

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 538**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13712612 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2822388**

54 Título: **Formulación insecticida, método de fabricación de la misma y su uso**

30 Prioridad:

08.03.2012 PT 12106198

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

05.04.2016

73 Titular/es:

**SAPEC AGRO S.A. (100.0%)
Alameda dos Oceanos, Lote 1.06.1.1 2°
1990-207 Lisboa, PT**

72 Inventor/es:

**NEVES, JOSÉ;
ESMERALDO, CARLOS MANUEL PACHECO DE
CARVALHAL;
BATHIA, SURENDRA y
DUARTE, ANTÓNIO MANUEL VASCONCELOS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 565 538 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

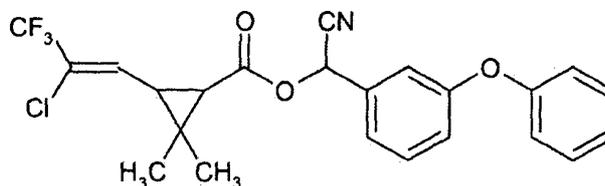
Formulación insecticida, método de fabricación de la misma y su uso

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva formulación que comprende lambda-cialotrina microencapsulada y a una formulación combinada de dicha lambda-cialotrina microencapsulada con partículas en suspensión de imidacloprid. La invención también se refiere al proceso para la preparación de dichas formulaciones y a su uso para el control de insectos en cultivos comestibles y no comestibles.

Antecedentes de la invención

La lambda-cialotrina (IUPAC: Masa de reacción (1:1) de (1S,3S)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (R)- α -ciano-3-fenoxibencilo y (1R,3R)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (S)- α -ciano-3-fenoxibencilo) pertenece a la clase insecticida piretroide, más específicamente, a la clase de los piretroides en forma de éster, y fue descrita por primera vez por ICI en 1983 (patente EP0107296). La estructura, como se muestra en el Manual de la FAO, es la siguiente:



La lambda-cialotrina es un piretroide sintético, desarrollado como insecticida para aplicaciones agrícolas y se usa para controlar un amplio espectro de plagas de insectos, por ejemplo, áfidos, escarabajos de la patata, arañas, larvas de lepidópteros, larvas de coleópteros, etc.

La lambda-cialotrina es un insecticida de amplio espectro eficaz en bajas proporciones de aplicación frente a las principales plagas de insectos en una amplia gama de cultivos, incluyendo algodón, soja, vegetales verdes, tomate, patata, trigo, cebada, maíz, sorgo, vid, cultivos de árboles frutales, entre otros.

De acuerdo con el IRAC (Comité de Acción de Resistencia Insecticida; IRAC Clasificación del Ministerio de Agricultura V.7.2, febrero de 2012), la lambda-cialotrina pertenece al grupo químico 3A. Es un insecticida piretroide que actúa por contacto e ingestión a nivel del sistema nervioso como modulador de los canales de sodio. En el propio insecto, y debido a su naturaleza lipófila, penetra en los tejidos biológicos, más en particular penetra la cutícula del insecto, lo que altera la conducción nerviosa en un tiempo muy corto. Esto da lugar a la interrupción de la alimentación, pérdida de control muscular, parálisis y finalmente la muerte. La protección adicional de las cosechas se proporciona gracias a un fuerte efecto repelente del insecticida hacia los insectos.

En los últimos años se ha realizado una investigación exhaustiva para obtener formulaciones fitofarmacéuticas que sean menos peligrosas para el usuario final, pero al mismo tiempo eficientes en el control de plagas. Las formulaciones en suspensión de cápsulas supusieron un gran avance en el objetivo de encontrar un producto, en concreto un insecticida, que fuese más seguro y más eficaz.

En este tipo de formulación, la liberación del insecticida, en concreto, un piretroide, se realiza de manera controlada proporcionando una alta persistencia de acción en el control de plagas. Además, se sabe que el piretroide lambda-cialotrina es irritante para la piel (véase "WHO; Environmental Health Criteria 99: Cyhalothrin (1990)"). La encapsulación del piretroide mencionado disminuye el riesgo de exposición del operario, proporcionando por tanto un entorno más seguro.

En el pasado reciente, los esfuerzos se han dirigido hacia el desarrollo de formulaciones en suspensión de cápsulas (CS) en las que el piretroide se libera periódicamente, asegurando de esta manera una liberación sostenida en el tiempo. Esto proporciona un mejor rendimiento debido a la disponibilidad de la sustancia activa a una velocidad de liberación constante y más prolongada.

La tecnología de formulación de microcápsulas existe desde hace varios años, y se puede adaptar en especial a fines agrícolas; en particular, esta tecnología se ha usado para la incorporación de un insecticida específico en una capa de la pared de protección para su difusión posterior. Una vez encapsulado, el insecticida se conserva hasta que se libera por rotura de la cápsula.

La patente EP0427991B1 desvela la encapsulación por polimerización interfacial de fenitroton u otros insecticidas organofosforados en combinación con varios piretroides emulsionados o suspendidos incluyendo fenpropatrina,

permetrina y otros. El piretroide no está encerrado en las microcápsulas, y no se proporciona información con respecto a las condiciones precisas para su uso en la preparación de una formulación encapsulada de lambda-cialotrina.

5 Hay estrategias específicas para el proceso de encapsulación de lambda-cialotrina. La patente EP0902724 desvela un proceso de microencapsulación dirigida específicamente a lambda-cialotrina. Dicho proceso difiere del descrito en la presente invención en que las cápsulas están fabricadas de un material diferente, poliurea, en lugar de poliuretano. Las patentes US6077522 y US6149843 desvelan microcápsulas de lambda-cialotrina con un protector ultravioleta, que no se requiere en la presente invención.

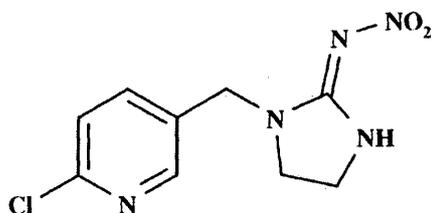
10 En el campo de la agricultura, y distintivamente en el campo de los insecticidas, existe una necesidad de composiciones que tengan características de liberación tanto lenta como rápida, ya que por ejemplo, en la aplicación contra los insectos del suelo, la liberación debe ser lenta, mientras que para aplicaciones foliares la liberación debe ser rápida.

15 La solución convencional a este problema es la "mezcla en tanque", la combinación por el usuario de dos o más formulaciones en el mismo tanque de pulverización con el fin de reducir el número de operaciones de pulverización. Esta solución de la mezcla de dos (o más) productos comercializados diferentes adolece de falta de rapidez y si no se realiza correctamente por el usuario final podría resultar en una preparación de pulverización no optimizada. Además, la compatibilidad entre las formulaciones no siempre está garantizada, lo que puede provocar dificultades en la pulverización de la mezcla de productos.

20 Recientemente, una de las clases más interesantes de formulaciones se refiere a formulaciones de ZC, una mezcla en la que se proporciona uno de los ingredientes activos en forma de suspensión de cápsulas y el otro en forma de partículas sólidas en suspensión fuera de las cápsulas mencionadas. Esto produce el elemento muy útil de disponer de ingredientes activos con dos modos de acción diferentes, el aumento de la eficacia en la gestión de plagas, y la seguridad en torno al operador.

30 La patente EP 2 225 940 describe dispersiones en aceite de neonicotinoides, opcionalmente con un pesticida encapsulado más.

35 Imidacloprid (IUPAC: (E)-1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamina) fue descrito por primera vez en la patente EP0192060A1 por Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K. La estructura, como se representa en el Manual de la FAO, es la siguiente:



40 El imidacloprid pertenece a una clase de productos químicos denominados neonicotinoides y es un insecticida cloronicotinílico sistémico útil en tierra, semillas y hojas. Controla insectos chupadores (por ejemplo, áfidos, saltamontes del arroz, moscas blancas y arañuelas) e insectos del suelo (por ejemplo, termitas) y algunas especies de insectos que pican (por ejemplo, gorgojo acuático del arroz y escarabajo de la patata). Se usa más habitualmente sobre arroz, cereales, maíz, patatas, hortalizas, remolacha azucarera, cultivos de árboles frutales, algodón, lúpulo y césped.

45 Según el IRAC (Comité de Acción de Resistencia Insecticida; IRAC Clasificación del Ministerio de Agricultura V.7.2, febrero de 2012), el imidacloprid pertenece al grupo 4A de los neonicotinoides, que actúa como agonista del receptor nicotínico de la acetilcolina (nAChR). El modo de acción del imidacloprid se basa en la interferencia de la transmisión de los impulsos nerviosos, provocando la hiperexcitación del sistema nervioso del propio insecto. La actividad alimentaria de la plaga objetivo cesa en cuestión de minutos a horas, y la muerte generalmente se produce en 1 a 2 días.

La solicitud de patente WO2005/015993 describe una formulación insecticida para su aplicación en el sector veterinario que comprende una mezcla de lambda-cialotrina e imidacloprid en una composición viscosa y pegajosa.

55 La solicitud de patente WO2006/008614 reivindica composiciones que comprenden mezclas de compuestos de cloronicotinilo (entre los que se encuentra el imidacloprid) y piretroides (entre los que se encuentra la lambda-cialotrina) en forma de gránulos o concentrados en emulsión. No se hace mención a la mezcla específica de lambda-cialotrina e imidacloprid.

Actualmente, no hay ningún producto disponible para fines agrícolas, como parte de una estrategia de gestión integrada de la resistencia, en la que los dos insecticidas, la lambda-cialotrina y el imidacloprid, se combinan en una formulación de ZC.

5 El producto comercializado considerado el más similar en términos de su modo de acción cuando se compara con la composición de ZC de la presente invención es AFICION[®], por Makhetshim. Consiste en una mezcla de un piretroide (ciflutrina) e imidacloprid, en forma de concentrado en emulsión.

10 Debido a los problemas mencionados anteriormente, resulta bastante claro que todavía existe una necesidad de productos que incluyan formulaciones encapsuladas y mezclas de formulaciones encapsuladas y no encapsuladas, para la protección de bienes y artículos agrícolas, que sean eficaces y con menor impacto ambiental.

15 Por tanto, un objetivo de la presente invención es el desarrollo de una formulación de protección de cultivos estable que comprenda tanto un insecticida de acción rápida como un insecticida de acción prolongada, con diferentes modos de acción, respecto a los que se comercializan actualmente, dicha formulación que pone de manifiesto una excelente eficacia y presenta un efecto sinérgico cuando se compara con el uso individual de los insecticidas mencionados.

20 Esto se pondrá de manifiesto por los extensos estudios físico-químicos y biológicos realizados por los inventores.

Sumario de la invención

25 La invención se refiere a una formulación agroquímica que comprende lambda-cialotrina microencapsulada en suspensión en agua, caracterizada por que

- las microcápsulas están fabricadas de un poliuretano, y
- al menos el 90 % de las microcápsulas tienen un diámetro inferior a 13 µm.

30 En una realización de la invención, la formulación agroquímica además comprende partículas suspendidas de imidacloprid.

La concentración de lambda-cialotrina varía entre 9 y 15 g/l, y la concentración de imidacloprid varía entre 50 y 100 g/l.

35 En una realización más preferida de la invención, la concentración de lambda-cialotrina es de 12 g/l, y la concentración de imidacloprid es de 75 g/l.

La invención también se refiere a un proceso de producción de la formulación agroquímica, caracterizado por que comprende:

- 40
- preparar una fase acuosa disolviendo goma arábica en agua;
 - preparar una fase oleosa disolviendo lambda-cialotrina y un isocianato en un disolvente aromático C₉ a C₁₂;
 - dispersar la fase oleosa en la fase acuosa, usando una mezcladora de alta cizalla;
 - añadir a la dispersión una solución en agua preparada previamente de un triol;

45

 - añadir un agente anticongelante, calentar a una temperatura en el intervalo de 50 a 70 °C, y dejar reaccionar durante 24 horas con agitación suave;
 - enfriar a temperatura ambiente, añadir agua con el fin de ajustar la concentración de ingrediente activo, y
 - añadir una solución espesante.

50 En un aspecto de la invención, la concentración de goma arábica varía entre el 1 y el 3 % en p/v en el producto final

En otro aspecto de la invención, la concentración de isocianato varía entre el 0,5 y el 1 % en p/v en el producto final

55 En un aspecto adicional de la invención, el isocianato es diisocianato de tolueno y/o diisocianato de isoforona y/o diisocianato de hexametileno y el triol es trimetilol propano.

En otro aspecto más de la invención, la relación molar de triol a isocianato es de 0,8:1,2 a 1,2:0,8.

60 En aún otro aspecto más de la invención, la concentración de agente anticongelante varía entre el 0,5 y el 1 % en p/v en el producto final.

El proceso anterior de preparación de una formulación agroquímica además comprende las etapas de:

- 65
- preparación de un concentrado en suspensión de imidacloprid mezclando imidacloprid, un agente anticongelante, al menos un tensioactivo y un agente anti-espumante en agua, seguido de molienda en mojado

- en un molino de perlas y ajustar la viscosidad de la suspensión mediante la adición de una solución espesante;
- mezcla de la formulación del concentrado en suspensión de imidacloprid obtenida de esta manera, la formulación de lambda-cialotrina microencapsulada y agua, y
- adición de una solución espesante.

5 La invención además se refiere al uso de las formulaciones de acuerdo con la invención para el control de insectos que afectan a cultivos comestibles y no comestibles.

Breve descripción de las figuras

10 **Figura 1:** Resultados de eficacia de la formulación de CS de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención frente a *Leptinotarsa decemlineata* en patata, en comparación con Karate®.

15 **Figura 2:** Resultados del daño por alimentación foliar expresados en % por *Leptinotarsa decemlineata* en las modalidades tratadas con la formulación de CS de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención en patata, en comparación con Karate®.

20 **Figura 3:** Resultados de eficacia de la formulación de CS de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención frente a *Helicoverpa armigera* en tomate, en comparación con Karate®.

25 **Figura 4:** Resultados del daño por alimentación foliar expresados en % por *Helicoverpa armigera* en las modalidades tratadas con la formulación de CS de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención en tomate, en comparación con Karate®.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una formulación que contiene microcápsulas de lambda-cialotrina en suspensión en agua, dichas cápsulas que se forman mediante un proceso de polimerización interfacial, en el que tiene lugar una reacción de polimerización en la superficie de las gotitas de una fase oleosa dispersada en una fase acuosa continua.

La fase oleosa comprende la sustancia activa, lambda-cialotrina y uno de los monómeros, un isocianato, mientras que la fase acuosa comprende el otro monómero, un triol, la reacción de polimerización entre los monómeros que da lugar a una poliurea, que forma una cubierta polimérica que encapsula la sustancia activa.

La relación molar entre el triol y el isocianato determina el grado de reticulación del polímero y, por lo tanto, la velocidad de liberación de la sustancia activa encapsulada.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una formulación combinada que comprende la lambda-cialotrina microencapsulada y una suspensión de partículas de imidacloprid, que es estable durante su almacenamiento y presenta menos riesgos para el solicitante en comparación con las formulaciones tradicionales, tales como, por ejemplo, concentrados emulsionables, ya que la fase continua es agua.

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "formulación de CS", "formulación de SC" y "formulación de ZC" son las denominaciones internacionales adoptadas por la FAO (Organización de Alimentos y Agricultura de las Naciones Unidas) para designar "suspensión acuosa de cápsulas", "suspensión acuosa de partículas sólidas finas" y "suspensión acuosa estable de microcápsulas y partículas sólidas finas".

El proceso para la preparación de la formulación agroquímica de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

i preparar una fase acuosa disolviendo el agente dispersante en agua, el agente dispersante preferido que es la goma arábiga; la concentración del agente dispersante en el producto final se encuentra en el intervalo del 1 al 3 % (p/v);

ii. preparar una fase oleosa disolviendo lambda-cialotrina, y un primer monómero (isocianato), en un disolvente aromático C₉ a C₁₂, tal como Solvesso 200 ND de Exxon Mobil; la concentración de isocianato que se encuentra en el intervalo del 0,5 al 1 % en p/v en el producto final y que se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno y sus mezclas;

iii dispersar la fase oleosa en la fase acuosa usando una mezcladora de alta cizalla con el fin de formar gotitas que tienen una distribución del tamaño de partículas con d₉₀ inferior a 13 µm;

iv. detener el mezclador de alto cizallamiento una vez que la dispersión se haya completado, y añadir una solución acuosa preparada previamente de un segundo monómero (un triol tal como trimetilolpropano) a la mezcla con agitación suave, de forma tal que la relación molar entre el triol y el isocianato varía de 0,8:1,2 a

1,2:0,8;

v. añadir un agente anticongelante a la mezcla, preferentemente un glicol, más preferentemente propilenglicol; la concentración del agente anticongelante que se encuentra en el intervalo del 0,5 al 1 % en p/v en el producto final;

vi. calentar de 50 a 70 °C aproximadamente, preferentemente a 60 °C, y dejar reaccionar durante 12 a 24 h con agitación suave, con el fin de desencadenar la reacción de polimerización interfacial entre el primer monómero disuelto en la fase oleosa y el segundo monómero disuelto en la fase acuosa para formar una cubierta polimérica alrededor de la lambda-cialotrina que contiene gotitas de la fase oleosa;

vii. enfriar a temperatura ambiente, añadir agua con el fin de ajustar la concentración de la sustancia activa, y una solución acuosa que contiene un agente bactericida, es decir, Preventol® Bit 20N (una solución glicólica acuosa a un mínimo del 20% de bencisotiazolinona) disponible en el mercado en Lanxess, y un agente anti-sedimentante, goma de xantano, designada en el presente documento de aquí en lo sucesivo como "solución espesante". La concentración de la solución de agente anti-sedimentante en la solución espesante es del 2 % en p/v y la concentración del agente bactericida es del 1 % en p/v. La viscosidad de la formulación se ajusta a 0,8-1,2 Pa·s aproximadamente;

viii. preparar un concentrado en suspensión de imidacloprid (formulación de SC), como sigue:

- añadir, por orden, agua, un agente anticongelante tal como propilenglicol, un agente dispersante, un agente humectante, un agente anti-espumante, e imidacloprid, y mezclar con el fin de obtener una suspensión homogénea (los agentes dispersantes preferidos son copolímeros de injerto no iónicos de metacrilato de polimetilo-óxido de polietileno, tales como Atlox 4913 disponible en el mercado en Croda, los agentes humectantes preferidos son éteres alquílicos de polioxietileno, tales como Atlox 4894 disponible en el mercado en Croda, y los agentes anti-espumantes preferidos son emulsiones de polidimetilsiloxano en agua, tales como AF9030 disponible en el mercado en Momentive Performance Materials, Inc.);

- bombear la mezcla resultante a través de un molino de perlas refrigerado (por ejemplo, un molino Dyno-mill), hasta que se obtenga una distribución del tamaño de partículas con un d_{90} dentro del intervalo de 5 a 10 μm ; y

- añadir, con agitación, el agente anti-espumante, seguido de una solución acuosa que consiste en un agente bactericida y un agente anti-sedimentante (solución espesante) para ajustar la viscosidad de la suspensión a 0,8-1,2 Pa·s aproximadamente;

ix. mezclar el concentrado en suspensión de imidacloprid obtenido anteriormente, la lambda-cialotrina microencapsulada obtenida en la etapa vii y agua, y

x. si es necesario, añadir, con agitación, una solución acuosa que consiste en un agente bactericida y un agente anti-sedimentante (solución espesante) para ajustar la viscosidad de la formulación a 0,8-1,2 Pa·s aproximadamente.

La formulación de ZC contiene de 9 a 15 g/l de lambda-cialotrina y de 50 a 100 g/l de imidacloprid.

En una realización más preferida, la formulación de ZC contiene 12 g/l de lambda-cialotrina y 75 g/l de imidacloprid.

Sorprendentemente, se comprobó que la formulación combinada de acuerdo con la invención muestra un efecto sinérgico cuando se compara con el uso individual de las mismas sustancias activas.

La formulación de ZC preparada por el proceso anterior se usa como insecticida en cultivos comestibles y no comestibles.

En particular, las formulaciones de ZC de la invención se usan para la protección de cultivos, incluyendo, pero no limitado a, insectos que causan daños en cultivos comestibles tales como, por ejemplo, patata, tomate, frutos de pepita, frutos de hueso, cítricos, vid y hortalizas y cultivos no comestibles tales como cultivos ornamentales, equipos y árboles forestales.

La tasa de aplicación de las formulaciones de la presente invención es de 0,0036 kg/ha aproximadamente a 0,0144 kg/ha aproximadamente de ingrediente activo microencapsulado y de 0,0225 kg/ha aproximadamente a 0,090 kg/ha aproximadamente de ingrediente activo suspendido, según la cosecha a proteger y las plagas a controlar.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una formulación de lambda-cialotrina microencapsulada que comprende 100 g/l de ingrediente activo

como sigue:

- se preparó una fase acuosa disolviendo 17,0 g de goma arábica en 325,0 g de agua;
- se preparó una fase oleosa disolviendo 99,3 g de lambda-cialotrina y 6,2 g de diisocianato de tolueno en 99,3 g de Solvesso 200 ND;
- la fase oleosa se dispersó en la fase acuosa usando una mezcladora de alta cizalla (velocidad lineal del rotor $13,9 \text{ ms}^{-1}$) con el fin de formar gotas con una distribución de tamaño con d_{90} inferior a $13 \mu\text{m}$;
- se preparó una solución de 4,8 g de trimetilolpropano en 7,2 g de agua y se añadió a la dispersión obtenida anteriormente;
- se añadieron 6,2 g de propilenglicol a la dispersión; y se calienta a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, con agitación suave;
- la dispersión se calentó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar con agitación suave durante 24 horas para formar una suspensión de cápsulas;
- la suspensión de cápsulas se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 133,0 g de una solución espesante y se mezcla.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación de ZC que comprende 12 g/l de lambda-cialotrina y 75 g/l de imidacloprid como sigue:

- a. se preparó una formulación de lambda-cialotrina microencapsulada como se describe en el ejemplo 1;
- b. se preparó una suspensión acuosa de imidacloprid como sigue:
 - se añadieron 350,0 g de imidacloprid a una solución que contiene 408,2 g de agua, 76,3 g de propilenglicol, 34,1 g de Atlox 4913, 23,8 g de Atlox 4894, 0,25 g de AF9030, y se mezcla con el fin de obtener una suspensión homogénea;
 - la suspensión resultante se bombea a través de un molino Dyno refrigerado, hasta que se obtuvo una distribución del tamaño de partículas con d_{90} dentro del intervalo de 5 a $10 \mu\text{m}$;
 - se añadieron 0,25 g de AF 9030, y
 - se añadieron 100,0 g de una solución espesante y se mezcla completamente;
- c. la formulación de ZC se preparó mezclando, con agitación suave, 210,1 g del concentrado en suspensión de imidacloprid obtenida en la etapa b) anterior, 118,4 g de la lambda-cialotrina microencapsulada obtenida en la etapa a) anterior y 663,9 g de agua, seguido de la adición de 7,6 g de una solución espesante.

Ejemplo 3

Como ejemplo adicional no limitante, se preparó una formulación de ZC que comprende 9 g/l de lambda-cialotrina y 50 g/l de imidacloprid como sigue:

- a) y b) se realizaron como se describe en el ejemplo 2.
- c) la formulación de ZC se preparó mezclando, con agitación suave, 140,7 g del concentrado en suspensión de imidacloprid obtenido en la etapa b) anterior, 89,3 g de la lambda-cialotrina microencapsulada obtenida en la etapa a) anterior y 751,9 g de agua, seguido de la adición de 18,0 g de una solución espesante.

ENSAYOS DE ESTABILIDAD:

Los ensayos de estabilidad se realizaron en las siguientes condiciones:

- Un ensayo de almacenamiento acelerado, en el que se almacena una muestra de la formulación en un horno durante 2 semanas a $54 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, y se comparan sus propiedades físico-químicas y técnicas con las de una muestra del mismo lote que no se sometió al ensayo. Este ensayo está destinado a representar una simulación del comportamiento de una formulación después de un periodo de almacenamiento de 2 años.
- Un ensayo de estabilidad a baja temperatura, realizado por ciclos de temperatura de la muestra de la formulación entre $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $-10 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ en ciclos de 18 horas de congelación/6 horas de fusión, para un total de 4 ciclos, después de lo cual se comparan sus propiedades físicas y químicas con las de una muestra del mismo lote que no se sometió a ensayo.

Estos ensayos se realizaron de acuerdo con las siguientes leyes y directrices, que se incluyen este documento como referencia:

- Reglamento (CE) N.º 1107/2009 de 21 de octubre de 2009 y el Reglamento de la Comisión (UE) N.º 545/2011 de 10 de junio de 2011.

- Manual sobre Desarrollo y Uso de la FAO y Especificaciones para Plaguicidas de la OMS, noviembre de 2010 - segunda revisión de la primera edición.
- Manuales CIPAC vol. 1A a N, Collaborative International Pesticides Analytical Council.

5

A. Formulación de CS de lambda-cialotrina de 100 g/l

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas y químicas de la formulación de CS de lambda-cialotrina de 100 g/l preparada según el ejemplo 1 antes y después del ensayo de almacenamiento acelerado.

10

Tabla 1 - Resultados del ensayo de almacenamiento acelerado

		Antes del ensayo de almacenamiento acelerado	Después del ensayo en almacenamiento acelerado
Contenido de lambda-cialotrina g/l		103,6	103,1
pH (1 % de suspensión en agua)		5,9	5,9
Capacidad de suspensión (%) a una concentración máxima de aplicación de campo		94	101
Espontaneidad de la dispersión (%)		101	101
Espuma persistente (ml de espuma) después de 1 minuto		0,0	No determinado
Ensayo de tamiz húmedo (% de material > 75 µm)		0,01	0,02
Distribución del tamaño de partícula	10,00 % < (µm)	0,89	0,87
	50,00 % < (µm)	2,74	2,59
	90,00 % < (µm)	6,35	5,78
	95,00 % < (µm)	7,78	6,97
Capacidad de vertido (%)	Residuo	3,9	4,4

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas y químicas de la formulación de CS anterior antes y después del ensayo de estabilidad a baja temperatura.

15

Tabla 2 - Resultados del ensayo de estabilidad a baja temperatura.

		Antes del ensayo de congelación/descongelación	Después del ensayo de congelación/descongelación
Contenido de lambda-cialotrina g/l		103,6	98,1
pH (1 % de suspensión en agua)		5,9	5,9

Los resultados anteriores demuestran que la formulación de CS de acuerdo con la invención muestra buenas características de estabilidad.

20

B. Formulación de ZC de 12 g/l de lambda-cialotrina y de 75 g/l de imidacloprid

La Tabla 3 muestra las propiedades físicas y químicas de la formulación de ZC anterior, preparada según el ejemplo 2, antes y después del ensayo de almacenamiento acelerado.

25

Tabla 3 - Resultados del ensayo de almacenamiento acelerado.

		Antes del ensayo de almacenamiento acelerado	Después del ensayo en almacenamiento acelerado
Contenido g/l	Lambda-cialotrina	13,4	12,8
	Imidacloprid	75,2	75,4
Lambda-cialotrina libre (% sobre el contenido total)		0,42	0,68
Determinación del pH		6,2	6,0
Capacidad de suspensión (%) a una concentración máxima de aplicación de campo	Lambda-cialotrina	109	109
	Imidacloprid	105	100
Espontaneidad de la dispersión (%)	Lambda-cialotrina	96	96
	Imidacloprid	96	92
Espuma persistente (ml de espuma) después de 1 minuto		0	0
Ensayo de tamiz húmedo (% de material > 75 µm)		0,01	0,04

Distribución del tamaño de partícula	10,00 % < (µm)	0,81	0,80
	50,00 % < (µm)	3,49	3,20
	90,00 % < (µm)	7,86	7,92
	95,00 % < (µm)	9,33	9,47
Capacidad de vertido (%)	Residuo	3,96	3,29
	Residuo lavado	0,27	0,26

Los resultados anteriores demuestran que la lambda-cialotrina y el imidacloprid no muestran, después del ensayo acelerado, un porcentaje de degradación relativa superior al 5 %, que cumple con los requisitos del "Manual para el desarrollo y uso de las especificaciones de la FAO y la OMS para plaguicidas, noviembre 2010".

5 También es importante el porcentaje de lambda-cialotrina libre en relación con el contenido total de esta sustancia activa encontrada en la muestra del producto, que es de solo el 0,42 % y el 0,68 %, antes y después del ensayo acelerado, respectivamente. Esto significa que solo se encuentra fuera de la propia cápsula una cantidad muy pequeña de esta sustancia activa, incluso después del ensayo acelerado. Este es un factor beneficioso importante en términos de uso final de la composición de la presente invención, debido a las características irritantes de la piel de la lambda-cialotrina mencionadas anteriormente en este documento.

10 La capacidad de suspensión de la composición se evaluó por MT 161 de CIPAC. La FAO especifica un mínimo del 60 % que se encuentra en suspensión después de 30 minutos a 30 °C en agua D de CIPAC convencional. La Tabla 3 muestra un porcentaje de capacidad de suspensión, antes y después del ensayo acelerado para ambas sustancias activas igual o superior al 100 %, muy por encima del mínimo requerido.

15 La espontaneidad de la dispersión se determinó en % de acuerdo con MT 160 de CIPAC, usando agua D de CIPAC convencional a 30 ± 1 °C y muestra que ambas sustancias activas se dispersan bien (por encima del 90 %), antes y después del ensayo acelerado.

20 La capacidad de vertido se determinó en % de acuerdo con MT 148 de CIPAC. El ensayo de la capacidad de vertido es una medida directa de cómo puede influir la viscosidad en el producto, en concreto, la manipulación, en particular, la facilidad o dificultad para eliminar todo el contenido del paquete agroquímico y enjuagar el paquete por razones medioambientales. A pesar de que el residuo de la composición de acuerdo con la invención era del 3,96 % después de verter el contenido del envase, un solo aclarado del envase interno fue suficiente para reducir el "contenido de residuos" a un mero 0,27 %, un valor muy bajo e interesante en términos de uso final y también en términos medioambientales.

25 La persistencia de la espuma (ml) se determinó de acuerdo con MT 47.2 de CIPAC, y la suspensión formada después de la dispersión del producto en agua D de CIPAC convencional no presentaba nada de persistencia de la espuma después de 1 minuto.

30 La Tabla 4 muestra las propiedades físicas y químicas de la formulación de ZC anterior antes y después del ensayo de estabilidad a baja temperatura.

Tabla 4 - Resultados del ensayo de estabilidad a baja temperatura.

		Antes del ensayo de congelación/descongelación	Después del ensayo de congelación/descongelación
Contenido g/l	Lambda-cialotrina	13,4	13,4
	Imidacloprid	75,2	75,2
Lambda-cialotrina libre (% sobre el contenido total)		0,42	0,45
Determinación del pH		6,2	6,1
Distribución del tamaño de partícula	10,00 % < (µm)	0,81	0,91
	50,00 % < (µm)	3,49	3,28
	90,00 % < (µm)	7,86	7,93
	95,00 % < (µm)	9,33	9,53

40 Después del ensayo de estabilidad a baja temperatura, el contenido de ambas sustancias activas se mantuvo inalterado. Como se ha mencionado anteriormente, el porcentaje de lambda-cialotrina libre en relación con el contenido total de la composición es de gran importancia. Los valores, antes y después del ensayo de congelación/descongelación son del 0,42 % y el 0,45 %, respectivamente, lo que significa que las micro-cápsulas de lambda-cialotrina no se rompen físicamente bajo tensión a baja temperatura y mantienen casi todo el contenido de lambda-cialotrina en el interior de las microcápsulas. Como se ha descrito anteriormente, este es un factor importante para mantener el riesgo de irritación de la piel del producto, debido a la lambda-cialotrina, a un nivel muy bajo.

También se puede observar que no hay cambios significativos en el tamaño de partícula encontrado después de los

ensayos. Esto es de gran importancia en el uso final de la composición de acuerdo con la invención, en particular en lo que se refiere a la eficacia de pulverización en el campo.

Estudios biológicos

5 Los estudios para evaluar la eficacia biológica y el daño por alimentación foliar de las composiciones de acuerdo con la invención, contra

- Escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) en patata en el caso de la formulación de ZC, y
- 10 – Escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y gusano bellotero del algodón (*Helicoverpa armigera*) en patata y tomate en el caso de la formulación de CS de lambda-cialotrina,

15 fueron realizados por Eurofins Agrosience Services GmbH (Stade, Alemania), que está oficialmente reconocida como cualificada para realizar los ensayos de eficacia de acuerdo con las Directivas de la Comisión Europea y la aplicación de los requisitos de GEP (Buenas Prácticas Experimentales) siguiendo las directrices de la Organización Europea y Mediterránea de Protección de las Plantas (EPPO).

1. Formulación de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid (de acuerdo con la presente invención) frente a formulación (CS) de lambda-cialotrina y formulación de imidacloprid (SC)

20 1.1. Eficacia biológica contra el escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y daño por alimentación foliar en patata

25 Se realizó un estudio para evaluar la eficacia biológica de la formulación de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid (de acuerdo con la presente invención) frente a Lambda-cialotrina en forma de una suspensión de cápsulas (CS) con una concentración de 100 g/l y también imidacloprid en forma de concentrado en suspensión (SC) con una concentración de 200 g/l, contra escarabajos de la patata sobre hojas de patata.

Descripción de los estudios:

30 A. Ensayo previo:

35 El estudio consistió en un ensayo previo, en el que se usaron los datos de mortalidad para estimar la CL₇₀, CL₈₀, CL₉₀ (concentración letal) de los ingredientes activos individuales y la mezcla de ingredientes activos, y un ensayo principal, en el que se realizó la aplicación de cada uno de los elementos de ensayo de acuerdo con las concentraciones CL determinadas en el ensayo previo.

A.1. Condiciones usadas

- 40 a) Partiendo del control (agua), se sumergieron discos de hojas de patata (Ø 2,5 cm) durante 30 segundos en la sustancia de ensayo (composición de ZC de lambda-cialotrina más imidacloprid). Después de secar en una red en 45 minutos, se colocaron en placas petri. Cinco minutos antes de iniciar el experimento, cada disco de hoja se colocó sobre un papel de filtro humedecido con 0,5 ml de agua destilada.
- 45 b) se pusieron 5 larvas recién eclosionadas en cada uno de los discos de hojas en las placas petri.
- c) 5, 24 y 48 horas después del comienzo del ensayo, se determinaron las condiciones de las larvas y se clasificó el número de larvas en las siguientes categorías:
 - "Vivas" (cuando respondían normalmente después de tocarlas con suavidad), o
 - "Muertas o moribundas" (cuando respondían de forma anormal después de tocarlas con suavidad).

50 Se calculó el porcentaje de mortalidad para cada réplica a partir del número de larvas muertas o moribundas en relación con el número de larvas introducidas. Para este cálculo, la mortalidad se define como el número de larvas muertas. El % de mortalidad se corrigió de acuerdo con los resultados correspondientes del grupo de control mediante la siguiente fórmula de Abbott (Abbott, W.S., 1925, A method of computing the effectiveness of an Insecticide, J. of Econ. Entomol. 18, 265-267), modificado por Schneider-Orelli (SCHNEIDER-ORELLI O., 1947, Entomologisches Praktikum, Aarau, 2. Auflage):

$$M_{corr} = \left(\frac{M_t - M_c}{100 - M_c} \right) \cdot 100\%$$

60 donde,

M_{corr} = % de mortalidad corregido
 M_t = % de mortalidad del grupo de ensayo
 M_c = % de mortalidad del grupo de control

A continuación, estos datos de mortalidad se usaron para estimar los valores de CL₇₀, CL₈₀, CL₉₀ (concentración letal) con el procedimiento de Probit (modelo normal) con los datos de evaluación de 5 h, 24 h y 48 h. Estos valores se presentan en la Tabla 5 a continuación.

5

Tabla 5 - Concentraciones letales

	CL ₇₀	CL ₈₀	CL ₉₀
Concentraciones de producto de lambda-cialotrina + imidacloprid (calculado)	1,73 ml	2,44 ml	3,94 ml
Concentraciones correspondientes de i.a. en lambda-cialotrina e imidacloprid	0,024 g de lambda-cialotrina	0,034 g de lambda-cialotrina	0,054 g de lambda-cialotrina
	0,119 g de imidacloprid	0,168 g de imidacloprid	0,272 g de imidacloprid
Concentraciones de producto de lambda-cialotrina (calculado)	0,244 ml	0,346 ml	0,550 ml
Concentraciones de producto de imidacloprid (calculado)	0,561 ml	0,792 ml	1,282 ml

B. Ensayo principal

10 Este ensayo principal se realizó de la misma manera que el ensayo previo. Adicionalmente a la composición de ZC de lambda-cialotrina más imidacloprid, se sometieron a ensayo individualmente composiciones de lambda-cialotrina (CS, 100 g/l) e imidacloprid (SC, 200 g/l). La aplicación de cada elemento del ensayo se realizó con la concentración letal calculada (CL₇₀, CL₈₀ y CL₉₀) en la Tabla 5.

15 El porcentaje de mortalidad se calcula a partir del número de larvas muertas o moribundas en relación con el número de larvas introducidas. A continuación, se calcularon los efectos sinérgicos según la ecuación de Colby (Colby, R.S., 1967: Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations. Weeds 1S, S.20-22) mostrada a continuación. Estos resultados de la mortalidad y la eficacia se presentan en la siguiente Tabla 6.

$$E = x + y - \left(\frac{x \times y}{100} \right)$$

20

donde:

E: eficacia esperada en %

x: eficacia del ingrediente activo 1 en %

25

y: eficacia del ingrediente activo 2 en %

Tabla 6 - Mortalidad y resultados sinérgicos para las tres concentraciones letales calculadas

Tratamiento		Tiempo (horas)	Número de muestras	Mortalidad (número de individuos)	Mortalidad en	Mortalidad corregida	Mortalidad esperada de acuerdo con Colby	Altura de la sinergia (%)
Control Lambda-cialotrina + imidacloprid	Control	5	40	0	0	-	-	-
	CL ₇₀	5	40	19	47,5	47,5	43,0	4,5
	CL ₈₀	5	40	27	67,5	67,5	63,4	4,1
Control Lambda-cialotrina + imidacloprid	Control	5	40	30	75	75	61,8	13,2
	CL ₇₀	24	40	1	2,5	-	-	-
	CL ₈₀	24	40	30	75	74,4	58,6	15,8
Control Lambda-cialotrina + imidacloprid	Control	24	40	37	92,5	92,3	75,4	16,9
	CL ₇₀	24	40	38	95	94,9	76,3	18,6
	CL ₈₀	24	40	1	2,5	-	-	-
Control Lambda-cialotrina + imidacloprid	Control	48	40	37	92,5	92,3	65,5	26,8
	CL ₇₀	48	40	39	97,5	97,4	88,5	8,9
	CL ₈₀	48	40	39	97,5	97,4	90,4	7,0

La Tabla 6 resume los resultados del ensayo principal, incluyendo la mortalidad por la fórmula de Abbot (1925) modificada por Schneider-Orelli (1947), los efectos esperados calculados según Colby y el efecto sinérgico observado. Se da un efecto sinérgico con cualquier concentración letal en todo momento de la evaluación. La última evaluación (48 horas) muestra la sinergia más alta a CL₇₀.

Sorprendentemente, la composición insecticida de acuerdo con la presente invención presenta un mayor control de los insectos, con concentraciones inferiores o iguales a las que se observan cuando los ingredientes activos se aplican individualmente. La composición insecticida de la presente invención no es solo una mezcla de ambos ingredientes que resulta en la agregación de las propiedades que se muestran de forma individual, sino que más bien la formulación de acuerdo con la invención muestra sinergia proporcionando una propiedad inesperada para una amplia gama de CL relevantes.

2. Formulación de CS de lambda-cialotrina (de acuerdo con la presente invención) frente a Lambda-cialotrina (CS; 100 g/l) en forma de KARATE®

Los estudios se realizaron en instalaciones de invernadero para evaluar la eficacia biológica de la formulación de acuerdo con la invención contra plagas del escarabajo de la patata y el gusano bellotero del algodón, y el daño por alimentación foliar, en cultivos de patata y tomate, respectivamente. Estos estudios también incluyeron ensayos de eficacia sobre las plagas mencionadas y evaluación de los daños por alimentación foliar del producto de referencia KARATE®, con Zeon Technology. En los estudios se usaron la variedad solista de patata y la variedad de tomate Montfavet.

2.1. Eficacia biológica contra el escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y daño por alimentación foliar, en la patata

Descripción del ensayo:

Se tomaron muestras de escarabajo de la patata adulto en plantas de patata en una estructura cubierta con una gasa. Los huevos producidos por las muestras se usaron para el ensayo sensibilidad. Se cultivaron poblaciones sensibles y las larvas resultantes se sometieron a ensayo en estudios de eficacia.

Para la determinación de la eficacia contra el escarabajo de la patata, se evaluaron el número de larvas y el porcentaje de daño en todas las plantas 5 h, 24 h, 5 días y 7 días después de la aplicación de las composiciones, con una concentración de 100 g/l y una tasa de dosificación de 1,5 g/hl de cada uno de los ingredientes activos. Los datos obtenidos se evaluaron estadísticamente. Se calcularon los grados de acción y los resultados de los daños por alimentación foliar en consecuencia para la composición reivindicada en el presente documento frente al producto de referencia. Los resultados se presentan en la Tabla 7, la Figura 1 y la Figura 2.

Tabla 7 - Eficacia de acuerdo con Abbot contra *Leptinotarsa decemlineata* y el porcentaje medio de daño por alimentación foliar

	Formulación de CS de acuerdo con la invención (100 g/l)	Producto de referencia (KARATE®, 100 g/l, con Zeon Tech.)
Preparación	0,0	0,0
5 horas	57,5	61,3
24 horas	67,9	80,8
3 días	80,5	86,3
7 días	86,7	84,9
Daño por alimentación (% medio)		
Preparación	0	0
5 horas	6,09	5,78
24 horas	11,41	10,94
3 días	14,38	15,16
7 días	19,38	17,50

El presente ensayo demuestra la eficacia de la composición de acuerdo con la invención frente del escarabajo de la patata. El número de larvas se redujo considerablemente durante el experimento y mostró un efecto de choque similar y una tasa de alimentación foliar en porcentaje similar en comparación con el producto de referencia.

2.2. Eficacia biológica contra el gusano bellotero del algodón (*Helicoverpa armigera*) y daño por alimentación foliar, en tomate

Descripción del ensayo:

Se incubaron huevos de oruga *in situ* y los animales se transfirieron a las plantas de tomate el mismo día.

Para determinar la eficacia contra el gusano bellotero del algodón, se evaluaron el número de larvas y el porcentaje de daño en todas las plantas 5 h, 24 h, 5 días y 7 días después de la aplicación de las composiciones, con una concentración de 100 g/l y una tasa de dosificación de 2,0 g/hl de cada uno de los ingredientes activos. Las larvas se inocularon 24 horas (+/- 2 horas) antes de su aplicación y se trataron junto con las plantas. Los datos obtenidos se evaluaron estadísticamente. Se calcula el grado de acción y el daño por alimentación foliar en consecuencia para la composición reivindicada en el presente documento frente al producto de referencia. Estos valores se presentan en la Tabla 8, la Figura 3 y la Figura 4.

Tabla 8 - Eficacia de acuerdo con Abbot contra *Helicoverpa armigera* y porcentaje medio de daño por alimentación foliar

	Formulación de CS de acuerdo con la invención (100 g/l)	Producto de referencia (KARATE®, 100 g/l con Zeon Tech.)
Preparación	0,0	0,0
5 horas	95,6	88,8
24 horas	95,6	88,7
3 días	96,8	88,7
7 días	99,3	89,4
Daño por alimentación (% medio)		
Preparación	0	0
5 horas	3,69	4,00
24 horas	3,69	4,00
3 días	3,91	4,25
7 días	3,91	4,34

El ensayo actual demuestra la eficacia de la composición de acuerdo con la invención contra el gusano bellotero del algodón en tomate. El número de larvas se redujo significativamente 7 días después de la aplicación, mostraba un efecto de choque similar y no presentaba una tasa de alimentación inferior, en comparación con el producto de referencia.

Ensayos de campo para la evaluación de la eficacia biológica

La realización de los ensayos de campo descritos a continuación tenía la única intención de evaluar la eficacia biológica contra plagas de cultivos comunes y peligrosas. Esta evaluación se realizó comparando las composiciones reivindicadas en la presente memoria frente a los productos comercializados de referencia: KARATE®, comercializado por Syngenta en el caso de la formulación de CS de lambda-cialotrina, y AFICION®, comercializado por Makhteshim en el caso de la formulación de ZC de lambda-cialotrina más imidacloprid. El último producto, AFICION®, consiste en un concentrado de emulsión que comprende ciflutrina (25 g/l) e imidacloprid (75 g/l) como sustancias activas. Como será evidente por la siguiente descripción, el nivel de control de insectos y el daño por alimentación foliar conseguido usando las composiciones de acuerdo con la invención son comparables a los resultados presentados por los productos de referencia.

A. Control de escarabajo (*Leptinotarsa decemlineata*) en cultivos de patata

Los ensayos se realizaron de acuerdo con los siguientes protocolos de la Organización Europea y Mediterránea de Protección de las Plantas (EPPO):

- PP 1/112 (3) - *Leptinotarsa decemlineata*;
- PP 1/152 (2) - Diseño y análisis de ensayos de evaluación de la eficacia;
- PP 1/181 (3) - Realización y presentación de informes de los ensayos de evaluación de la eficacia que incluye una buena práctica experimental.

Procedimiento experimental

Las composiciones se aplicaron en bloques aleatorios con cuatro réplicas usando un testigo para el tratamiento estadístico de los datos. El área de la parcela unitaria era de 24,8 m² (3,1 m x 8 m). La distancia usada entre las líneas de la patata fue de 0,7 m y entre las plantas fue de 0,3 m, para un total de 120 plantas aproximadamente por cada parcela unitaria. La aplicación se realizó al comienzo de los primeros estadios de larva del escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*).

A.1 Composición de CS de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención frente a KARATE®

La concentración usada en el ensayo de campo era de 20 ml/hl (2,0 g/hl de ingrediente activo) tanto para la composición de acuerdo con la invención como para la del producto de referencia KARATE®.

Las evaluaciones se realizaron en 10 plantas de patata por parcela unitaria, y los escarabajos se contaron en su estado de larva, según el protocolo OEPP representado anteriormente. Los recuentos se realizaron en diferentes momentos de la siguiente manera para 3 variedades de patata diferentes:

5 Hermes: Antes de la aplicación, 3, 8 y 14 días después de la aplicación.

Arranconsul: Antes de la aplicación, 2, 7 y 11 días después de la aplicación.

10 Condor: Antes de la aplicación, 2, 7 y 14 días después de la aplicación.

La eficacia y daño por alimentación foliar se calcularon usando un análisis estadístico adecuado usado habitualmente por el experto en la materia y los resultados se presentan en la Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11.

Tabla 9 - Eficacia y daño por alimentación foliar en patata, variedad Hermes

		Composición de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención (CS, 100 g/l)	Karate con Zeon Technology (CS, 100 g/l)
% de eficacia	3 días	70,45	63,90
	8 días	81,82	78,32
	14 días	82,14	79,54
Daño por alimentación foliar (%)	14 días	5,63	6,25

15 Tabla 10 - Eficacia y daño por alimentación foliar en patata, variedad Arranconsul

		Composición de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención (CS, 100 g/l)	Karate con Zeon Technology (CS, 100 g/l)
% de eficacia	2 días	72,13	75,91
	7 días	81,43	83,48
	14 días	82,48	86,78
Daño por alimentación foliar (%)	14 días	18,75	11,25

Tabla 11 - Eficacia y daño por alimentación foliar en patata, variedad Condor

		Composición de lambda-cialotrina de acuerdo con la invención (CS, 100 g/l)	Karate con Zeon Technology (CS, 100 g/l)
% de eficacia	2 días	46,98	60,23
	7 días	69,83	66,87
	14 días	87,66	86,99
Daño por alimentación foliar (%)	14 días	15,00	20,00

20 Los resultados anteriores muestran que no hay diferencias estadísticas significativas entre la composición de acuerdo con la invención y el producto de referencia, las dos con grados de acción biológica comparable.

A.2 composición de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid de acuerdo con la invención frente a AFICION®

25 La concentración usada en el ensayo de campo fue de 100 ml/hl (7,5 g/hl de imidacloprid y 1,2 g/hl de lambda-cialotrina) para la composición de acuerdo con la invención, y de 100 ml/hl (7,5 g/hl de imidacloprid y 2,5 g/hl de ciflutrina) para el producto de referencia AFICION®.

30 Las evaluaciones se realizaron en 10 plantas de patata por parcela unitaria, y los escarabajos se contaron en su estado de larva, según el protocolo OEPP representado anteriormente. Los recuentos se realizaron en diferentes

momentos de la siguiente manera para 3 variedades de patata diferentes:

Hermes: Antes de la aplicación, 3, 8 y 14 días después de la aplicación.

5 Picasso: Antes de la aplicación, 3, 7 y 14 días después de la aplicación.

Arranconsul: Antes de la aplicación, 4, 8 y 15 días después de la aplicación.

10 La eficacia y daño por alimentación foliar se calcularon usando un análisis estadístico adecuado usado habitualmente por el experto en la materia y los resultados se presentan en la Tabla 12, Tabla 13 y Tabla 14.

Tabla 12 - Eficacia y daño por alimentación foliar en patata, variedad Hermes

		Composición de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid de acuerdo con la invención (ZC, 75 g/l; 12 g/l)	AFICION® (CE, con 25 g/l de ciflutrina y 75 g/l de imidacloprid)
% de eficacia	3 días	98,97	99,56
	8 días	100	100
	14 días	97,98	100
Daño por alimentación foliar (%)	14 días	2,50	2,50

Tabla 13 - Eficacia y daño foliar en patata, variedad Arranconsul

		Composición de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid de acuerdo con la invención (ZC, 75 g/l; 12,5 g/l)	AFICION® (CE, con 25 g/l de ciflutrina y 75 g/l de imidacloprid)
% de eficacia	4 días	100	100
	8 días	99,88	100
	15 días	99,29	99,80
Daño por alimentación foliar (%)	15 días	5,00	3,13

15 Tabla 14 - Eficacia y daño por alimentación foliar en patata, variedad Picasso

		Composición de ZC de lambda-cialotrina e imidacloprid de acuerdo con la invención (ZC, 75 g/l; 12,5)	AFICION® (CE, con 25 g/l de ciflutrina y 75 g/l de imidacloprid)
% de eficacia	3 días	100	100
	7 días	100	100
	14 días	100	100
Daño por alimentación foliar (%)	14 días	3,75	4,38

20 Los resultados anteriores muestran que la formulación de acuerdo con la invención no muestra ninguna diferencia de significación estadística cuando se compara con el producto de referencia y posee una eficacia biológica comparable. El concentrado en emulsión disponible en el mercado podría adolecer de problemas respecto a la aplicación de uso final, en el sentido de que el piretroide irritante de la piel está presente en forma libre. Por otro lado, la formulación de ZC de acuerdo con la presente invención no muestra una disminución de la eficacia debido a que el piretroide esté encapsulado, lo que la hace beneficiosa y con una facilidad de uso sorprendente en términos de seguridad ambiental para el usuario final.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación agroquímica que comprende lambda-cialotrina microencapsulada suspendida en agua, **caracterizada por que**
- 5
- las microcápsulas están fabricadas de un poliuretano,
 - al menos el 90 % de las microcápsulas tienen un diámetro inferior a 13 µm, y comprende, además, partículas en suspensión de imidacloprid,
- 10 en la que la concentración de lambda-cialotrina varía entre 9 y 15 g/l, y la concentración de imidacloprid varía entre 50 y 100 g/l.
2. La formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la concentración de lambda-cialotrina es de 12 g/l y la concentración de imidacloprid es de 75 g/l.
- 15
3. Un proceso de producción de la formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** comprende las siguientes etapas:
- preparar una fase acuosa disolviendo goma arábica en agua;
 - preparar una fase oleosa disolviendo lambda-cialotrina y un isocianato en un disolvente aromático C₉ a C₁₂;
 - dispersar la fase oleosa en la fase acuosa usando una mezcladora de alta cizalla;
 - añadir a la dispersión una solución en agua preparada previamente de un triol;
 - añadir un agente anticongelante, calentar a una temperatura en el intervalo de 50 a 70 °C y dejar reaccionar durante 24 horas con agitación suave;
 - enfriar a temperatura ambiente, añadir agua con el fin de ajustar la concentración del ingrediente activo, y
 - añadir una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona para obtener lambda-cialotrina microencapsulada,
- 20 que además comprende las etapas de
- preparar un concentrado en suspensión de imidacloprid mezclando imidacloprid, un agente anticongelante, al menos un tensioactivo y un agente anti-espumante en agua, seguido de molienda en mojado en un molino de perlas y ajustar la viscosidad de la suspensión mediante la adición de una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona;
 - mezclar la formulación de concentrado en suspensión de imidacloprid obtenida de esta forma, la lambda-cialotrina microencapsulada y agua, y
 - añadir una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona.
- 25
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el isocianato es diisocianato de tolueno y/o diisocianato de isoforona y/o diisocianato de hexametileno y el triol es trimetilol propano.
- 30
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3 **caracterizado por que** la relación molar de triol a isocianato es de 0,8:1,2 a 1,2:0,8.
- 35
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado por que** comprende las etapas de:
- 40
- 45 preparar una formulación de lambda-cialotrina microencapsulada por
- disolución de 17,0 partes en peso de goma arábica en 325,0 partes en peso de agua;
 - preparación de una fase oleosa disolviendo 99,3 partes en peso de lambda-cialotrina y 6,2 partes en peso de diisocianato de tolueno en 99,3 partes en peso de un disolvente aromático C₉ a C₁₂;
 - dispersión de la fase oleosa en la fase acuosa mediante el uso de una mezcladora de alta cizalla para formar gotitas que tienen una distribución de tamaño con d₉₀ inferior a 13 µm;
 - preparación de una solución de 4,8 partes en peso de trimetilolpropano en 7,2 partes en peso de agua;
 - adición de la solución anterior a la dispersión obtenida previamente;
 - adición de 6,2 partes en peso de propilenglicol a la dispersión y calentar a 60 °C, y dejar reaccionar durante 24 horas a 60 °C, con agitación suave;
 - enfriamiento a temperatura ambiente, adición de 133,0 partes en peso de una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona y mezclar;
- 50
- 55
- 60 que además comprende las etapas de preparar un concentrado en suspensión de imidacloprid que comprende las etapas de:
- adición de 408,2 partes en peso de agua, 76,3 partes en peso de propilenglicol, 34,1 partes en peso de un copolímero de injerto de metacrilato de polimetilo-óxido de polietileno, 23,8 partes en peso de un éter alquílico de polioxietileno, 0,25 partes en peso de una emulsión acuosa de polidimetilsiloxano, 350,0 partes en peso de imidacloprid y su mezcla con el fin de obtener una suspensión homogénea;
- 65

- bombeo de la mezcla resultante a través de un molino de perlas refrigerado hasta que se obtiene una distribución de tamaño de partículas con d_{90} dentro del intervalo de 5 a 10 μm ;
- adición de 0,25 partes en peso de una emulsión de polidimetilsiloxano acuoso;
- 5 - adición de 100,0 partes en peso de una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona y su mezcla completa;
- mezcla, con agitación suave, de 210,1 partes en peso del concentrado en suspensión de imidacloprid obtenido en la etapa anterior con 118,4 partes en peso de la formulación de lambda-cialotrina microencapsulada y 663,9 partes en peso de agua;
- 10 - adición de 7,6 partes en peso de una solución acuosa que contiene el 2 % de goma de xantano y el 0,2 % de una bencisotiazolinona y su mezcla completa para obtener una formulación de ZC que comprende 12 g/l de lambda-cialotrina y 75 g/l de imidacloprid.

7. Uso de la formulación de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se aplica para el control de insectos que afectan a cultivos comestibles seleccionados del grupo que comprende patata, tomate, frutos de pepita, frutos de hueso, cítricos, vid, hortalizas, maíz, cereales; y cultivos no comestibles seleccionados del grupo que comprende cultivos ornamentales, equipos y árboles forestales.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se aplica para el control del escarabajo de la patata.

20

Figura 1

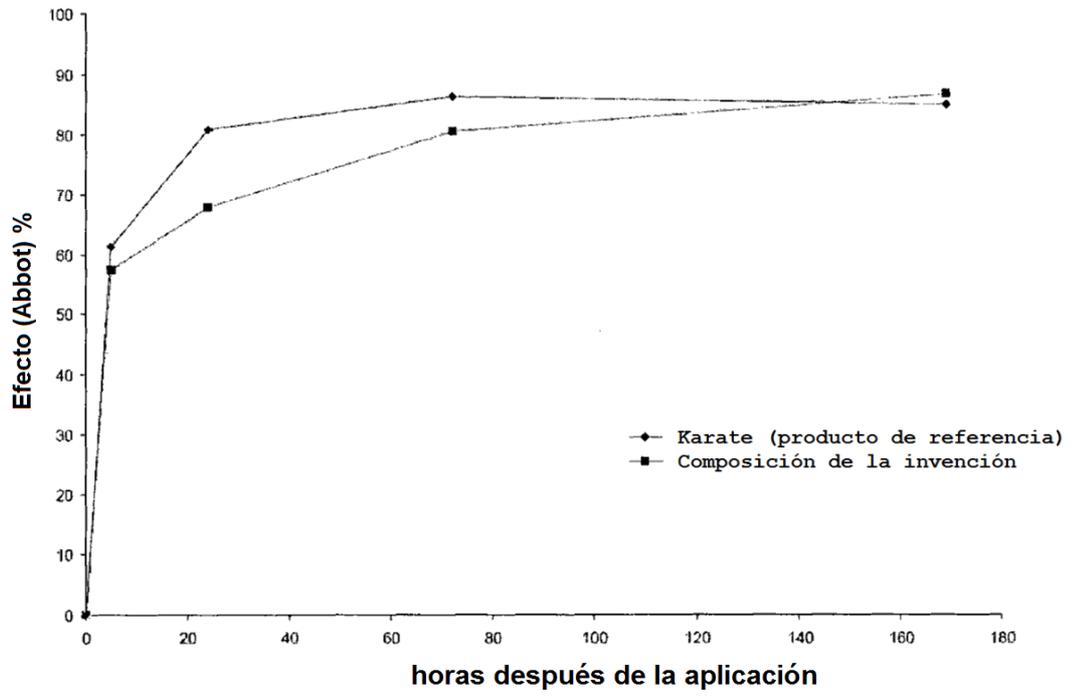


Figura 2

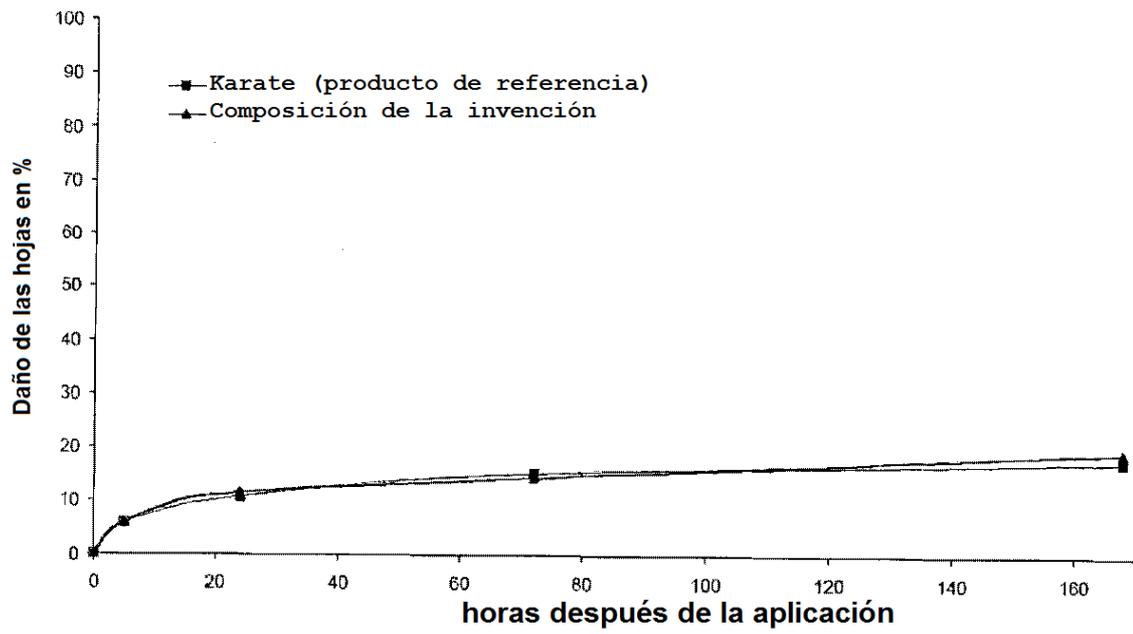


Figura 3

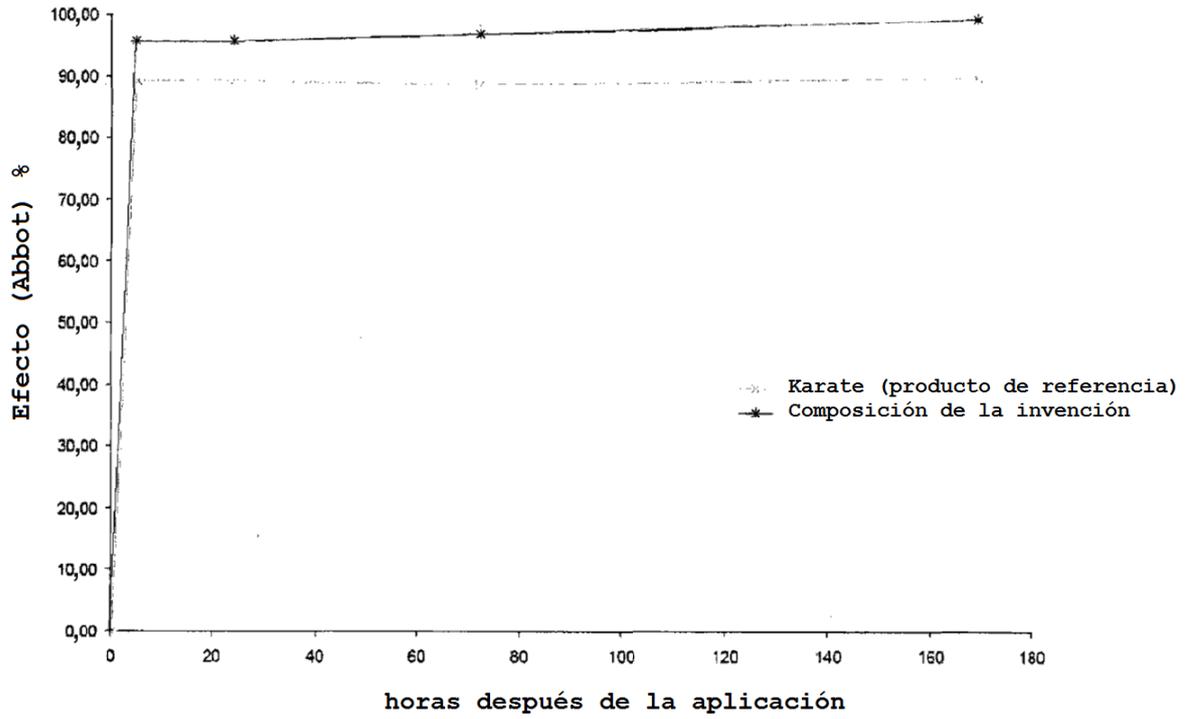


Figura 4

