., Nezara spp., Piesma spp., Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophara spp. y Triatoma spp.;
- 30 Los insectos del orden Homoptera son, por ejemplo, Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia tabaci, Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp., Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Paratoria spp., Pemphigus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza erytrae y Unaspis citri;
- 35 Los insectos del orden Hymenoptera son, por ejemplo, Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. y Vespa spp.;
- 40 Los insectos del orden Diptera son, por ejemplo, Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis pomonella, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp., Delia spp., Anopheles spp. y Tipula spp.;
- Los insectos del orden Siphonaptera son, por ejemplo, Ceratophyllus spp. y Xenopsylla cheopis; o
- Los insectos del orden Thysanura son, por ejemplo, Lepisma saccharina.
- 45 Entre los representantes del orden Acarina, por ejemplo, Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlehtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Calipitimerus spp., Choriopetes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus pratensis, Ornithodoros spp., Panonychus spp., Phyllocoptura oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.
- 50 En el caso en el que el plaguicida (a) se use en combinación con otro plaguicida, la composición de la presente invención sería adecuada para controlar un espectro más amplio de plagas, tales como hongos, malas hierbas o nematodos.

En una realización preferida, el método según la actual invención se usa ventajosamente para controlar daño de un material por una plaga que tiene un entorno alcalino del intestino. Dicha plaga que tiene un entorno alcalino del intestino es preferiblemente un insecto.

En una realización preferida adicional, el insecto es del orden Lepidoptera.

5 En otra realización preferida, el insecto es del orden Coleoptera.

En otra realización preferida, el insecto es del orden Diptera.

En otra realización preferida, el insecto es del orden Isoptera.

10 El término material, según la actual invención, se refiere por ejemplo a material agronómico, que se entenderá que significa plantas, especialmente plantas útiles (es decir, plantas que tienen un valor, por ejemplo un valor monetario para el productor, tales como cosechas) y ornamentales en agricultura, en horticultura y en silvicultura (por ejemplo, plantas de bosques, de invernadero, de viveros u ornamentales que no se hacen crecer en el campo, césped (por ejemplo comercial, de golf, residencial, recreativo)), o partes de tales plantas, tales como frutas, flores, hojas, tallos, tubérculos o raíces.

15 Las plantas de cosechas diana incluyen especialmente frutas de cosechas de campo, vegetales, frutos secos, bayas, plantaciones tropicales, ornamentales y otras, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, sorgo, habas, lentejas, guisantes, habas de soja, colza, mostaza, amapola, remolacha azucarera y remolacha forrajera, algodón, lino, cáñamo, yute, girasoles, aceite de ricino, cacahuets, patatas, batatas, tabaco, caña de azúcar, manzanas, peras, ciruelas, melocotones, nectarinas, albaricoques, cerezas, naranjas, limones, pomelo, mandarinas, aceitunas, vides, lúpulos, almendras, nueces, avellanas, aguacate, bananas, té, café, coco, cacao, plantas de
20 caucho natural, oleaginosas, uvas, fresas, frambuesas, moras, espinaca, lechuga, espárrago, coles, berza, zanahorias, cebollas, tomates, pepinos, pimiento, berenjenas, melones, pimentón, chili, rosas, crisantemos, algodón y claveles.

Las plantas también pueden estar genéticamente modificadas.

25 La tasa y frecuencia de uso del plaguicida sobre la planta puede variar dentro de límites amplios, y depende del plaguicida específico, del tipo de uso, de la naturaleza del suelo, del método de aplicación (pre- o post-emergencia, etc.), de la planta o plaga a controlar, de las condiciones climáticas predominantes, y de otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y la planta diana.

La tasa de aplicación típica del plaguicida puede oscilar de 5 a 300 g por hectárea (g/ha). Los ejemplos de tasas de aplicación para emamectina, espinosad y fipronilo son:

	típica	preferida	más preferida
emamectina	5-100 g/ha	5-50 g/ha	7-15 g/ha
fipronilo	10-200 g/ha	30-100 g/ha	35-75 g/ha
espinosad	10-250 g/ha	20-200 g/ha	40-160 g/ha

30

Como alternativa, el término material se refiere a "material no agronómico", que se debe entender que significa productos madereros, aplicaciones de salud pública (seres humanos) y animales, estructura doméstica y comercial, material de construcción, y productos domésticos y de almacenamiento.

Los siguientes Ejemplos se dan a título de ilustración y no de limitación de la invención.

35 **Ejemplos 1A-1V – Identificación de sustancias que fotoprotegen benzoato de emamectina**

Los siguientes ejemplos muestran que la identificación de formulaciones de concentrados emulsionables (EC) que comprenden tanto el insecticida como los fotoprotectores puede identificar fotoprotectores preferidos para benzoato de emamectina.

40 El fotoprotector a identificar se disolvió o dispersó en una formulación de EC a base de Solvesso 200 simple que contiene 2% p/p de benzoato de emamectina, 10% p/p de Soprophor BSU y 3% p/p de caliza de fenilsulfonato. La relación en peso de fotoprotector a insecticida fue 1:1.

45 Los ECs se diluyeron en agua a la tasa de aplicación de campo típica de benzoato de emamectina, 10 g de ia/ha a un volumen de pulverización de 200 l/ha. Se aplicaron gotitas de 2 µl a portaobjetos de vidrio de microscopio limpios, y se dejaron secar antes de ser irradiadas en un simulador de luz solar artificial Atlas XLS+ Suntest, que emplea una fuente de luz de xenón filtrada que proporciona una distribución de energía espectral similar a la exposición exterior

natural. Tras la irradiación, se retiraron los depósitos de los portaobjetos de vidrio mediante un lavado con disolvente y se cuantificó mediante cromatografía de líquidos de altas prestaciones (HPLC) con detección espectrométrica de masas (MS).

5

Los resultados de la identificación se recogen en la Tabla 1, en la que los números 1 ó 3 califican el comportamiento del fotoestabilizante con respecto al EC no fotoestabilizado. #1 representa ninguna mejora, mientras que #3 representa aquellos fotoprotectores que confirieron una mejora significativa en la fotoestabilidad. Los fotoprotectores seleccionados se co-encapsularon subsiguientemente con benzoato de emamectina como se describe en los Ejemplos 4 a 25.

Tabla 1 – Lista de fotoprotectores potenciales para benzoato de emamectina

Ejemplo nº	Fotoprotector	Resultado del cribado	Encapsulado en el Ejemplo
1A	1-amino-9,10-dihidro-9,10-dioxo-4-(fenilamino)-2-antracenosulfonato monosódico sustancia comparativa	3	
1B	1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona sustancia comparativa	3	6
1C	4-[(2-hidroxi-1-naftal)enil]azo]-3-metil-bencenosulfonato monosódico sustancia comparativa	3	
1D	4-[(4-nitrofenil)azo]-N-fenil-bencenamina sustancia comparativa	3	
1E	4-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-fenol sustancia comparativa	3	
1F	3-etil[4-[(4-nitrofenil)azo]fenil]amino]-propanonitrilo sustancia comparativa	3	
1G	4-[(4-nitrofenil)azo]-bencenamina sustancia comparativa	3	
1H	1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	15, 22, 23, 24
1I	1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol	3	11, 14, 19, 20, 21, 25
1J	1-(orto-tolilazo)-2-naftol sustancia comparativa	3	12
1K	1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	16
1L	1-[[3-metil-4-[(3-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	17
1M	2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1-1H-perimidina	3	
1N	1-(fenilazo)-2-naftalenol	3	7
1O	1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	13, 18
1P	mezcla 1:1 de 1-(fenilazo)-2-naftalenol con 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona	3	10
1Q	mezcla de 1-(fenilazo)-2-naftalenol con 1,4-bis[(1-metiletil)amino]-9,10-antracenodiona y 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenol)azo]fenil]azo]-2-naftalenol	3	
1R	ácido propanodioico, éster [(4-metoxi-fenil)-metilen]-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) sustancia comparativa	3	
1S	2,2'-tiobis[4-t-octilfenolato]-beta-butilamina níquel (II)	3	

Ejemplo nº	Fotoprotector	Resultado del cribado	Encapsulado en el Ejemplo
	sustancia comparativa		
1T	Óxido de zinc sustancia comparativa	1	
1U	Dióxido de titanio sustancia comparativa	1	
1V	mezcla 1:1 de óxido de zinc + dióxido de titanio sustancia comparativa	1	

Los Ejemplos 2 y 3 ilustran el encapsulamiento de benzoato de emamectina en cápsulas de aminoplástico que contienen restos accionables por bases.

El benzoato de emamectina se encapsuló usando el siguiente procedimiento según las recetas dada en la Tabla 2. El benzoato de emamectina técnico se disolvió en una mezcla de Solvesso 200 y metoxicinamato de octilo, a la que se añadieron Cymel U80 (equivalente a Beetle 80) (resina de urea-formaldehído parcialmente butilada suministrada por Cytec Industries), tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (en adelante abreviado PTT) y PMGTM. Esta disolución se emulsionó en una disolución de Gohsenol GL05, Gohsenol GM-14L (polialcoholes vinílicos suministrados por Nippon Gohsei) y Petro BAF (naftalenosulfonato de alquilo suministrado por Witco) en agua. La emulsión resultante se redujo a pH 2 mediante la adición de ácido sulfúrico, seguido de la agitación con paletas durante 3 horas a 55°C y la post-formulación con hidróxido de sodio de manera que el pH final de la formulación estaba en el intervalo pH 5-7.

PMGTM es un agente de reticulación sensible a bases preparado como se describe en el documento WO00/05951, ejemplo 1J.

Tabla 2 – Suspensiones en cápsulas (CS) de benzoato de emamectina

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Benzoato de emamectina técnico	1,03 g	1,03 g
Solvesso 200	14,0 g	14,0 g
Metoxicinamato de octilo	2,0 g	2,0 g
Cymel U80	3,3 g	3,3 g
PTT	-	0,21 g
PMGTM	0,41 g	0,21 g
Gohsenol GL05	0,8 g	0,8 g
Gohsenol GM-14L	0,9 g	0,9 g
Petro BAF	0,5 g	0,5 g
Agua	hasta 50 g	hasta 50 g

Ejemplos 4-25 – Coencapsulamiento de benzoato de emamectina con fotoprotectores

Los ejemplos 4-25 ilustran el encapsulamiento de benzoato de emamectina según el procedimiento descrito en los ejemplos 2-3 con la etapa adicional de disolver uno o más fotoprotectores junto con el benzoato de emamectina al comienzo del procedimiento. Las suspensiones en cápsulas se prepararon según las recetas dadas en la Tabla 3.

Tabla 3 – Suspensiones en cápsulas de benzoato de emamectina y fotoprotectores

	Ejemplo 4 ejemplo comparativo	Ejemplo 5 ejemplo comparativo	Ejemplo 6 ejemplo comparativo	Ejemplo 7	Ejemplo 8 ejemplo comparativo	Ejemplo 9 ejemplo comparativo
Benzoato de emamectina técnico	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g
Fotoprotector nº	Nota 1	Nota 2	Ejemplo 1B	Ejemplo 1N	Nota 3	Nota 4
Masa de fotoprotector	1,0 g	1,0 g	0,5 g	1,0 g	0,5 g	0,25 g
Solvesso 200	14,0 g	14,0 g	14,0 g	14,0 g	14,0 g	14,0 g
Metoxicinamato de octilo	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Cymel U80	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g
PMGTM	0,41 g	0,41 g	0,41 g	0,41 g	0,41 g	0,41 g
Gohsenol GL05	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g
Gohsenol GM-14L	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g
Petro BAF	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Agua	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g

Nota 1: El fotoprotector es fosfito de tris (2,4-di-terc-butilfenilo)

Nota 2: El fotoprotector es 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona

5 Nota 3: El fotoprotector es 1,4-bis[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenodiona

Nota 4: El fotoprotector es 1-hidroxi-4-[(4-metilfenil)amino]-9,10-antracenodiona.

Tabla 3 cont.

	Ejemplo 10 ejemplo comparativo	Ejemplo 11	Ejemplo 12 ejemplo comparativo	Ejemplo 13
Benzoato de emamectina técnico	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g
Fotoprotector nº	Ejemplo 1P	Ejemplo 1I	Ejemplo 1J	Ejemplo 1O
Masa de fotoprotector	1,0 g	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Solvesso 200	12,97 g	13,0 g	13,0 g	13,0 g
Metoxicinamato de octilo	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Cymel U80	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g
PMGTM	0,41 g	0,41 g	0,41 g	0,41 g
Gohsenol GL05	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g
Gohsenol GM-14L	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g
Petro BAF	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Agua	Hasta 50 g	Hasta 50 g	Hasta 50 g	Hasta 50 g

Tabla 3 cont.

	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Benzoato de emamectina técnico	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g	1,03 g
Fotoprotector nº	Ejemplo 1I	Ejemplo 1H	Ejemplo 1K	Ejemplo 1L	Ejemplo 1O
Masa de fotoprotector	0,25 g	0,25 g	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Solvesso 200	14,72 g	13,72 g	13,72 g	13,72 g	13,72 g
Metoxicinamato de octilo	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Cymel U80	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g	3,3 g
PTT	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g
PMGTM	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g
Gohsenol GL05	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g
Gohsenol GM-14L	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g	0,9 g
Petro BAF	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Agua	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g

Tabla 3 cont.

	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Benzoato de emamectina técnico	1,03 g	1,03 g	1,03 g	2,05 g	2,05 g	1,03 g	1,03 g
Fotoprotector A	Ejemplo 1I	Ejemplo 1I	Ejemplo 1I	Ejemplo 1H	Ejemplo 1H	Ejemplo 1H	Ejemplo 1I
Masa de fotoprotector A	0,5 g	0,5 g	1,0 g	2,0 g	1,0 g	0,5 g	1,0 g
Fotoprotector B	-	Note 5	-	-	Note 5	-	-
Masa de fotoprotector B	-	0,5 g	-	-	1,0 g	-	-
Solvesso 200	14,47 g	14,47 g	14,47 g	25,95 g	25,95 g	13,47 g	12,97 g
Metoxicinamato de octilo	2,0 g	2,0 g	2,0 g	4,0 g	4,0 g	2,0 g	2,0 g
Cymel U80	3,3 g	3,3 g	3,3 g	6,65 g	6,65 g	3,3 g	3,3 g
PTT	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,41 g	0,41 g	0,21 g	0,35 g
PMGTM	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,41 g	0,41 g	0,21 g	0,07 g
Gohsenol GL05	0,8 g	0,8 g	0,8 g	1,6 g	1,6 g	0,8 g	0,8 g
Gohsenol GM-14L	0,9 g	0,9 g	0,9 g	1,8 g	1,8 g	0,9 g	0,9 g
Petro BAF	0,5 g	0,5 g	0,5 g	1,0 g	1,0 g	0,5 g	0,5 g
Agua	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 50 g	hasta 100 g	hasta 100 g	hasta 100 g	hasta 100 g

Nota 5: El fotoprotector es hidroxianisol butilado (una mezcla de 2 + 3-terc-butil-4-metoxifenoles).

5 Ejemplo 26 – Fotoestabilidad de benzoato de emamectina coencapsulado con fotoprotectores

El siguiente ejemplo muestra que un procedimiento de identificación puede seleccionar fotoprotectores coencapsulados preferidos para benzoato de emamectina.

Las formulaciones encapsuladas de los ejemplos 3, 6-11, 19-24 se diluyeron en agua a la tasa de aplicación de campo típica de benzoato de emamectina, 10 g de ingrediente activo/ha, a un volumen de pulverización de 200 l/ha. Se aplicaron gotitas de 2 µl a portaobjetos de vidrio de microscopio limpios, y se dejaron secar antes de ser irradiadas en un simulador de luz solar artificial Atlas XLS+ Suntest, que emplea una fuente de luz de xenón filtrada que proporciona una distribución de energía espectral similar a la exposición exterior natural. Tras la irradiación, se eliminaron los depósitos de los portaobjetos de vidrio, y el benzoato de emamectina se extrajo de las cápsulas usando un disolvente adecuado. Los residuos se cuantificaron subsiguientemente mediante cromatografía de líquidos de altas prestaciones (HPLC) con detección espectrométrica de masas (MS). Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2.

Ejemplo 27 – Ensayo de actividad por contacto de las cápsulas de liberación accionada contra *Spodoptera littoralis*

Este ejemplo muestra que las cápsulas de liberación accionada muestran una actividad por contacto mucho mayor frente a *Spodoptera littoralis* cuando se aplican a tasas similares a un patrón comercial (Proclaim) de benzoato de emamectina que no está encapsulado. En combinación con el ejemplo 32, los datos demuestran que las cápsulas de liberación accionada protegen a insectos beneficiosos de la formulación.

La actividad por contacto o tópica se evaluó aplicando 1 µl de la formulación de ensayo descrita más abajo a tasas de 333, 100, 33 y 10 ppm mediante micropipeta a un área justo por debajo de la cápsula de cabeza de larvas L4 de *S. littoralis*. La mortalidad se evaluó después de 96 horas. Los resultados para la tasa de aplicación de 33 ppm se dan en la Tabla 4.

En la tabla 4, “SG” significa “gránulos solubles en agua”, “CS” significa “suspensión en cápsula”, y “AI” significa “ingrediente activo”.

Tabla 4

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación	% de mortalidad a 33 ppm de AI
	Proclaim	SG	80
27A	Ejemplo 3	CS sin fotoestabilizador	5
27B	Ejemplo 21	CS con fotoestabilizador	0

Ejemplo 28 – Actividad por contacto de alimentación de las cápsulas de liberación accionada frente a *Spodoptera littoralis*

Este ejemplo muestra que las cápsulas de liberación accionada muestran una actividad por contacto de alimentación ligeramente reducida frente a *Spodoptera littoralis* cuando se aplican a tasas similares a un patrón comercial (Proclaim) de benzoato de emamectina que no está encapsulado. Los datos muestran que aunque las cápsulas muestran baja actividad por contacto (ejemplos 27 y 32), son muy activas frente a plagas que consumen cosechas que tienen intestinos alcalinos.

La actividad por contacto de alimentación se evaluó alimentando larvas L2 de *S. littoralis* en hojas de algodón que se habían pulverizado previamente con las formulaciones de ensayo descritas en el Ejemplo 27 a 2,1, 0,5, 0,25 y 0,125 ppm. La mortalidad se evaluó después de cuatro días. Los resultados para la tasa de aplicación de 2 ppm se dan en la Tabla 5.

En la tabla 5, “SG” significa “gránulos solubles en agua”, “CS” significa “suspensión en cápsula”, y “AI” significa “ingrediente activo”.

Tabla 5

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación	% de mortalidad a 2 ppm AI
	Proclaim	SG	100
28A	Ejemplo 3	CS sin fotoestabilizador	90
28B	Ejemplo 21	CS con fotoestabilizador	96

Ejemplo 29 – Control 10 días tras la aplicación de la cápsula que contiene benzoato de emamectina y un fotoprotector sobre *Spodoptera littoralis*

Este ejemplo demuestra que el co-encapsulamiento del insecticida con un fotoprotector puede prolongar el tiempo durante el cual el benzoato de emamectina es eficaz frente a *Spodoptera littoralis*.

Se aplicaron formulaciones de ensayo en la Tabla 6 a tasas de 2,5, 5,0 y 10,0 gramos de benzoato de emamectina por hectárea a *Gossypium barbadense* usando un soporte de seis boquillas presurizado con CO₂ a un volumen de pulverización de 300 l/ha. Las plantas se expusieron a luz solar directa. Se recogieron hojas verdes pulverizadas desarrolladas completamente a 0, 1, 3, 7, 10, 13, 15, 18 y 20 días tras la aplicación. Las hojas se transfirieron a tarros de vidrio, a cada uno de los cuales se añadieron 20 larvas L2 de *Spodoptera littoralis*. La mortalidad de las larvas y el daño a las hojas se evaluaron después de 96 horas. El porcentaje de control tras 10 días para una tasa de aplicación de 5 g/ha se da en la Tabla 6. La formulación comercial Proclaim perdió todo el control de la plaga hacia el día 13.

En la tabla 6, "SG" significa "gránulos solubles en agua", "CS" significa "suspensión en cápsula", y "AI" significa "ingrediente activo".

Tabla 6

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación	% de control después de 10 días (tasa de aplicación 5 g ia/ha)
-	Sin tratar		0
-	Proclaim	SG	34
29A	Ejemplo 3	CS sin fotoestabilizador	1
29B	Ejemplo 21	CS con fotoestabilizador	76

Ejemplo 30 – Cribado para la selección de relaciones preferidas de ingrediente activo:fotoprotector

Este ejemplo muestra que la relación de fotoprotector co-encapsulado a benzoato de emamectina afecta al control de *Spodoptera littoralis* como una función del tiempo que las cápsulas están expuestas a la luz solar.

Se aplicaron formulaciones de ensayo a plantas de algodón expuestas a luz solar directa a tasas de 5,0 y 10,0 gramos de benzoato de emamectina por hectárea como se describe en el Ejemplo 29.

Las hojas verdes completamente desarrolladas y pulverizadas se recogieron a 0, 1, 3, 7, 10 y 13 días tras la aplicación. Las hojas se transfirieron a tarros de vidrio, a cada uno de los cuales se añadieron larvas L2 de *Spodoptera littoralis*. La mortalidad larvaria se evaluó después de 96 horas. El porcentaje de control después de 10 días para la aplicación de 10 g/ha de benzoato de emamectina se muestra en la Tabla 7.

En la tabla 7, "CS" significa "suspensión en cápsula".

Tabla 7

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación	% de control después de 10 días (tasa de aplicación 10 g ia/ha)
	Proclaim	SG	73
30A	Ejemplo 21	CS con 2% p/p de benzoato de emamectina y 2% p/p de fotoprotector ejemplo 1I*	93
30B	Ejemplo 14	CS con 2% p/p de benzoato de emamectina y 0,5% p/p de fotoprotector ejemplo 1I*	64

* Fotoprotector 1I: 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol

Ejemplo 31 – Coencapsulamiento de varios fotoprotectores

Este ejemplo muestra que una mezcla co-encapsulada de fotoprotectores puede prolongar el control de *Spodoptera littoralis* mediante benzoato de emamectina.

Para las formulaciones de ensayo a continuación, se usó el procedimiento descrito en el Ejemplo 30. El porcentaje

de control después de 10 días para la aplicación de 10 g/ha de benzoato de emamectina se muestra en la Tabla 8.

En la tabla 8, “SG” significa “gránulos solubles en agua”, y “CS” significa “suspensión en cápsula”.

Tabla 8

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación	% de control después de 10 días (tasa de aplicación 10 g ia/ha)
	Proclaim	SG	73
31	Ejemplo 20	CS con 2% p/p de benzoato de emamectina y 1% p/p de fotoprotector ejemplo 1I* y 1% de fotoprotector hidroxianisol butilado*	97
* Fotoprotector 1I: 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol			
* Fotoprotector hidroxianisol butilado: Mezcla de 2 + 3-terc-butil-4-metoxifenoles			

5 **Ejemplo 32 – Efecto de cápsulas de liberación accionada de benzoato de emamectina sobre artrópodos beneficiosos**

Este ejemplo muestra que las cápsulas de liberación accionada de benzoato de emamectina son más seguras para artrópodos beneficiosos que lo que lo es un EC no encapsulado en las mismas condiciones de pulverización directa o de exposición a residuos.

10 **Ejemplo 32A – Actividad frente a *Typhlodromus pyri***

La actividad de sobrepulverización se evaluó pulverizando directamente protoninfas de *Typhlodromus pyri* con la formulación de ensayo. La actividad residual se evaluó exponiendo protoninfas de *T pyri* a hojas de haba que habían sido pulverizadas con las formulaciones de ensayo.

En la tabla 9, “EC” significa “concentrado emulsionable”, y “CS” significa “suspensión en cápsula”.

Tabla 9

Ejemplo	Formulación de ensayo	Tipo de formulación
	Proclaim	1,92% p/v de EC de benzoato de emamectina
32A	Ejemplo 21	CS con 2% p/p de benzoato de emamectina y 2% p/p de fotoprotector ejemplo 1I*
* Fotoprotector 1I: 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol		

El procedimiento de ensayo siguió las directrices IOBC (Blümel et al., 2000, p. 121-143), y en ambas evaluaciones el benzoato de emamectina se pulverizó a una tasa de 10 gramos de ia por hectárea y un volumen de aplicación de 200 litros por hectárea. La mortalidad (muertos y fugitivos) se evaluó a 3 y 7 días después del tratamiento (DAT). Los resultados para la mortalidad corregida a 7 DAT se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Formulación de ensayo	Mortalidad corregida (%) 7 DAT		
	Sobrepulverización	Residual	Combinada
Control	-	-	
Ejemplo 21	15,8	10,0	11,0
Proclaim	100,0	100,0	100,0

Ejemplo 32B – Actividad por contacto y oral frente a abejas melíferas (*Apis mellifera*)

La actividad por contacto frente a abejas melíferas (*Apis mellifera*) de la formulación descrita en el Ejemplo 21 se evaluó aplicando respectivamente una gota de 1 µl de formulación de ensayo en agua a la espalda de una abeja usando un aplicador de precisión. La dosis aplicada fue 0,05 µg de ingrediente activo/abeja. La mortalidad se evaluó después de 24 horas. Se llevó a cabo otro ensayo en el que se alimentó a las abejas con una disolución de sacarosa al 50% que contiene la formulación de ensayo. La dosis diana fue 0,07 µg de ingrediente activo/abeja. La mortalidad se evaluó después de 24 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

En la tabla 11, "EC" significa "concentrado emulsionable".

Tabla 11

Formulación de ensayo	Mortalidad (%) 24HAA	
	Contacto	Oral
EC de benzoato de emamectina	100	40
Ejemplo 21	0	0

La actividad por contacto y oral de la formulación de liberación accionada detallada en el Ejemplo 21 es al menos un orden de magnitud menor que para una formulación de EC que contiene benzoato de emamectina.

Ejemplo 33 – Ensayo de citotoxicidad

Este ejemplo demuestra que las cápsulas de liberación accionada de benzoato de emamectina son menos tóxicas a células cultivadas que lo que lo es un concentrado emulsionable (EC) no encapsulado. De este modo se predice que la suspensión en cápsula (CS) provoca menos irritación ocular que el (EC).

La formulación detallada en el Ejemplo 21 se evaluó mediante el ensayo de citotoxicidad *in vitro* K562, que se usó como parte del enfoque por etapas detallado por Lewis et al (1994), en Toxicology in Vitro, vol 8, páginas 865-866. Esta técnica se ha desarrollado para predecir materiales de grave irritación ocular *in vivo* frente al porcentaje de viabilidad. Se estableció un valor umbral como 85% por debajo del cual se considera igualmente que los materiales provocan grave irritación ocular cuando se ensayan *in vivo*. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12

	Formulación de ensayo	
	Ejemplo 21	Proclaim
Tamaño del grupo de cuatro lecturas	Porcentaje de Viabilidad	Porcentaje de Viabilidad
Control	96,3	97,2
Muestra tras la incubación	90,2	0,0
Porcentaje de control	93,7	0,0

Proclaim 019EC provocó una reducción significativa en la viabilidad celular cuando se compara con los valores de control tras una exposición durante 15 minutos, y por lo tanto se considera igualmente que provoca grave irritación ocular *in vivo*. Por el contrario, en las mismas condiciones experimentales, la formulación de CS de benzoato de emamectina no provocó una reducción significativa en la viabilidad celular, y por lo tanto se considera improbable que provoque grave irritación ocular *in vivo*.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar daño de un material por una plaga, que comprende aplicar al material una composición que comprende una cápsula, que comprende:

(a) emamectina, espinosad o fipronilo, y

5 (b) 1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[4-[(dimetilfenil)azo]dimetilfenil]azo]-2-naftalenol, 1-(orto-tolilazo)-2-naftol, 1-[[4-(fenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 1-[[3-metil-4-[(3-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-6-[[4-(fenilazo)-1-naftalenil]azo]-1H-perimidina, 1-(fenilazo)-2-naftalenol, o 1-[[2-metil-4-[(2-metilfenil)azo]fenil]azo]-2-naftalenol, y cada uno de ellos opcionalmente en combinación con un hidroxianisol butilado; y

10 en el que la barrera polimérica o restos en la barrera polimérica de la cápsula son escindibles mediante una base.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la cápsula es una cápsula de depósito o una cápsula de matriz.

3. El método según la reivindicación 2, en el que la cápsula de depósito contiene un líquido vehículo que es sustancialmente inmiscible con agua.

15 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se disuelve o dispersa en el líquido vehículo al menos un compuesto (b).

5. El método según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el plaguicida se disuelve o dispersa en el líquido vehículo.

6. El método según las reivindicaciones 1 a 5, en el que (a) y (b) están co-encapsulados.

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cápsula se dispersa en la composición en un medio acuoso.

20 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material es un material agronómico.

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material es un material no agronómico.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la plaga tiene un entorno alcalino del intestino.

11. El método según la reivindicación 12, en el que la plaga es un insecto que tiene un entorno alcalino del intestino.

25 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y las reivindicaciones 10 a 11, en el que el insecto de la plaga es del orden Lepidoptera, Coleoptera o Diptera.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y las reivindicaciones 9 a 11, en el que el insecto de la plaga es del orden Isoptera.

14. Una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 15. La composición según la reivindicación 14, en la que la composición comprende además al menos algún otro plaguicida.

16. Una cápsula como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

17. La cápsula según la reivindicación 16, en la que la cápsula comprende además al menos algún otro plaguicida.

Figura 1 - Fotoestabilidad de benzoato de emamectina coencapsulado con fotoprotectores

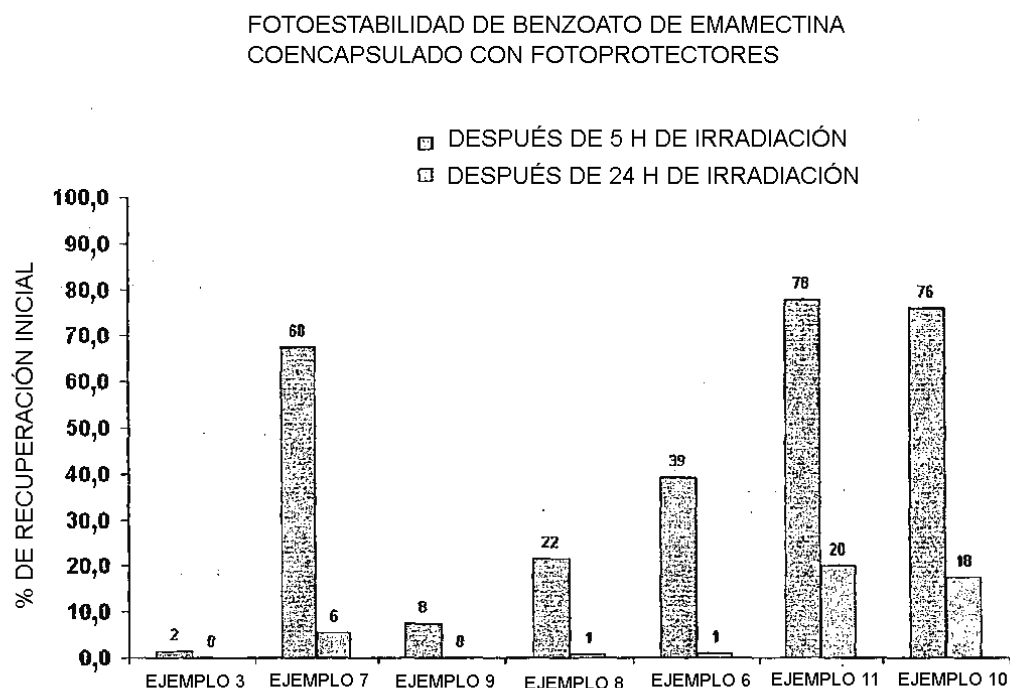


Figura 2 - Fotoestabilidad de benzoato de emamectina coencapsulado con fotoprotectores

