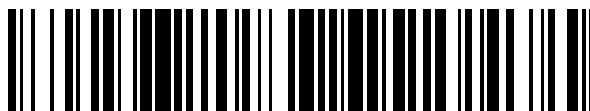


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 910**

51 Int. Cl.:

**A01N 53/00** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01N 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13708438 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 2825045**

54 Título: **Formulación de concentrado líquido que contiene un insecticida de piripiropeno II**

30 Prioridad:

**12.03.2012 US 201261609412 P**

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

**18.04.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**XU, WEN y  
POHLMAN, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 566 910 T3**

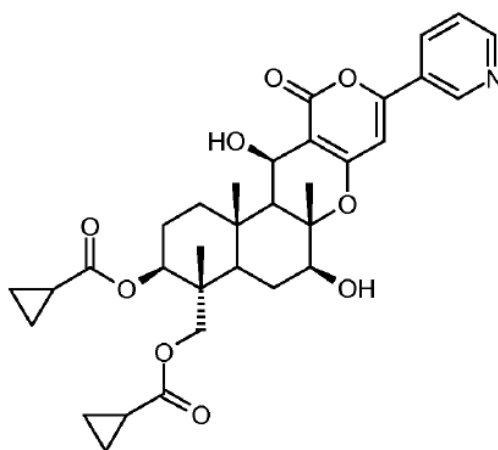
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de concentrado líquido que contiene un insecticida de piriropeno II

La presente invención se refiere a una formulación de concentrado líquido que comprende un pesticida de piriropeno de fórmula I tal como se define a continuación y un alcohol alifático alcoxilado como adyuvante. Además, la invención se refiere al uso de las formulaciones para el tratamiento de plantas y semillas y a métodos correspondientes.

Se sabe del documento WO 2009/081851 (compuesto n.º 4) que el derivado de piriropeno de fórmula I



(Fórmula I)

10 presenta actividad insecticida y que es útil para la protección de cultivos. En particular, el documento WO 2009/081851 da a conocer diversas formulaciones agroquímicas del derivado I de piriropeno y aditivos adecuados para tales formulaciones.

También se dan a conocer formulaciones agroquímicas de derivados de piriropeno que incluyen aditivos adecuados en los documentos EP 2 119 361 y EP 1 889 540.

15 El derivado I de piriropeno puede prepararse mediante el procedimiento descrito en el documento WO 2006/129714 o el documento EP 2 186 815.

20 Un problema asociado con las formulaciones agrícolas de derivados de piriropeno, en particular los derivados de piriropeno de fórmula I, es que las formulaciones de concentrado de estos compuestos a menudo tienen sólo una baja estabilidad. En particular cuando se intenta proporcionar formulaciones agrícolas del derivado I de piriropeno en forma solubilizada, normalmente se encuentra el problema de que la formulación se disgrega debido al asentamiento o la aglomeración de partículas de principio activo. Esto está provocado normalmente porque el derivado I de piriropeno forma complejos de solvato con el disolvente que está incluido en la formulación. Sin embargo, los disolventes que, debido a su mejor solubilización del derivado I de piriropeno, pueden ser capaces de superar este problema, a menudo tienen perfiles tóxicos desfavorables que los hacen inadecuados para aplicaciones agrícolas.

25 Además, se ha demostrado que los alcoholes polialcoxilados (en el presente documento también denominados alcoholes alcoxilados) potencian significativamente la actividad insecticida del derivado I de piriropeno (véase el documento WO 2012/035015) y por tanto son adyuvantes altamente deseables para su inclusión en formulaciones del derivado I de piriropeno. Sin embargo, dependiendo del disolvente los alcoholes polialcoxilados pueden interferir con la solubilización del derivado I de piriropeno y por tanto pueden ser incompatibles con determinados disolventes. De hecho, los inventores de la presente invención encontraron que el propilenglicol por un lado es un disolvente excelente para el derivado I de piriropeno y también tiene un perfil tóxico favorable, mientras que por otro lado, da como resultado separación de fases si se incorpora en formulaciones de derivado I de piriropeno que contienen un alcohol polialcoxilado como adyuvante.

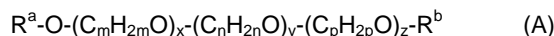
35 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de concentrado líquido estables de derivado I de piriropeno que además de propilenglicol como disolvente también contienen un alcohol polialcoxilado que potencia la actividad como adyuvante y que tiene propiedades ventajosas para aplicaciones en el

5 control de plagas de invertebrados. Las formulaciones deben proporcionar especialmente baja toxicidad, alta actividad insecticida y alta estabilidad incluso tras periodos prolongados de almacenamiento. Por tanto un objeto particular de la presente invención es proporcionar un aditivo que permita que los alcoholes polialcoxilados y el propilenglicol sean compatibles en formulaciones de concentrado líquido de derivado I de piripiropeno, para impedir la separación de fases y permitir formulaciones homogéneas y estables.

Sorprendentemente, estos y otros objetos se logran mediante las formulaciones de concentrado líquido descritas a continuación.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una formulación de concentrado líquido que comprende

- a) del 0,5 al 30% en peso, basándose en el peso total de la formulación, del derivado de piripiropeno de fórmula I,  
 10 b) del 3 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de propilenglicol,  
 c) del 20 al 85% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A)



en la que

15  $R^a$  representa alquilo  $C_8-C_{36}$ , alqueno  $C_8-C_{36}$  o una mezcla de los mismos;

$R^b$  representa H o alquilo  $C_1-C_{12}$ ;

m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero desde 2 hasta 16;

x, y, z representan, independientemente entre sí, un número desde 0 hasta 50; y

x+y+z corresponde a un valor de desde 2 hasta 50,

20 d) del 1 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un carbonato de alqueno  $C_2-C_4$ , y

e) del 0,5 al 20% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo no iónico S que es diferente del alcohol alifático alcoxilado A,

25 en la que las cantidades combinadas de los componentes a), b), c), d) y e) suman al menos el 90% en peso de la cantidad total de la formulación.

El término % en peso, tal como se usa en el presente documento, ha de entenderse como % en peso.

La invención también se refiere a formulaciones según la invención que se formulan en forma de un concentrado líquido y a preparaciones acuosas listas para usar obtenidas diluyendo tales formulaciones con agua.

30 Materias adicionales de la presente invención se refieren a los usos de las formulaciones según la invención o a la preparación lista para usar derivada de las mismas para combatir o controlar plagas de invertebrados y para proteger plantas en crecimiento del ataque o la infestación por plagas de invertebrados.

Por consiguiente, materias adicionales son un método para proteger plantas del ataque o la infestación por plagas de invertebrados, tales como insectos, ácaros o nematodos, método que comprende poner en contacto la planta, o el suelo o el agua en el que está creciendo la planta, con dicha formulación o dicha preparación lista para usar en cantidades pesticidamente eficaces; un método para controlar plagas de invertebrados que comprende poner en contacto una plaga de invertebrados o su suministro alimenticio, hábitat, lugares de reproducción o su ubicación con dicha formulación o dicha preparación lista para usar en cantidades pesticidamente eficaces; un método para la protección de material de propagación de plantas que comprende poner en contacto el material de propagación de plantas, preferiblemente semillas, con dicha formulación o dicha preparación lista para usar en cantidades pesticidamente eficaces; y finalmente una semilla, que comprende dicha composición.

40 La invención tiene varias ventajas. De este modo, las formulaciones según la invención son formulaciones homogéneas ópticamente transparentes que son estables durante periodos de almacenamiento prolongados incluso a temperaturas extremas de  $-20^{\circ}C$  y hasta  $66^{\circ}C$ , sin perder sus propiedades ventajosas. Las formulaciones de la

invención pueden diluirse fácilmente con agua para formar diluciones estables en forma de una suspensión o emulsión acuosa del derivado I de piripropeno, sin formación de separación de fases tal como formación de crema o sedimentación. Además de que las formulaciones de la invención proporcionan una actividad pesticida aumentada y una baja toxicidad al entorno.

5 En el contexto de la presente invención, los términos usados genéricamente se definen tal como sigue:

El prefijo C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> indica el número de posibles átomos de carbono en el caso particular.

10 El término "alquilo" se refiere a radicales hidrocarbonados saturados de cadena lineal, ramificados o cíclicos que tienen generalmente desde 1 hasta 36 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo (isopropilo), butilo, 1-metilpropilo (sec-butilo), 2-metilpropilo (isobutilo), 1,1-dimetiletilo (terc-butil), pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, ciclopentilo, hexilo, 1-metilpentilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, 1-metilnonilo, 2-propilheptilo, n-dodecilo, 1-metildodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo, y similares.

15 El término "alqueno" tal como se usa en el presente documento indica en cada caso un radical hidrocarbonado insaturado una sola vez que tiene generalmente desde 1 hasta 36 átomos de carbono, por ejemplo vinilo, alilo (2-propen-1-ilo), 1-propen-1-ilo, 2-propen-2-ilo, metalilo (2-metilprop-2-en-1-ilo), 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-1-ilo, 4-penten-1-ilo, 1-metilbut-2-enilo, hex-2-enilo, 1-metilpent-2-enilo, hep-2-enilo, oct-4-enilo, 2-etilhex-2-enilo, non-3-enilo, dec-4-enilo, 1-metilnon-3-enilo, 2-propilhept-3-enilo, dodec-2-enilo, 1-metildodec-3-enilo, tridec-6-enilo, tetradec-4-enilo, pentadec-2-enilo, hexadec-6-enilo, heptadec-8-enilo, octadec-2-enilo, nonadec-3-enilo, y similares.

20 Los términos "ácido graso", "alcohol graso", "amina grasa" y "amida grasa" se refieren a ácidos alcanoicos, alcoholes, alquilaminas o amidas alcanoicas que tienen generalmente desde 6 hasta 30, en particular desde 8 hasta 22 átomos de carbono y en los que el radical alquilo saturado puede ser lineal o ramificado.

25 El término "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>" se refiere a radicales hidrocarbonados saturados, divalentes de cadena lineal o ramificados que tienen 2, 3 ó 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, 2-metilpropano-1,2-diilo, butano-1,4-diilo, butano-1,3-diilo (= 1-metilpropano-1,3-diilo), butano-1,2-diilo y butano-2,3-diilo.

30 Los términos "alcoxilado", "etoxilado", "polioxilalquileo" o "polioxietileno", respectivamente, significan que las funciones OH se han hecho reaccionar con óxido de etileno u óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> para formar un grupo oligo(óxido de alquileo) (= polioxilalquileo) u oligo(óxido de etileno) (= polioxietileno). El grado de alcoxilación o etoxilación (promedio en número de unidades de repetición de óxido de alquileo u óxido de etileno) estará habitualmente en el intervalo de desde 1 hasta 50 y en particular desde 2 hasta 40 más preferiblemente desde 2 hasta 30.

35 El término "arilo" se refiere a radicales aromáticos incluyendo radicales aromáticos carbocíclicos tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno y radicales heteroaromáticos que tienen generalmente 1 ó 2 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O y N, tal como, por ejemplo, piridilo, pirrilo, pirazinilo, pirimidinilo, purinilo, indolilo, quinolilo, isoquinolilo, imidazolilo, pirazolilo, indazolilo, furilo, benzofurilo, isobenzofurilo, morfolinilo, oxazolilo, benzoxazolilo, isoxazolilo y bencisoxazolilo.

40 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención contienen propilenglicol normalmente en una cantidad del 3 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación. Generalmente, la cantidad de propilenglicol comprendida en las formulaciones de la invención puede variar y depender en cada caso individual y puede depender de las cantidades del derivado I de piripropeno, del alcohol alifático alcoxilado A, del carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, del tensioactivo no iónico S y componentes adicionales opcionales, y también de sus propiedades. La razón en peso de propilenglicol con respecto a la cantidad del derivado I de piripropeno está habitualmente en el intervalo de desde 0,2 : 1 hasta 40 : 1, preferiblemente desde 0,5 : 1 hasta 30 : 1, en particular desde 1 : 1 hasta 20 : 1, y específicamente desde 2 : 1 hasta 10 : 1. Basándose en el peso total de las formulaciones, la proporción de propilenglicol es preferiblemente de desde el 10 hasta el 40% en peso y en particular desde el 15 hasta el 35% en peso.

45 Las formulaciones según la invención comprenden al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A), a continuación en el presente documento también denominado alcoxilato A,

50 
$$R^a-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-(C_pH_{2p}O)_z-R^b \quad (A)$$

en la que

## ES 2 566 910 T3

R<sup>a</sup> representa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>, alquenilo C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub> o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub>, alquenilo C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub>, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub>, alquenilo C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub>, o una mezcla de los mismos, en particular alquilo C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>, o una mezcla de los mismos;

R<sup>b</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, en particular H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente H o metilo, especialmente H;

5 m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero desde 2 hasta 16, preferiblemente un número entero desde 2 hasta 5, más preferiblemente un número entero 2 ó 3 (es decir todos de m, n, p son o bien 2 o bien 3, o uno de m, n, p es 2 y los dos restantes son ambos 3, o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2), específicamente uno de m, n, p es 2 y los dos restantes son ambos 3 o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2;

10 x, y, z representan, independientemente entre sí, un número desde 0 hasta 50, preferiblemente un número desde 0 hasta 30, más preferiblemente desde 0 hasta 20; y

x+y+z corresponde a un valor de desde 2 hasta 50, preferiblemente desde 5 hasta 50, más preferiblemente desde 10 hasta 30 y en particular desde 12 hasta 20.

15 El término "alcoxilado" en este contexto significa que el resto OH del alcohol alifático se ha sustituido por un resto polioxialquilenilo o poli(óxido de alquilenilo). Polioxialquilenilo, en cuanto a la presente invención, es un radical poliéter alifático que se construye a partir de unidades de repetición de óxido de alquilenilo A-O, en donde A es alcanodiilo, en particular alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Polioxialquilenilo, en cuanto a la presente invención, es preferiblemente un resto poli(óxido de alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), más preferiblemente un resto poli(óxido de alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), especialmente un resto poli(óxido de alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), por ejemplo un resto poli(óxido de etileno), un resto poli(óxido de propileno), un resto poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), un resto poli(óxido de etileno-co-óxido de butileno) o un resto poli(óxido de etileno-co-óxido de pentileno). El número de unidades de repetición de óxido de alquilenilo en el radical polioxialquilenilo es generalmente de desde 1 hasta 100 o desde 2 hasta 100, preferiblemente desde 5 hasta 40, más preferiblemente desde 10 hasta 30 y en particular desde 12 hasta 20.

25 La variable R<sup>a</sup> del al menos un alcoxilato A puede ser lineal o ramificada, preferiblemente es lineal. R<sup>a</sup> puede estar saturado o insaturado, preferiblemente está saturado. R<sup>a</sup> puede estar sustituido o no sustituido, preferiblemente no está sustituido. Preferiblemente, R<sup>a</sup> representa alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub> lineal, alquenilo C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, R<sup>a</sup> representa alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>36</sub> lineal, alquenilo C<sub>14</sub>-C<sub>36</sub>, o una mezcla de los mismos, en particular alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub> lineal, alquenilo C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub>, o mezcla de los mismos. Incluso más preferiblemente, R<sup>a</sup> representa un alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> lineal, o una mezcla de los mismos. Especialmente preferido, R<sup>a</sup> representa un alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> lineal, o una mezcla de los mismos.

30 R<sup>b</sup> representa preferiblemente H o metilo, en particular H.

Preferiblemente, m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero desde 2 hasta 5, más preferiblemente un número entero 2 ó 3, específicamente uno de m, n, p es 2 y los dos restantes son ambos 3 o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2.

35 Preferiblemente, x, y, z representan, independientemente entre sí, un número desde 0 hasta 30, más preferiblemente desde 0 hasta 20. Preferiblemente, la suma x+y+z corresponde a un valor de desde 5 hasta 40, más preferiblemente desde 10 hasta 30, más preferiblemente desde 8 hasta 25, y en particular desde 12 hasta 20.

40 Según una realización particular, se usan alcoxilatos de alcohol de fórmula (A) en la que m = 2 y el valor de x es mayor de cero. Esto se refiere a alcoxilatos de alcohol del tipo EO al que pertenecen especialmente etoxilatos de alcohol (m = 2; x > cero; y y z = cero) y alcoxilatos de alcohol con un bloque de EO unido a la parte de alcohol que incluye restos óxido de alquilenilo adicionales (m = 2; x > cero; y y/o z > cero). Con respecto a estos últimos compuestos, puede hacerse mención a los alcoxilatos de bloque de EO-PO (m = 2; x > cero; y > cero; n = 3; z = 0), alcoxilatos de bloque de EO-PeO (m = 2; x > cero; y > cero; n = 5; z = 0) y alcoxilatos de bloque de EO-PO-EO (m, p = 2; x, z > cero; y > cero; n = 3). En particular se prefieren alcoxilatos de bloque de EO-PO (m = 2; x > cero; y > cero; n = 3; z = 0).

45 En este caso y a continuación EO representa CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, PO representa CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O o CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O, BuO representa CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>O, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)O o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O y PeO representa (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O).

50 En este contexto se da preferencia a alcoxilatos de bloque de EO-PO en los que la razón de EO con respecto a PO (x con respecto a y) es de 10:1 a 1:15, preferiblemente de 1:1 a 1:12 y en particular de 1:2 a 1:8, siendo generalmente el grado de etoxilación (valor de x) de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 15 y en particular de 2 a 10 y siendo generalmente el grado de propoxilación (valor de y) de 1 a 30, preferiblemente de 4 a 20 y en particular de 8

## ES 2 566 910 T3

a 16. El grado de alcoxilación global, es decir la suma de unidades de EO y PO, es generalmente de 2 a 50, preferiblemente de 4 a 30 y en particular de 6 a 20.

5 En este contexto se da preferencia además a alcoxilatos de bloque de EO-PeO en los que la razón de EO con respecto a PeO (x con respecto a y) es de 2:1 a 25:1 y en particular de 4:1 a 15:1, siendo generalmente el grado de etoxilación (valor de x) de 1 a 50, preferiblemente de 4 a 25 y en particular de 6 a 15 y siendo generalmente el grado de pentoxilación (valor de y) de 0,5 a 20, preferiblemente de 0,5 a 4 y en particular de 0,5 a 2. El grado de alcoxilación global, es decir la suma de unidades de EO y PeO, es generalmente de 1,5 a 70, preferiblemente de 4,5 a 29 y en particular de 6,5 a 17.

10 Según una realización particular adicional, se usan alcoxilatos de alcohol de fórmula (A) en la que  $n = 2$ , los valores de x e y son ambos mayores de cero y  $z = 0$ . Esto se refiere a alcoxilatos de alcohol del tipo EO en los que el bloque de EO está unido de manera terminal. Estos incluyen especialmente alcoxilatos de bloque de PO-EO ( $n = 2$ ;  $x >$  cero;  $y >$  cero;  $m = 3$ ;  $z = 0$ ) y alcoxilatos de bloque de PeO-EO ( $n = 2$ ;  $x >$  cero;  $y >$  cero;  $m = 5$ ;  $z = 0$ ).

15 En este contexto se da preferencia a alcoxilatos de bloque de PO-EO en los que la razón de PO con respecto a EO (x con respecto a y) es de 1:10 a 15:1, preferiblemente de 1:1 a 12:1 y en particular de 2:1 a 8:1, siendo generalmente el grado de etoxilación (valor de y) de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 15 y en particular de 2 a 10, y siendo generalmente el grado de propoxilación (valor de x) de 0,5 a 30, preferiblemente de 4 a 20 y en particular de 6 a 16. El grado de alcoxilación global, es decir la suma de unidades de EO y PO, es generalmente de 1,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 30 y en particular de 8 a 20.

20 En este contexto se da también preferencia a alcoxilatos de bloque de PeO-EO en los que la razón de PeO con respecto a EO (x con respecto a y) es de 1:50 a 1:3 y en particular de 1:25 a 1:5, siendo generalmente el grado de pentoxilación (valor de x) de 0,5 a 20, preferiblemente de 0,5 a 4 y en particular de 0,5 a 2 y siendo generalmente el grado de etoxilación (valor de y) de 3 a 50, preferiblemente de 4 a 25 y en particular de 5 a 15. El grado de alcoxilación global, es decir la suma de unidades de EO y PeO, es generalmente de 3,5 a 70, preferiblemente de 4,5 a 45 y en particular de 5,5 a 17.

25 En una realización especialmente preferida el alcoxilato se selecciona de alcoholes alcoxilados de fórmula (A), en la que

$R^a$  representa alquilo  $C_{12}$ - $C_{22}$  lineal, especialmente alquilo  $C_{10}$ - $C_{20}$  lineal o una mezcla de los mismos;  $R^b$  representa H o alquilo  $C_1$ - $C_4$ , preferiblemente H o metilo, especialmente H;

m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero desde 2 hasta 5, preferiblemente 2 ó 3;

30 x, y, z representan, independientemente entre sí, un número desde 0 hasta 50; y

$x+y+z$  corresponde a un valor de desde 5 hasta 50, preferiblemente desde 8 hasta 25.

El poder de humectación mediante inmersión del alcoxilato es habitualmente de al menos 120 segundos, preferiblemente al menos 180 s, especialmente al menos 220 s. El poder de humectación se analiza habitualmente según la norma DIN 1772 a temperatura ambiente a 1 g/l en carbonato de sodio 2 g/l.

35 La tensión superficial del alcoxilato es habitualmente de al menos 30 mN/m, preferiblemente al menos 31 mN/m y en particular al menos 32 mN/m. Además, la tensión superficial es preferiblemente de desde 30 hasta 40 mN/m, y en particular desde 30 hasta 35 mN/m. La tensión superficial puede analizarse según la norma DIN 14370 a temperatura ambiente a 1 g/l.

40 Preferiblemente, el alcoxilato tiene un poder de humectación mediante inmersión de al menos 120 s y una tensión superficial de al menos 30 mN/m. Más preferiblemente, el alcoxilato tiene un poder de humectación mediante inmersión de al menos 180 s y una tensión superficial de desde 30 hasta 40 mN/m.

45 Se conocen alcoxilatos y pueden prepararse mediante métodos conocidos, tales como los de los documentos WO 98/35553, WO 00/35278 o EP 0 681 865. Muchos alcoxilatos están disponibles comercialmente, por ejemplo Atplus® 242, Atplus® 245, Atplus® MBA 1303 de Croda, los tipos Plurafac® LF de BASF SE, Agnique® BP 24-24, Agnique® BP 24-36, Agnique® BP 24-45, Agnique® BP 24-54, Agnique® BP24-52R de Cognis.

50 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención comprenden el al menos un alcoxilato A normalmente en una cantidad del 20 al 85% en peso, basándose en el peso total de la formulación. Generalmente, la cantidad de alcoxilato A comprendida en las formulaciones de la invención depende en cada caso individual de las cantidades del derivado I de piriropeno, propilenglicol, del carbonato de alquileo  $C_2$ - $C_4$ , del tensioactivo no iónico S y componentes adicionales opcionales, y también de sus propiedades. La razón en peso de alcoxilato A con respecto

a la cantidad del derivado I de piriropeno está habitualmente en el intervalo de desde 1 : 1 hasta 50 : 1, preferiblemente desde 2 : 1 hasta 40 : 1, en particular desde 3 : 1 hasta 30 : 1, y específicamente desde 4 : 1 hasta 20 : 1. Basándose en el peso total de las formulaciones, la proporción de alcoxilato A es preferiblemente de desde el 30 hasta el 80% en peso y en particular desde el 35 hasta el 75% en peso.

5 Las formulaciones según la invención comprenden al menos un carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Los carbonatos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> que son adecuados para las formulaciones de la invención incluyen por ejemplo carbonato de etileno (1,3-dioxolan-2-ona), carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolan-2-ona) y carbonato de 1,2-butileno (4-etil-1,3-dioxolan-2-ona), dándose preferencia a carbonato de propileno.

10 Según una realización preferida de la invención el al menos un carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> es carbonato de propileno.

15 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención contienen el al menos un carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> normalmente en una cantidad del 1 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación. Generalmente, la cantidad de carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> comprendida en las formulaciones de la invención depende en cada caso individual de las cantidades del derivado I de piriropeno, propilenglicol, alcoxilato A, del tensioactivo no iónico S y componentes adicionales opcionales, y también de sus propiedades. La razón en peso de carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con respecto a la cantidad del alcoxilato A está habitualmente en el intervalo de desde 0,005 : 1 hasta 10 : 1, preferiblemente desde 0,01 : 1 hasta 5 : 1, en particular desde 0,02 : 1 hasta 1,5 : 1, y específicamente desde 0,04 : 1 hasta 1 : 1. Basándose en el peso total de las formulaciones, la proporción de carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> es preferiblemente de desde el 1,5 hasta el 40% en peso y en particular desde el 2 hasta el 35% en peso.

20 Las formulaciones según la invención pueden contener al menos un tensioactivo no iónico S que es diferente del alcohol alifático alcoxilado A.

25 El término tensioactivo se refiere a sustancias surfactantes, que también se denominan emulsionantes o detergentes. El tensioactivo no iónico opcional puede ayudar en la estabilización de las formulaciones de la invención, por ejemplo ayudando a solubilizar el derivado I de piriropeno y compuestos activos adicionales opcionales y estabilizando diluciones acuosas de las formulaciones. El experto está familiarizado con tensioactivos no iónicos adecuados para formular formulaciones agroquímicas, por ejemplo según McCutcheon, Detergents and Emulsifiers, Int. Ed., Ridgewood, Nueva York. Los tensioactivos no iónicos pueden ser tensioactivos poliméricos o no poliméricos. Preferiblemente, la parte predominante, en particular al menos el 90% y específicamente todo del tensioactivo no iónico se selecciona del grupo de los tensioactivos no poliméricos, que se denominan también emulsionantes. Habitualmente, los tensioactivos no poliméricos (emulsionantes) tienen un peso molecular promedio de menos de 9000 Daltons, en particular desde 150 hasta 6000 Daltons y preferiblemente desde 200 hasta 3000 Daltons.

Los tensioactivos no iónicos que son adecuados como tensioactivos S en la formulación de la invención incluyen en particular:

35 - aril éteres de oligo(óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) y alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> aril éteres de oligo(óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), tales como, por ejemplo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-benceno éteres de oligo(óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), en particular etoxilatos de los alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-fenoles tales como, por ejemplo, el etoxilato de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol o isotridecilfenol;

40 - mono-, di- o triestirilfenil éteres de oligo(óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), en particular etoxilatos de los mono-, di- y triestirilfenoles, y sus condensados con formaldehído y sus ésteres, tales como, por ejemplo, los acetatos;

- alquil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-glucósidos y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-oligoglucósidos;

- etoxilatos de los alquil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-glucósidos y etoxilatos de los alquil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-oligoglucósidos;

- etoxilatos de los ácidos grasos y etoxilatos de los ácidos hidroxigrasos;

45 - ésteres parciales de poliácidos con ácidos alcanóicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, en particular mono- y diésteres de glicerol y mono-, di- y triésteres de sorbitano, tales como, por ejemplo, monoestearato de glicerol, monododecanoato de sorbitano, dioleato de sorbitano y triestearato de sorbitano;

50 - etoxilatos de los ésteres parciales de polioles con ácidos alcanóicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, en particular etoxilatos de los mono- y diésteres de glicerol y etoxilatos de los mono-, di- y triésteres de sorbitano, tales como, por ejemplo, etoxilatos de monoestearato de glicerol, etoxilatos de monooleato de sorbitano, etoxilatos de monoestearato de sorbitano y etoxilatos de triestearato de sorbitano;

- etoxilatos de aceites vegetales o grasas animales, tales como, por ejemplo, etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de aceite de sebo;

- acetilenglicoles tales como, por ejemplo, 2,4,7,9-tetrametil-4,7-dihidroxi-5-decina; y

- etoxilatos de aminas grasas o de dietanolamidas de ácidos grasos.

5 En este contexto, los términos éster de oligo(óxido de alquileo  $C_2-C_3$ ) y oligo(óxido de alquileo  $C_2-C_3$ ) se refieren a radicales oligoéter que se derivan de óxidos de alquileo  $C_2-C_3$  tales como óxido de etileno y óxido de propileno (= 1-metiloxirano). El término etoxilato se refiere a radicales oligoéter que se derivan de óxido de etileno. El número de unidades de repetición en los radicales de oligoéter es generalmente de entre 2 y 120, frecuentemente entre 4 y 80, y en particular entre 5 y 60.

10 Entre los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente, los siguientes se prefieren como tensioactivos S:

- éteres de oligo(óxido de alquileo  $C_2-C_3$ ) alquil  $C_1-C_{16}$ -benceno, en particular alquilfenoles  $C_1-C_{16}$  etoxilados;

- mono-, di- o triestirilfenil éteres de oligo(óxido de alquileo  $C_2-C_3$ ), en particular di- o triestirilfenoles etoxilados;

- ésteres parciales de glicerol o sorbitano con ácidos grasos; y

- etoxilatos de ésteres de ácido monograso de sorbitano,

15 y también mezclas de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente en el presente documento.

Los tensioactivos no iónicos S que se prefieren particularmente en el contexto de la presente invención incluyen ésteres de ácido monograso de sorbitano, ésteres de ácido monograso de sorbitano etoxilados y etoxilatos de di- o triestirilfenol, y mezclas de estos.

20 Preferiblemente, el tensioactivo no iónico S es al menos un di- o triestirilfenil éter de oligo(óxido de alquileo  $C_2-C_3$ ), en particular al menos un etoxilato de di- o triestirilfenol, especialmente al menos un etoxilato de triestirilfenol.

Se conocen en la técnica tensioactivos no iónicos S y están disponibles comercialmente. Por tanto, están disponibles etoxilatos de triestirilfenol por ejemplo con los nombres comerciales Soprophor® BSU (Rhodia), Emulsogen® TS 160 (Clariant) y Emulsogen® TS 200 (Clariant).

25 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención comprenden el al menos un tensioactivo no iónico S normalmente en una cantidad del 0,5 al 20% en peso, basándose en el peso total de la formulación. La razón en peso de tensioactivo no iónico S con respecto a la cantidad del derivado I de piriropeno está habitualmente en el intervalo de desde 0,05 : 1 hasta 20 : 1, preferiblemente desde 0,1 : 1 hasta 10 : 1, en particular desde 0,2 : 1 hasta 4 : 1, y específicamente desde 0,3 : 1 hasta 2 : 1. Basándose en el peso total de las formulaciones, la proporción de tensioactivo no iónico S es preferiblemente de desde el 1 hasta el 10% en peso y en particular desde el 2 hasta el 30 7% en peso.

35 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención comprenden generalmente el derivado de piriropeno de fórmula I en una concentración de desde el 0,5 hasta el 30% en peso, frecuentemente desde el 1 hasta el 20% en peso, en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, específicamente desde el 2 hasta el 10% en peso o desde el 3 hasta el 7% en peso, basándose en el peso total de la formulación. En el caso de uno o más compuestos activos adicionales, tales como para la protección de cultivos, además del derivado I de piriropeno, la concentración total de compuestos activos está generalmente en el intervalo de desde el 1 hasta el 40% en peso, frecuentemente en el intervalo de desde el 1 hasta 30% en peso y en particular en el intervalo de desde el 2 hasta el 25% en peso o en el intervalo de desde el 2,5 hasta el 15% en peso, basándose en el peso total de la formulación.

40 Las formulaciones de concentrado líquido según la invención pueden comprender también agua. En lo que respecta al peso total de la formulación no diluida, la cantidad de agua está, como norma, en el intervalo de hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 7% en peso y en particular hasta el 6% en peso. Resulta obvio que la cantidad de agua y las cantidades de los constituyentes restantes suman el 100% en peso.

45 Según una realización las formulaciones de concentrado líquido de la invención comprenden del 0,5 al 10% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso y en particular del 2 al 6% en peso de agua. Según una realización preferida las formulaciones de concentrado líquido de la invención no comprenden agua o prácticamente no comprenden agua, es decir menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso y en particular menos del 0,5% en peso de agua.



En una realización preferida de la invención, las formulaciones según la invención comprenden:

- a) desde el 1 hasta el 10% en peso, en particular desde el 2 hasta el 10% en peso o del 3 al 7% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de derivado de piriropeno de fórmula I;
- 5 b) desde el 10 hasta el 40% en peso, en particular desde el 15 hasta el 35% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de propilenglicol,
- c) desde el 30 hasta el 80% en peso, en particular desde el 35 hasta el 75% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxlado de fórmula (A);
- d) desde el 1,5 hasta el 40% en peso, en particular desde el 2 hasta el 35% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un carbonato de alquileo  $C_2-C_4$ ; y
- 10 e) desde el 1 hasta el 10% en peso, en particular desde el 2 hasta el 7% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo no iónico S,

en las que las cantidades combinadas de los componentes a), b), c), d) y e) suman al menos el 90% en peso, en particular al menos el 95% en peso y específicamente al menos el 98% en peso, de la cantidad total de la formulación.

- 15 En una formulación preferida según la invención el al menos un alcoxlato es el único adyuvante usado para potenciar la actividad insecticida de derivado I de piriropeno. Sin embargo, el alcoxlato A también puede combinarse con un adyuvante diferente adicional. En este último caso, las formulaciones de la invención comprenden al menos un alcoxlato A y al menos un adyuvante diferente a partir del mismo, la cantidad total de adyuvante es generalmente de al menos el 20% en peso, por ejemplo desde el 20 hasta el 90% en peso, preferiblemente al menos el 35% en peso, y en particular desde el 35 hasta el 80% en peso, basándose en el peso total de la formulación.
- 20

- Además del derivado de piriropeno de fórmula I las formulaciones según la invención pueden comprender compuestos activos adicionales para la protección de cultivos para aumentar la actividad y/o para ampliar el espectro de aplicación, tales como insecticidas adicionales, por ejemplo compuestos insecticidas que tienen actividad similar o complementaria con respecto al derivado I de piriropeno, o compuestos con actividad biológica completamente diferente, tales como herbicidas, fungicidas y reguladores del crecimiento vegetal. Sin embargo, en general el derivado de piriropeno de fórmula I es el único compuesto activo o constituye al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso de los compuestos activos comprendidos en la formulación.
- 25

- La composición de la invención también puede comprender compuestos auxiliares que son habituales en composiciones agroquímicas. Los compuestos auxiliares usados dependen de la forma de aplicación particular y de la sustancia activa, respectivamente. Ejemplos de compuestos auxiliares adecuados son espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes y, si es apropiado, colorantes y agentes de pegajosidad o aglutinantes (por ejemplo para formulaciones de tratamiento de semillas).
- 30

- Ejemplos de espesantes (es decir compuestos que confieren una fluidez modificada a las formulaciones, es decir alta viscosidad en condiciones estáticas y baja viscosidad durante la agitación) son polisacáridos y arcillas orgánicas e inorgánicas tales como goma xantana (Kelzan®, CP Kelco, EE.UU.), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia), Veegum® (R.T. Vanderbilt, EE.UU.) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EE.UU.). Pueden añadirse bactericidas para la conservación y estabilización de la formulación. Ejemplos de bactericidas adecuados son los basados en diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas) y derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Ejemplos de agentes anticongelantes adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Ejemplos de agentes antiespumantes son emulsiones de silicona (tales como por ejemplo Silikon® SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de los mismos. Colorantes adecuados son pigmentos de baja solubilidad en agua y colorantes solubles en agua. Ejemplos que van a mencionarse y las designaciones rodamina B, C. I. pigmento rojo 112, C. I. disolvente rojo 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108. Ejemplos de agentes de pegajosidad o aglutinantes son polivinilpirrolidonas, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos) y éteres de celulosa (Tylose®, Shin-Etsu, Japón).
- 35
- 40
- 45
- 50

Los compuestos auxiliares habituales mencionados anteriormente pueden añadirse durante la preparación de las

formulaciones según la invención y por tanto pueden estar contenidos opcionalmente dentro de las formulaciones de la invención. Alternativamente, también es posible añadir estos compuestos auxiliares durante o después de la dilución con agua a la formulación acuosa lista para usar, lo que se describe con más detalle a continuación.

5 En general, la formulación de concentrado líquido de la invención puede prepararse simplemente mezclando los constituyentes hasta que se haya formado un líquido aparentemente homogéneo. El orden en el que se añaden los constituyentes es habitualmente de menor importancia. Por ejemplo, los constituyentes pueden ponerse en un recipiente y la mezcla así obtenida se homogeneiza, por ejemplo mediante agitación, hasta que se haya formado un líquido homogéneo. Sin embargo, a menudo resulta ventajoso mezclar inicialmente entre sí el propilenglicol, el alcoxilato A, el carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, el tensioactivo S y agua, si es aplicable, y agitar hasta que se alcanza 10 una homogeneidad aparente, añadir luego el derivado I de piripiropeno y posiblemente compuestos activos adicionales y agitar hasta que todos los compuestos activos estén aparentemente disueltos por completo. Pueden entremezclarse constituyentes adicionales opcionales, tales como compuestos auxiliares, con la formulación así obtenida o añadirse en una fase más temprana del procedimiento de preparación. La temperatura durante el mezclado y las condiciones del mezclado adicional son de menor importancia. Habitualmente, el mezclado de los 15 constituyentes se lleva a cabo a temperaturas de desde 10°C hasta 50°C, en particular desde 10°C hasta 40°C o a temperatura ambiental.

La invención también se refiere a preparaciones listas para usar acuosas obtenidas diluyendo la formulación de la invención con al menos 5 partes de agua, preferiblemente al menos 10 partes de agua, en particular al menos 20 20 partes de agua y más preferiblemente al menos 50 partes de agua, por ejemplo desde 10 hasta 10.000, en particular desde 20 hasta 1.000 y más preferiblemente desde 50 hasta 250 partes de agua por una parte de la formulación líquida (todas las partes se facilitan en partes en peso).

La dilución se logrará habitualmente vertiendo la formulación de concentrado líquido de la invención en agua. Habitualmente, la dilución se logra con agitación, por ejemplo con remoción, para garantizar un mezclado rápido del concentrado en agua. Sin embargo, generalmente la agitación no es necesaria. Aunque la temperatura de mezclado 25 no es crítica, el mezclado se realiza habitualmente a temperaturas que oscilan entre 0 y 50°C, en particular entre 10 y 30°C o a temperatura ambiental.

El agua usada para el mezclado es habitualmente agua corriente. Sin embargo el agua ya puede contener compuestos solubles en agua que se usan en la protección de plantas, por ejemplo pesticidas solubles en agua, fertilizantes o nutracivos.

30 Las formulaciones de la invención pueden aplicarse de una manera convencional, por ejemplo en forma diluida como una preparación acuosa lista para usar descrita anteriormente. Las preparaciones listas para usar acuosas de la invención pueden aplicarse mediante pulverización, en particular pulverización de las hojas. La aplicación puede llevarse a cabo usando técnicas de pulverización conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo usando agua como portador y cantidades de disolución madre de pulverización de aproximadamente 100 a 1000 litros por 35 hectárea, por ejemplo desde 300 hasta 400 litros por hectárea.

La presente invención se refiere además a un método para controlar insectos, ácaros o nematodos que comprende poner en contacto un insecto, ácaro o nematodo o su suministro alimenticio, hábitat, lugares de reproducción o su ubicación con una formulación o preparación de la invención en cantidades pesticidamente eficaces.

40 La composición de la invención presenta una acción excepcional contra plagas de animales (por ejemplo insectos, ácaros o nematodos) de los siguientes órdenes:

Insectos del orden de los lepidópteros (Lepidoptera), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orygia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Pieris rapae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea ptyocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*; escarabajos (Coleoptera), por ejemplo *Agrius sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aphthona euphoridae*, *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga*

undata, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Cetonia aurata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Ctenicera* ssp., *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllobius pyri*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga* sp., *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*; moscas, mosquitos (Diptera), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia titillanus*, *Mayetiola destructor*, *Musca autumnalis*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiana*, *Psila rosae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* spp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*; trips (Thysanoptera), por ejemplo *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips* ssp., *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*; termitas (Isoptera), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Termes natalensis* y *Coptotermes formosanus*; cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae* y *Blatta orientalis*; chinches, áfidos, saltahojas, moscas blancas, cochinillas, cigarras (Hemiptera), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraeae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribisnigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, *Viteus vitifolii*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., y *Arilus critatus*; hormigas, abejas, avispa, moscas de sierra (Hymenoptera), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespa squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus* y *Linepithema humile*; alacranes, saltamontes, langostas (Orthoptera), por ejemplo *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera* y *Locustana pardalina*; Arachnida, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei* y *Eriophyidae* spp. tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptata oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. tal como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*,

*Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* y *Oligonychus pratensis*; Araneidae, por ejemplo *Latrodectus mactans* y *Loxosceles reclusa*; pulgas (Siphonaptera), por ejemplo *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans* y *Nosopsyllus fasciatus*; lepisma, insecto del fuego (Thysanura), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*; ciempiés (Chilopoda), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*; milpiés (Diplopoda), por ejemplo *Narceus spp.*; tijeretas (Dermaptera), por ejemplo *Forficula auricularia*; piojos (Phthiraptera), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurytarnus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*. Collembola (colémbolos), por ejemplo *Onychiurus spp.*

Las formulaciones y preparaciones de la presente invención también son adecuadas para controlar nematodos: nematodos parásitos de plantas tales como nematodos del nudo de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica* y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* y otras especies de *Heterodera*; nematodos de la agalla de la semilla, especies de *Anguina*; nematodos de tallos y hojas, especies de *Aphelenchoides*; nematodos picadores, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos de tallos y bulbos, *Ditilenchus destructor*, *Ditilenchus dipsaci* y otras especies de *Ditilenchus*; nematodos punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicotylenchus multincinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de la vaina y pseudovaina, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos del nudo de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos lesionadores, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de la raíz tocón, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos achaparrados, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

Las formulaciones y preparaciones según la invención pueden aplicarse a todos y cada uno de los estadios de desarrollo de las plagas, tales como huevo, larva, pupa y adulto. Las plagas pueden controlarse poniendo en contacto la plaga diana, su suministro alimenticio, hábitat, lugar de reproducción o su ubicación con una cantidad pesticidamente eficaz de las formulaciones y preparaciones de la invención. "Ubicación" significa una planta, material de propagación de plantas (preferiblemente semilla), suelo, zona, material o entorno en el que está creciendo o puede crecer una plaga.

En general, "cantidad pesticidamente eficaz" significa la cantidad de las formulaciones y preparaciones de la invención necesaria para lograr un efecto observable sobre el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retraso, prevención, y eliminación, destrucción o disminución de otra forma de la aparición y actividad de la plaga animal. La cantidad pesticidamente eficaz puede variar para las diversas formulaciones y preparaciones usadas en la invención. Una cantidad pesticidamente eficaz de las formulaciones y preparaciones también variará según las condiciones prevalentes tales como la duración y el efecto pesticida deseado, las condiciones meteorológicas, la especie diana, la ubicación, el modo de aplicación, y similares.

Las formulaciones y preparaciones de la invención se emplean tratando la plaga animal o las plantas, los materiales de propagación de plantas (preferiblemente semillas), los materiales o el suelo que van a protegerse del ataque pesticida con una cantidad pesticidamente eficaz de los compuestos activos. La aplicación puede llevarse a cabo tanto antes como después de la infección de los materiales, las plantas o los materiales de propagación de plantas (preferiblemente semillas) por las plagas.

Preferiblemente, las formulaciones y preparaciones de la invención se emplean tratando las plagas animales o las plantas o el suelo que van a protegerse del ataque pesticida por medio de aplicación foliar con una cantidad pesticidamente eficaz de los compuestos activos. Además, la aplicación puede llevarse a cabo tanto antes como después de la infección de las plantas por las plagas.

En el método de combate de las plagas animales (insectos, ácaros o nematodos) las tasas de aplicación de las formulaciones y preparaciones según la invención dependen de la intensidad de la infestación por las plagas, de la fase de desarrollo de las plantas, de las condiciones climáticas en el sitio de aplicación, el método de aplicación, de si se usa derivado I de piripropeno sólo o en combinación con compuestos activos adicionales y del efecto deseado. En general, la tasa de aplicación está en el intervalo de desde 0,1 g/ha hasta 10000 g/ha, preferiblemente de 1 g/ha a 5000 g/ha, más preferiblemente desde 20 hasta 1000 g/ha, lo más preferiblemente desde 10 hasta 750 g/ha, en particular desde 20 hasta 500 g/ha de compuesto activo total.

En el contexto de la presente invención, el término planta se refiere a una planta completa, una parte de la planta o al material de propagación de la planta.

Las plantas y también el material de propagación de dichas plantas, que pueden tratarse con las formulaciones y preparaciones de la invención incluyen todas las plantas modificadas genéticamente o plantas transgénicas, por ejemplo cultivos que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas debido a métodos de reproducción, incluyendo métodos de ingeniería genética, o plantas que tienen características modificadas en comparación con plantas existentes, que pueden generarse por ejemplo mediante métodos de reproducción tradicionales y/o la generación de mutantes, o mediante procedimientos recombinantes.

Por ejemplo, las formulaciones y preparaciones según la presente invención pueden aplicarse (como tratamiento de semillas, tratamiento de pulverización, en surcos o mediante cualquier otro medio) también a plantas que se han modificado mediante reproducción, mutagénesis o ingeniería genética incluyendo pero sin limitarse a productos biotecnológicos agrícolas en el mercado o en desarrollo (véase [http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri\\_products.asp](http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri_products.asp)). Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha modificado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que en circunstancias naturales no pueden obtenerse fácilmente mediante cruzamiento, mutaciones o recombinación natural. Normalmente, uno o más genes se han integrado en el material genético de una planta modificada genéticamente con el fin de mejorar determinadas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen pero no se limitan a modificación postraduccional dirigida de proteína(s), oligo u polipéptidos por ejemplo mediante glicosilación o adiciones de polímero tales como restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos PEG.

Las plantas que se han modificado mediante reproducción, mutagénesis o ingeniería genética, por ejemplo se han hecho tolerantes a las aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD); inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonilureas (véanse por ejemplo los documentos US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073) o imidazolinonas (véanse por ejemplo los documentos US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/002526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/014357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073); inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS), tales como glifosato (véase por ejemplo el documento WO 92/00377); inhibidores de glutamina sintetasa (GS), tales como glufosinato (véanse por ejemplo los documentos EP-A 242 236, EP-A 242 246) o herbicidas de oxinilo (véase por ejemplo el documento US 5.559.024) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Varias plantas cultivadas se han hecho tolerantes a herbicidas mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis), por ejemplo colza de verano Clearfield® (Canola, BASF SE, Alemania) que es tolerante a imidazolinonas, por ejemplo imazamox. Se han usado métodos de ingeniería genética para hacer que plantas cultivadas tales como soja, algodón, maíz, remolacha y colza, sean tolerantes a herbicidas tales como glifosato y glufosinato, algunos de los cuales están disponibles comercialmente con los nombres comerciales RoundupReady® (tolerante a glifosato, Monsanto, EE.UU.) y Libertylink® (tolerante a glufosinato, Bayer CropScience, Alemania).

Además, también se cubren plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, pueden sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente las conocidas del género bacteriano *Bacillus*, particularmente de *Bacillus thuringiensis*, tales como  $\delta$ -endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus spp.* o *Xenorhabdus spp.*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa, u otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tales como lectinas de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivantes de ribosomas (RIP), tales como ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxi-esteroide oxidasa, ecdisteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueantes de canales iónicos, tales como bloqueantes de canales de sodio o calcio; hormona juvenil esterasa; receptores de hormona diurética (receptores de helicocinina); estilbena sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención estas proteínas insecticidas o toxinas se entienden también expresamente como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o modificadas de otra forma. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios proteicos (véase, por ejemplo el documento WO 02/015701). Se dan a conocer ejemplos adicionales de tales toxinas o plantas modificadas genéticamente que pueden sintetizar tales toxinas, por ejemplo, en los documentos EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente los conoce generalmente el experto en la técnica y se describen, por ejemplo en las publicaciones mencionadas anteriormente. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas modificadas genéticamente confieren a las plantas que producen estas proteínas tolerancia a plagas perjudiciales de todos los grupos taxonómicos de artrópodos, especialmente a escarabajos (Coleoptera), insectos con dos alas (Diptera) y polillas (Lepidoptera) y a nematodos (Nematoda). Se describen plantas modificadas genéticamente que pueden sintetizar una o más proteínas insecticidas, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente, y

5 algunas de las cuales están disponibles comercialmente tales como YieldGard® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab), YieldGard® Plus (cultivares de maíz que producen las toxinas Cry1Ab y Cry3Bb1), Starlink® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry9c), Herculex® RW (cultivares de maíz que producen Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfinotricin-N-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® I (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® II (cultivares de algodón que producen las toxinas Cry1Ac y Cry2Ab2 toxinas); VIPCOT® (cultivares de algodón que producen una toxina VIP); NewLeaf® (cultivares de patata que producen la toxina Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo Agrisure® CB) y Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Francia, (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Francia (cultivares de maíz que producen una versión modificada de la toxina Cry3A toxin, véase el documento WO 03/018810), MON 863 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (cultivares de maíz que producen la toxina Cry3Bb1), IPC 531 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (cultivares de algodón que producen una versión modificada de la toxina Cry1Ac) y 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1F y la enzima PAT).

15 Además, también se cubren plantas que mediante el uso de técnicas de ADN recombinante pueden sintetizar una o más proteínas para aumentar la resistencia o tolerancia de esas plantas a patógenos bacterianos, víricos o fúngicos. Los ejemplos de tales proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con patogénesis" (proteínas PR, véase, por ejemplo el documento EP-A 392 225), genes de resistencia a enfermedades de plantas (por ejemplo cultivares de patata, que expresan genes de resistencia que actúan contra infestantes de *Phytophthora* derivados de la patata silvestre mexicana *Solanum bulbocastanum*) o lisozima de T4 (por ejemplo cultivares de patata que pueden sintetizar estas proteínas con resistencia aumentada contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*). Los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente los conoce generalmente el experto en la técnica y se describen, por ejemplo en las publicaciones mencionadas anteriormente.

25 Además, también se cubren plantas que mediante el uso de técnicas de ADN recombinante pueden sintetizar una o más proteínas para aumentar la productividad (por ejemplo producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido en almidón, contenido en aceite o contenido en proteína), la tolerancia a la sequía, la salinidad u otros factores ambientales que limitan el crecimiento o la tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o víricos de esas plantas.

30 Además, también se cubren plantas que contienen mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo cultivos oleosos que producen ácidos grasos omega-9 insaturados o ácidos grasos omega-3 de cadena larga que promueven la salud (por ejemplo Nexera® rape, DOW Agro Sciences, Canadá).

35 Además, también se cubren plantas que contienen mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materias primas, por ejemplo patatas que producen cantidades aumentadas de amilopectina (por ejemplo patata Amflora®, BASF SE, Alemania).

Las formulaciones y preparaciones de la invención son eficaces tanto a través de contacto (por medio de suelo, vidrio, pared, mosquitera, alfombra, partes de plantas o partes de animales), como de ingestión (cebo, o parte de planta) y a través de trofalaxia y transferencia.

40 Métodos de aplicación preferidos son en cuerpos de agua, por medio del suelo, rendijas y grietas, pastos, montones de estiércol, alcantarillas, en el agua, en el piso, la pared o mediante aplicación de pulverización en perímetro y cebo.

45 Los métodos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos no fitopatógenos (por ejemplo malaria, dengue y fiebre amarilla, filiarisis linfática y leishmaniosis) con las formulaciones de la invención y sus respectivas preparaciones o composiciones también comprenden tratar las superficies de chozas y casas, pulverización del aire e impregnación de cortinas, toldos, artículos de tela, mosquiteras, trampas de mosca tse tse o similares. Las composiciones insecticidas para su aplicación a fibras, material textil, artículos tritocados, materiales textiles no tejidos, material de redes o láminas metálicas y lonas comprenden preferiblemente una composición que incluye una formulación de la invención, opcionalmente un repelente y al menos un aglutinante.

50 Las formulaciones y preparaciones de la invención pueden usarse para proteger materiales de madera tales como árboles, vallas de tablones, literas, etc. y edificios tales como casas, letrinas, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, pieles, fibras, artículos de vinilo, cables e hilos eléctricos, etc. frente a hormigas y/o termitas, y para controlar que hormigas y termitas dañen cultivos o seres humanos (por ejemplo cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas).

55 En el caso del tratamiento del suelo o de la aplicación a las plagas que residen en un lugar o nido, la cantidad de compuesto activo oscila entre 0,0001 y 500 g por 100 m<sup>2</sup>, preferiblemente entre 0,001 y 20 g por 100 m<sup>2</sup>.

Tasas de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de desde 0,01 g hasta 1000 g de compuesto activo por m<sup>2</sup> de material tratado, de manera deseable de desde 0,1 g hasta 50 g por m<sup>2</sup>.

5 La invención se refiere además a métodos para la protección de material de propagación de plantas, denominados en el presente documento también métodos para el tratamiento de semillas, métodos que comprenden poner en contacto el material de propagación de plantas con una formulación o preparación de la invención o una composición derivada de la misma en cantidades pesticidamente eficaces. Los métodos para el tratamiento de semillas comprenden todos los métodos adecuados conocidos por el experto en la técnica para tratar semillas, tales como, por ejemplo, revestimiento de semillas, recubrimiento de semillas, remojo de semillas, recubrimiento de película de semillas, recubrimiento de múltiples capas de semillas, incrustación de semillas, empapamiento de 10 semillas, espolvoreado de semillas y peletización de semillas.

Las formulaciones y preparaciones de la invención pueden usarse como tales para el tratamiento de semillas. Alternativamente, las formulaciones y preparaciones de la invención pueden convertirse en composiciones para el tratamiento de semillas usando métodos conocidos por el experto, por ejemplo añadiendo compuestos auxiliares tales como colorantes, agentes de pegajosidad o aglutinantes.

15 En una primera realización del tratamiento de semillas según la invención, la semilla, es decir el producto vegetal que puede producir propagación, destinado para la siembra, se trata con una formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma. En este caso, el término semilla comprende semillas y partes de la planta que pueden producir propagación de cualquier tipo, incluyendo semillas, granos de semillas, partes de 20 semillas, plántulas, raíces de plántulas, plantones, brotes, frutos, tubérculos, granos de cereal, esquejes y similares, en particular granos y semillas.

Alternativamente, la semilla también puede tratarse con la formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma, durante la siembra. En una realización adicional del tratamiento de semillas o tratamiento del suelo según la invención, los surcos se tratan con la formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma, o bien antes o bien después de la siembra de la semilla.

25 En una realización preferida de la invención, las formulaciones o preparaciones de la invención se usan para la protección de semillas, raíces de plántulas o brotes, preferiblemente semillas.

Las semillas que se han tratado según la invención se distinguen por sus propiedades ventajosas en comparación con semillas tratadas de manera convencional y por tanto también forman parte de la materia de la presente solicitud. Las semillas tratadas de este modo comprenden la formulación de la invención generalmente en una 30 cantidad de desde 0,1 g hasta 10 kg por 100 kg de semillas, preferiblemente de 0,1 g a 1 kg por 100 kg de semillas.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención:

### Ejemplos

Materiales de partida:

Insecticida A: derivado de piripiropeno de fórmula I.

35 Adyuvante A: alcohol graso alcoxilado, líquido a temperatura ambiente, poder de humectación mediante inmersión: >300 s (según la norma DIN 1772 a 1 g/l en carbonato de sodio 2 g/l a 23°C), contenido en agua: el 5-10% en peso, tensión superficial: aprox. 32 mN/m (según la norma DIN 14370 a 1 g/l a 23°C) - Plurafac® LF 1300 (BASF).

Carbonato de alquileo A: carbonato de propileno - Jeffsol® AG-1555 (Huntsman).

40 Tensioactivo A: etoxilato de triestirilfenol, etoxilado con 16 moles de óxido de etileno, valor de HLB de 12,6 - Soprophor® BSU (Rhodia).

El valor de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) al que se hace referencia en el presente documento es el valor de HLB según Griffin (W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 311 (1950); 5, 249 (1954) - véase también H. Mollet *et al.* "Formulation Technology", 1ª ed. Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim 2001, páginas 70-73 y referencias citadas en el mismo).

### 45 Ejemplo 1:

Se prepararon dos disoluciones de derivado I de piripiropeno en carbonato de alquileo A que tenían concentraciones del 10% en peso y el 20% en peso, respectivamente, añadiendo lentamente las cantidades

5 correspondientes de derivado I de piripropeno a volúmenes bien agitados de carbonato de alquileo A. En ambos casos, la disolución completa del derivado I de piripropeno tardó aproximadamente 1 hora. Tras haber continuado la agitación durante aproximadamente 2 horas adicionales, las disoluciones transparentes comenzaron a volverse turbias, indicando la precipitación de cristales de solvato de carbonato de propileno del derivado I de piripropeno. El análisis microscópico confirmó que la precipitación era de hecho cristalina.

**Ejemplos de formulación:**

**Ejemplos 2 a 5 y ejemplo comparativo:**

10 En la tabla 1 se enumeran los ejemplos de formulación 2 a 5 según la invención y el ejemplo de formulación comparativo. La tabla 1 muestra los componentes y sus cantidades usados para preparar las respectivas formulaciones. Se llevaron a cabo las preparaciones a temperatura ambiente tal como sigue:

Se cargaron inicialmente el adyuvante A, propilenglicol, el tensioactivo A, y carbonato de alquileo A, si es aplicable, en un recipiente y se mezclaron con agitación hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Entonces se añadió el insecticida A a la mezcla y se continuó agitando hasta que el insecticida A se disolvió completamente.

II. Pruebas de estabilidad de las formulaciones

15 Se examinaron las estabildades de almacenamiento de las formulaciones preparadas manteniendo muestras de cada ejemplo de formulación durante 7 días o bien a temperatura ambiente (22°C), o bien a una baja temperatura (-20°C) o bien a una alta temperatura (65°C). Además, las muestras de los ejemplos de formulación 2 a 6 que iban a mantenerse a 22°C, antes del almacenamiento durante 7 días, se habían sembrado con cristales de solvato de carbonato de propileno del derivado I de piripropeno preparadados en el ejemplo 1. Tras el periodo de 7 días, se monitorizaron los aspectos de las muestras. Un líquido transparente y homogéneo es indicativo de una formulación estable, mientras que un líquido nebuloso, turbio o lechoso y en particular un líquido que muestra separación de fases o precipitación son indicativos de una formulación inestable. En la tabla 2 a continuación se muestran los resultados de estas pruebas de estabilidad.

Tabla 1: Ejemplos de formulación (los valores numéricos son proporciones en % en peso)

Ejemplo	Comparativo	2	3	4	5
Insecticida A	5	5	4,9	4,76	4,9
Propilenglicol	50	19	19,1	31,24	18
Adyuvante A	40	40	64	40	70,6
Carbonato de alquileo A	-	31	7	19	4
Tensioactivo A	5	5	5	5	2,5
total	100	100	100	100	100
Aspectos de la formulación completada	th*	ch*	ch*	ch*	ch*

\* Abreviaturas: th = turbia y no homogénea, ch = transparente y homogénea

25 Tabla 2: Estabildades en almacenamiento

Ejemplo	Aspectos tras el almacenamiento durante 7 días a:		
	22°C	-20°C	65°C
comparativo	Ps	ps	ps
2	ch	ch	ch
3	ch	ch	ch
4	ch	ch	ch
5	ch	ch	ch

\* Abreviaturas: ps = separación de fases, ch = transparente y homogénea

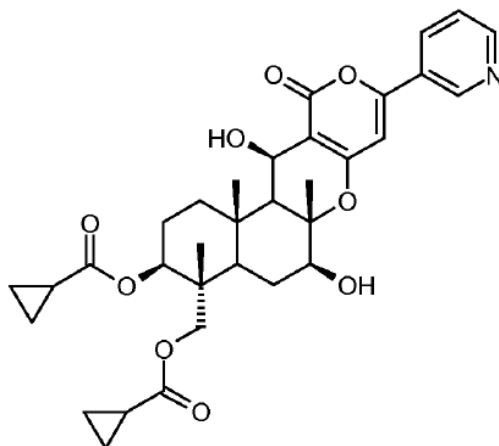
Los resultados de la prueba de estabilidad demuestran que las formulaciones de la invención permanecen estables durante periodos de almacenamiento prolongados no sólo a temperatura ambiente sino también a temperaturas muy bajas y muy altas (-20°C y 65°C), mientras que la formulación comparativa que no incluye un adyuvante según la invención, ya se había disociado en dos fases tras el mismo periodo de tiempo a las tres temperaturas.



## REIVINDICACIONES

1. Formulación de concentrado líquido, que comprende

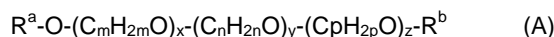
a) del 0,5 al 30% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de un compuesto de fórmula I;



Fórmula I

5 b) del 3 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de propilenglicol,

c) del 20 al 85% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A)



en la que

10  $R^a$  representa alquilo  $C_8-C_{36}$ , alqueniilo  $C_8-C_{36}$  o una mezcla de los mismos;

$R^b$  representa H o alquilo  $C_1-C_{12}$ ;

m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero desde 2 hasta 16;

x, y, z representan, independientemente entre sí, un número desde 0 hasta 50; y

$x+y+z$  corresponde a un valor de desde 2 hasta 50,

15 d) del 1 al 50% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un carbonato de alquilenilo  $C_2-C_4$  y

e) del 0,5 al 20% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo no iónico S que es diferente del alcohol alifático alcoxilado A,

20 en la que las cantidades combinadas de los componentes a), b), c), d) y e) suman al menos el 90% en peso de la cantidad total de la formulación.

2. Formulación según la reivindicación 1, que comprende el tensioactivo no iónico S en una cantidad de desde el 1 hasta el 20% en peso, basándose en el peso total de la formulación, en la que el tensioactivo no iónico S es al menos un di- o triestirilfenil éter de oligo(óxido de alquilenilo  $C_2-C_3$ ).

25 3. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que  $R^a$  en la fórmula (A) representa un alquilo  $C_{14}-C_{36}$  lineal, alqueniilo  $C_{14}-C_{36}$ , o una mezcla de los mismos.

4. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las variables m, n, p en la fórmula (A) representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 2 hasta 5, en particular un número entero

2 ó 3.

5. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la suma  $x+y+z$  de las variables  $x$ ,  $y$  y  $z$  en la fórmula (A) corresponde a un valor de desde 5 hasta 50, en particular de 10 a 30.
6. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbonato de alquileo  $C_2-C_4$  es carbonato de propileno.
7. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- a) del 1 al 10% en peso, basándose en el peso total de la formulación, del compuesto de fórmula I;
  - b) del 10 al 40% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de propilenglicol,
  - c) del 30 al 80% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A),
  - d) del 1,5 al 40% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un carbonato de alquileo  $C_2-C_4$ ; y
  - e) del 1 al 10% en peso, basándose en el peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo no iónico S.
8. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se formula en forma de un concentrado líquido soluble en agua.
9. Preparación lista para usar acuosa obtenida diluyendo la formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores con agua.
10. Método para proteger plantas del ataque o la infestación por plagas de invertebrados que comprende poner en contacto la planta, o el suelo o el agua en el que la planta está creciendo, con una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o con una preparación lista para usar según la reivindicación 9 en cantidades pesticidamente eficaces.
11. Método no terapéutico para controlar plagas de invertebrados que comprende poner en contacto una plaga de invertebrados o su suministro alimenticio, hábitat, lugares de reproducción o su ubicación con una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o con una preparación lista para usar según la reivindicación 9 en cantidades pesticidamente eficaces.
12. Método para la protección de material de propagación de plantas frente a plagas de invertebrados que comprende poner en contacto el material de propagación de plantas con una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o con una preparación lista para usar según la reivindicación 9 en cantidades pesticidamente eficaces.
13. Semilla, que comprende la formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Uso no terapéutico de una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación lista para usar según la reivindicación 9 para combatir o controlar plagas de invertebrados.
15. Uso de una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación lista para usar según la reivindicación 9 para proteger plantas en crecimiento del ataque o la infestación por plagas de invertebrados.