

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 435**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/56** (2006.01)

**A01N 25/24** (2006.01)

**A01P 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12810006 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2793581**

54 Título: **Composiciones de nanopartículas que contienen polímeros e insecticidas de diamida de ácido antranílico para recubrimiento de propágulos**

30 Prioridad:

**19.12.2011 US 201161577128 P**

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

**25.05.2016**

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
Chestnut Run Plaza, 974 Center Road, P.O. Box  
2915  
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**HOLOWKA, ERIC P. y  
VRAKAS, STEPHANIE C.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 571 435 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

Composiciones de nanopartículas que contienen polímeros e insecticidas de diamida de ácido antranílico para recubrimiento de propágulos

### Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones que comprenden insecticidas de diamida antranílica y polímeros en la forma combinada de nanopartículas. Esta invención también se refiere a propágulos geotrópicos recubiertos con estas composiciones y a proteger los propágulos y plantas derivadas de plagas de insectos fitófagos poniendo en contacto los propágulos con estas composiciones.

### Antecedentes

- 10 El daño por plagas de insectos fitófagos a propágulos geotrópicos tales como semillas, rizomas, tubérculos, bulbos o cormos y plantas derivadas de los mismos ocasiona pérdidas económicas significativas.

- 15 Las diamidas antranílicas, alternativamente denominadas antranilamidas, son una clase recientemente descubierta de insecticidas con actividad frente a numerosas plagas de insectos de importancia económica. La Publicación de Patente Internacional PCT WO 03/024222 describe que el tratamiento con diamidas antranílicas es útil para proteger a los propágulos de plagas de invertebrados fitófagos. Además, debido a la capacidad de las diamidas antranílicas para translocarse en las plantas, se puede proteger no sólo a los propágulos, sino también a nuevos brotes que se desarrollen de los propágulos.

- 20 Aunque las diamidas antranílicas presentan propiedades que las hacen adecuadas para proteger los propágulos y brotes que se desarrollen, conseguir suficiente absorción de diamidas antranílicas en el propágulo y las raíces que se desarrollen para producir concentraciones insecticidamente eficaces en partes de la planta que se desarrollen para las que se desea protección, puede ser problemático. Aunque los recubrimientos de diamida antranílica en los propágulos están expuestos a la humedad de los propágulos y el medio de crecimiento de la planta circundante (por ejemplo, suelo), la deficiente solubilidad en agua de los insecticidas de diamida antranílica impide su movilización a través de la humedad. También, hasta que se absorben las diamidas antranílicas en los propágulos y las raíces que se desarrollan, son vulnerables a la absorción y disipación por el medio de crecimiento.

- 25 Conseguir concentraciones insecticidamente eficaces de diamidas antranílicas en el follaje por tratamiento de los propágulos requiere que estén disponibles mayores cantidades de diamidas antranílicas para enviar a mayores distancias en la planta. Debido a que el volumen de expansión rápida del tejido vegetal en el follaje en crecimiento diluye de manera inherente las concentraciones de diamida antranílica, se requiere absorción de cantidades aumentadas de diamidas antranílicas para protección del follaje, en particular si se desea protección del follaje más allá del primer par de hojas y durante una parte sustancial de la temporada de crecimiento.

- 30 De acuerdo con esto, existe la necesidad de nuevas composiciones que fomenten la absorción de los insecticidas de diamida antranílica en los propágulos y raíces que se desarrollen. Ahora se han descubierto dichas composiciones.

### Resumen

- 35 Un aspecto de la presente invención es una composición de insecticida que comprende en peso basado en el peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25% de uno o más insecticidas de diamida antranílica;

- 40 (b) de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25% de un componente de polímero de poli(ácido láctico) con una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C y un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons; en la que la relación de componente (b) a componente (a) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10 en peso y

(c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% de una composición que comprende (i) un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) y un copolímero de metil-poli(etilenglicol) o (ii) un polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato y un copolímero de metil-poli(etilenglicol);

- 45 en la que el copolímero de metil-poli(etilenglicol) presenta una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de al menos aproximadamente 7, y un peso molecular promedio que oscila de 12.000 a 65.000 y además en la que la relación de la poli(lactida-co-glicolida) o el polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato, al metil-poli(etilenglicol) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 en peso y la relación de componente (c) a componente (b) es aproximadamente 2:1 a aproximadamente 9:1 en peso.

- 50 Otro aspecto de la presente invención es un propágulo geotrópico recubierto con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición ya descrita.

Otro aspecto de la presente invención es una composición líquida que consiste en aproximadamente 5 a 80% en peso de la composición ya descrita y aproximadamente 20 a 95% en peso de un portador líquido acuoso.

Otro aspecto de la presente invención es un método para proteger un propágulo geotrópico y planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos, comprendiendo el método recubrir el propágulo con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición líquida mencionada y evaporando después el portador líquido acuoso de la composición.

### Descripción detallada

Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende," "que comprende," "incluye," "que incluye," "tiene," "que tiene," "contiene," "que contiene," "caracterizado por" o cualquier otra variación de los mismos, se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva, sometido a cualquier limitación indicada de manera explícita. Por ejemplo, una composición, mezcla, procedimiento o método que comprenda una lista de elementos no está necesariamente limitada a sólo esos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados de manera expresa o inherentes a dicha composición, mezcla, procedimiento o método.

El término de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si es en la reivindicación, el mismo cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de los citados excepto impurezas asociadas comúnmente con los mismos. Cuando la expresión "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en vez de seguir inmediatamente al preámbulo, limita sólo el elemento explicado en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

El término de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición o método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales no afecten de manera material a la característica o características básicas y nuevas de la invención reivindicada. El término "que consiste esencialmente en" ocupa un campo medio entre "que comprende" y "que consiste en."

En el caso de que los solicitantes hayan definido una invención o una porción de la misma con un término abierto tal como "que comprende," se debería entender fácilmente que (a menos que se indique de otro modo) se debería interpretar que la descripción describe también dicha invención usando los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un inclusive o y no a un exclusive o. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de lo siguiente: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente) o tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

De manera similar, cuando se cita un intervalo de valores, se debería presumir que el intervalo completo incluye los valores terminales indicados. En algunos casos, el término "inclusive" sirve para señalar la inclusión de los valores terminales o colaterales en el intervalo descrito.

En la presente descripción y las reivindicaciones, el peso molecular promedio de un componente es el peso molecular promedio numérico, que corresponde (para un peso determinado del componente) a multiplicar el número de cada molécula subunidad específica de cada peso molecular por ese peso molecular, añadiendo después los productos de la multiplicación y finalmente dividiendo la suma calculada por el número total de moléculas de polímero de lactida y glicolida. Los expertos en la materia apreciarán fácilmente que las técnicas específicas para determinar el peso molecular proporcionarán un valor basado en el peso molecular promedio numérico.

También, los artículos indefinidos "un" y "uno" precediendo a un elemento o componente de la invención se destinan a ser no restrictivos teniendo en cuenta el número de casos (es decir, apariciones) del elemento o componente. Por lo tanto "un" o "uno" se deberían leer que incluyen uno o al menos uno y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que se exprese obviamente que el número es singular.

Como se refiere en la presente descripción y las reivindicaciones, el término "propágulo" significa una semilla o una parte de la planta regenerable. El término "parte de la planta regenerable" significa una parte de una planta distinta de una semilla de la cual se puede cultivar o regenerar una planta completa cuando la parte de la planta se pone en un medio de crecimiento hortícola o agrícola tal como suelo humedecido, musgo de turbera, arena, vermiculita, perlita, lana de roca, fibra de vidrio, fibra de cáscara de nuez de coco, fibra de helecho arbóreo y similares o incluso un medio completamente líquido tal como agua. El término "propágulo geotrópico" significa una semilla o una parte de la planta regenerable obtenida de la porción de una planta dispuesta comúnmente por debajo de la superficie del medio de crecimiento. Las partes de la planta regenerables geotrópicas incluyen divisiones viables de rizomas, tubérculos, bulbos y cormos que retienen tejido meristemático, tal como un ojo. Las partes de la planta regenerables tales como vástagos cortados o separados y hojas procedentes del follaje de una planta no son geotrópicas y así no se consideran propáguulos geotrópicos. Como se refiere en la presente descripción y las reivindicaciones, a menos que se indique de otro modo, el término "semilla" se refiere específicamente a semillas no germinadas. El término "follaje" se refiere a las partes de una planta expuestas al terreno anterior. Por lo tanto, follaje incluye hojas,

vástagos, ramas, flores, frutos y capullos.

En el contexto de la presente descripción y reivindicaciones, la protección de una semilla o brotes de planta de allí de una plaga de insectos fitófagos significa protección de la semilla o la planta de lesión o daño potencialmente causado por la plaga de insectos. Esta protección se consigue por control de la plaga de insectos. El control de una plaga de insectos puede incluir destruir la plaga de insectos, interfiriendo con su crecimiento, desarrollo o reproducción, y/o inhibiendo su alimentación. En la presente descripción y reivindicaciones los términos "insecticida" e "insecticidamente" se refieren a cualquier forma de control de insectos.

Los términos "producto de concentración en suspensión" y "composición de producto de concentración en suspensión" se refieren a composiciones que comprenden partículas sólidas finamente divididas de un principio activo dispersadas en una fase líquida continua. Dichas partículas retienen identidad y se pueden separar físicamente de la fase líquida continua. La viscosidad de la fase líquida continua puede variar de baja a alta, y por supuesto puede ser tan alta como para ocasionar que la composición de producto de concentración en suspensión tenga una consistencia de tipo gel o de tipo pasta.

El término "tamaño de partícula" se refiere al diámetro esférico equivalente de una partícula, es decir, el diámetro de una esfera que encierra el mismo volumen que la partícula. "Tamaño de partícula de la mediana" es el tamaño de partícula que corresponde a la mitad de las partículas que son mayores que el tamaño de partícula de la mediana y siendo la mitad más pequeñas. Con referencia a la distribución de tamaño de partícula, los porcentajes de las partículas también están sobre una base en volumen (por ejemplo, "al menos 95% de las partículas son menores que aproximadamente 10 micrómetros" significa que al menos el 95% del volumen total de las partículas consiste en partículas que tienen diámetros esféricos equivalentes menores que aproximadamente 10 micrómetros). Los principios de análisis del tamaño de partícula son conocidos para los expertos en la materia; para un documento técnico que proporcione un resumen, véase A. Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis" (documento MRK034 publicado por Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, RU). Las distribuciones en volumen de las partículas en los polvos se pueden medir convenientemente por técnicas tales como Dispersión de Luz Láser de Ángulo Bajo (también conocida como LALLS (por sus siglas en inglés) y Difracción Láser), que se basa en el hecho de que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

En las citaciones en la presente memoria, el término "alquilo" usado sólo o en palabras compuestas tales como "haloalquilo" o "fluoroalquilo" incluye alquilo de cadena lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o los diferentes isómeros de butilo. "Alcoxi" incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, isopropiloxi y los diferentes isómeros de butoxi. El término "halógeno", sólo o en palabras compuestas tales como "haloalquilo" incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se usa en palabras compuestas tales como "haloalquilo" o "haloalcoxi," dicho alquilo puede ser parcialmente o completamente sustituido con átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de "haloalquilo" incluyen  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  y  $\text{CCl}_2\text{CF}_3$ . Los términos "haloalcoxi," y similares, se definen de manera análoga al término "haloalquilo". Ejemplos de "haloalcoxi" incluyen  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$  y  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ .

El número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente se indica por el prefijo "C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>" donde i y j son números de 1 a 4. Por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> designa metilo a butilo, incluyendo los diversos isómeros.

La presente invención se refiere a la protección de un propágulo geotrópico y planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos recubriendo el propágulo con una cantidad insecticidamente eficaz de una composición de insecticida que comprende en peso basado en el peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25% de uno o más insecticidas de diamida antranílica;

(b) de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25% de un componente de polímero de poli(ácido láctico) con una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C y un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons; en la que la relación de componente (b) a componente (a) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10 en peso y

(c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% de una composición que comprende (i) un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) y un copolímero de metil-poli(etilenglicol) o (ii) un polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato y un copolímero de metil-poli(etilenglicol);

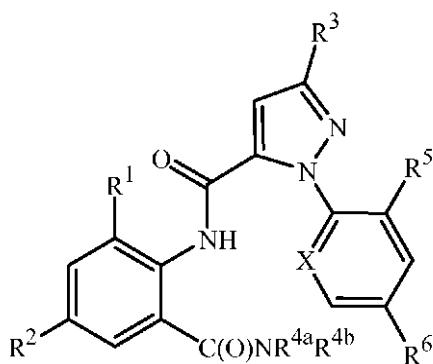
en la que el copolímero de metil-poli(etilenglicol) tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de al menos aproximadamente 7 y un peso molecular promedio que oscila de 12.000 a 65.000 y en la que además la relación de la poli(lactida-co-glicolida) o el polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato, al metil-poli(etilenglicol) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 en peso y la relación de componente (c) a componente (b) es aproximadamente 2:1 a aproximadamente 9:1 en peso.

En algunas realizaciones, se ha descubierto que la inclusión en la composición de la presente invención de al menos aproximadamente 0,25% en peso y en una relación de al menos aproximadamente 1:10 relativo a componente (a) y al menos 2: 1 de componente (c) relativo a componente (b) de un insecticida de diamida antranílica y polímeros en la

forma combinada de nanopartículas con la solubilidad en agua descrita anteriormente, valor HLB y peso molecular promedio, fomenta la absorción del componente (a) principio activo en el propágulo cuando se recubre la composición sobre un propágulo directamente o a través de las raíces emergentes, proporcionando de ese modo más absorción de insecticidas de diamida antranílica en la planta que se desarrolla, incluyendo follaje emergente.

5 Aumentar la absorción de insecticidas de diamida antranílica proporciona concentraciones insecticidamente eficaces de los insecticidas no sólo en el propágulo, raíces y follaje cerca del nivel del terreno sino también follaje más distante de la planta en crecimiento.

Los insecticidas de diamida antranílica, también conocidos como insecticidas de antranilamida, son miembros de una clase de compuestos insecticidas caracterizados químicamente por estructuras moleculares que comprenden sustituyentes carboxamida vecinales unidos a los átomos de carbono de un anillo arílico, típicamente fenilo, en el que un resto carboxamida se une a través del carbono carbonílico y el otro resto carboxamida se une a través del átomo de nitrógeno y se caracteriza biológicamente por la unión a receptores de rianodina en células musculares de insecto, ocasionando que el canal se abra y libere iones calcio al citoplasma. La disminución de los depósitos de iones calcio da como resultado parálisis y muerte del insecto. La Publicación de Patente Internacional PCT WO 2004/027042 describe un ensayo para ligandos de receptores de rianodina. Son ilustrativos de insecticidas de diamida antranílica los compuestos de Fórmula 1, N-óxidos y sales de los mismos,



1

en la que:

X es N, CF, CCl, CBr o Cl;

20 R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, Cl, Br o F;

R<sup>2</sup> es H, F, Cl, Br o -CN;

R<sup>3</sup> es F, Cl, Br, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>4a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetilo o 1-ciclopropiletilo;

R<sup>4b</sup> es H o CH<sub>3</sub>;

25 R<sup>5</sup> es H, F, Cl o Br y

R<sup>6</sup> es H, F, Cl o Br.

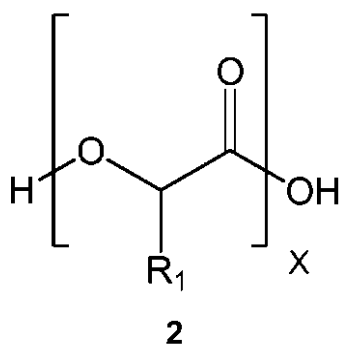
Se describe una variedad de insecticidas de diamida antranílica y métodos para su preparación en la bibliografía. Por ejemplo, se indican compuestos de Fórmula 1 y métodos para su preparación en las Patentes de EE.UU. 6747047 y 7247647 y las Publicaciones de Patente Internacional PCT WO 2003/015518, WO 2003/015519, WO 2004/067528, WO 2006/062978 y WO 2008/069990. Es significativo que Yang y Sun (CN101607940, 2009) describieron preparaciones de derivados de benzamida como insecticidas útiles para matar artrópodos, en las que X es C. Por lo tanto, además de las especies en las que X=N, las especies de insecticidas basadas en X=C, sustituidas o no sustituidas se incluyen por la invención descrita en la presente memoria.

35 Son de observación particular para las presentes composiciones y métodos de su uso los compuestos de Fórmula 1 en los que X es N; R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> es Cl o -CN; R<sup>3</sup> es Br; R<sup>4a</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>4b</sup> es H; R<sup>5</sup> es Cl y R<sup>6</sup> es H. El compuesto en el que R<sup>2</sup> es Cl tiene el nombre sistemático de Chemical Abstracts 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida y el nombre común clorantraniliprol y es marca registrada como principio activo insecticida por DuPont como RYNAXYPYR. El compuesto en el que R<sup>2</sup> es -CN tiene el nombre sistemático de Chemical Abstracts 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida y el nombre común propuesto ciantraniliprol y es marca

registrada como principio activo insecticida por DuPont como CYAZYPYR. Como se describe en el Ejemplo 15 de la patente internacional WO 2006/062978, ciantraniliprol está en la forma de sólidos que funden a 177-181°C o 217-219°C. Los dos polimorfos son adecuados para las presentes composiciones y métodos.

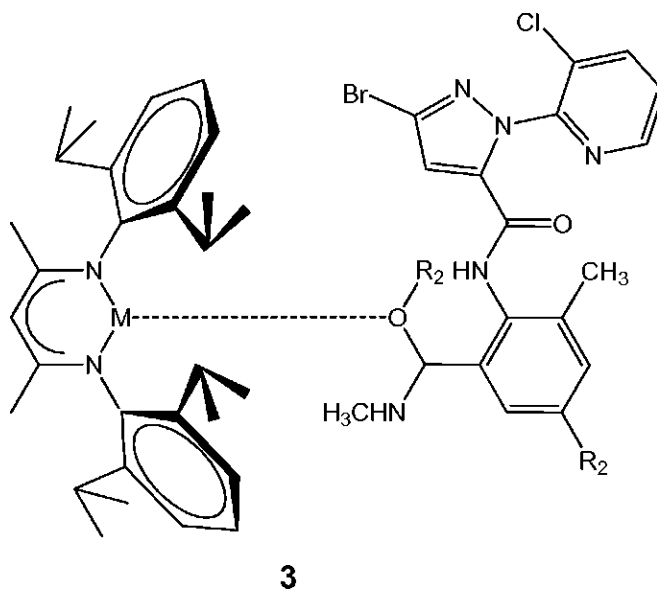
- 5 Lo más en general, el componente (a) es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25% de la composición en peso. Típicamente, el componente (a) es más típicamente al menos aproximadamente 10% y lo más típicamente al menos 20% de la composición en peso. El componente (a) es típicamente no mayor que aproximadamente 23% y más típicamente no mayor que aproximadamente 21% de la composición en peso. Para proporcionar disponibilidad biológica óptima, está presente típicamente no más de aproximadamente 23% de componente (a), más típicamente no más de aproximadamente 21% y lo más típicamente no más de aproximadamente 20% de componente (a) en peso en la composición como partículas con un tamaño de partícula mayor que aproximadamente 100 nanómetros. Tamaños de partícula de 200 nanómetros o menos se pueden conseguir fácilmente por los métodos de preparación descritos en la presente memoria.

El término "poli(ácido láctico)" se refiere a polímeros de Fórmula 2

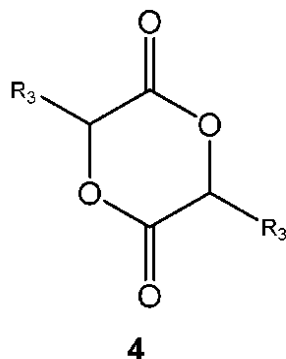


- 15 donde cada R<sub>1</sub> se selecciona independientemente de H y CH<sub>3</sub> y

X se selecciona independientemente de números enteros de 5 a 50. La estructura del catalizador representada en la Fórmula 3, se puede combinar con monómeros en la Fórmula 4 para sintetizar polímeros del tipo en la Fórmula 2,



donde M se selecciona independientemente de Zn y Mn y R<sub>2</sub> se selecciona independientemente de H o nada y



donde  $R_3$  se selecciona independientemente de H y  $CH_3$ .

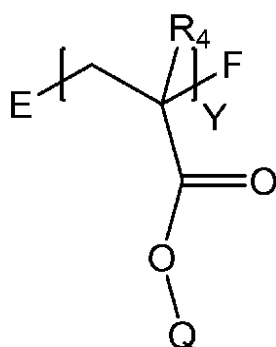
5 La polimerización se realiza típicamente en un entorno sin aire y todos los reactivos se tratan para retirar oxígeno previamente a su uso. Las especies catalíticas se añaden a un recipiente de reacción, de manera que la relación de especie catalítica sea menor que 1:10, relativo a la especie monomérica. El monómero se añade después al recipiente de reacción en nitrógeno. Una vez que los componentes se solubilizan en disolvente orgánico adecuado (THF) se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura deseada. Después de que se consume el monómero, se pueden controlar las reacciones usando cromatografía de exclusión por tamaños para determinar la terminación, que se representa por una meseta de peso molecular. Se puede retirar el disolvente, por ej., a vacío, para proporcionar la polilactida deseada.

10 El componente (b) de polilactida presenta un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) es al menos aproximadamente 200, 400 ó 600 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) no es mayor que aproximadamente 2.000 ó 3.000 daltons.

15 En la presente descripción y las reivindicaciones, el peso molecular promedio del componente de polímero de poli(ácido láctico) es el promedio numérico, que corresponde (para un peso determinado del componente) a multiplicar el número de moléculas de polímero de poli(ácido láctico) de cada peso molecular por su peso molecular, añadiendo después los productos de multiplicación y dividiendo finalmente la suma calculada por el número total de moléculas de polímero de poli(ácido láctico). Sin embargo, otras definiciones de peso molecular promedio típicamente proporcionan valores de un orden de magnitud similar. El peso molecular promedio de polímeros a base de metacrilato de metilo se puede medir por métodos conocidos en la técnica, tales como cromatografía de permeación en gel citada por Berger, Schulz y Guenter Separation Science 1.971, 6 (2), 297-303.

20 Típicamente, las moléculas que forman el componente de polímero de poli(ácido láctico) (es decir, componente (b)) no tienen todas el mismo peso molecular, sino que en su lugar los pesos moleculares de las moléculas forman una distribución (por ej., Gaussiana normal). En general, los procedimientos de síntesis química para preparar polímero de poli(ácido láctico) proporcionan distribuciones unimodales de pesos moleculares. Típicamente, al menos aproximadamente 90%, más típicamente al menos aproximadamente 95% y lo más típicamente al menos aproximadamente 98%, de las moléculas de polímero de poli(ácido láctico) que forman componente (b) tienen pesos moleculares que no exceden de aproximadamente 10.000 daltons.

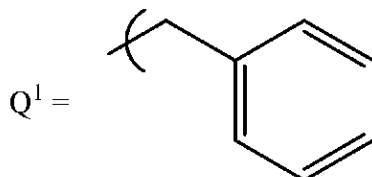
25 La estructura representada en la Fórmula 2 también podía ser sustituida con una serie de polímeros a base de acrilato/metacrilato hidrófobo en ausencia del uso del catalizador de la Fórmula 3 y los monómeros de la Fórmula 4. El término "polímeros a base de acrilato/metacrilato" se refiere a polímeros de la Fórmula 5



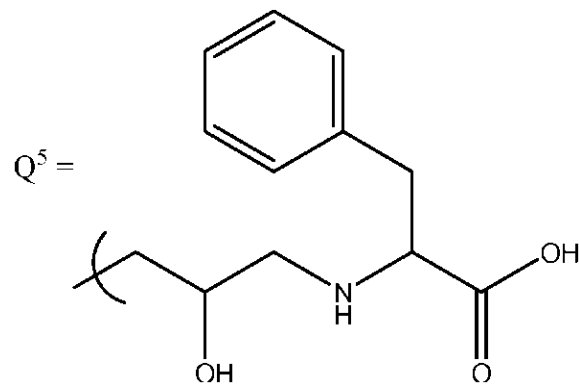
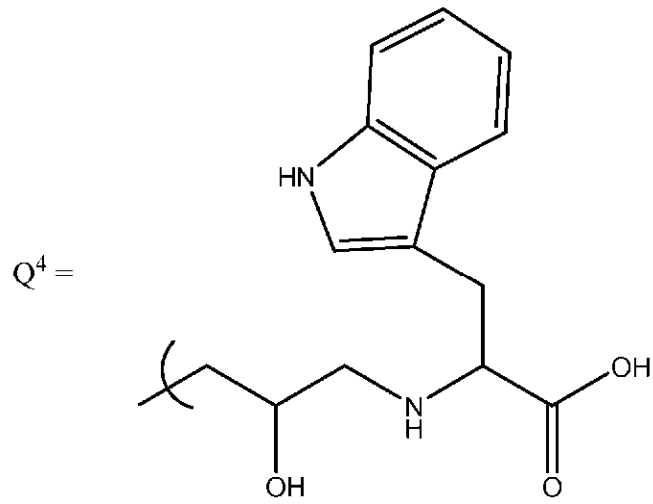
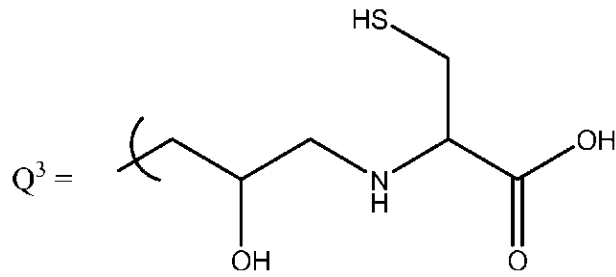
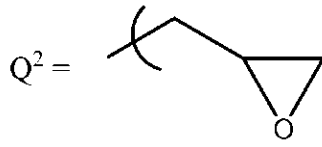
5

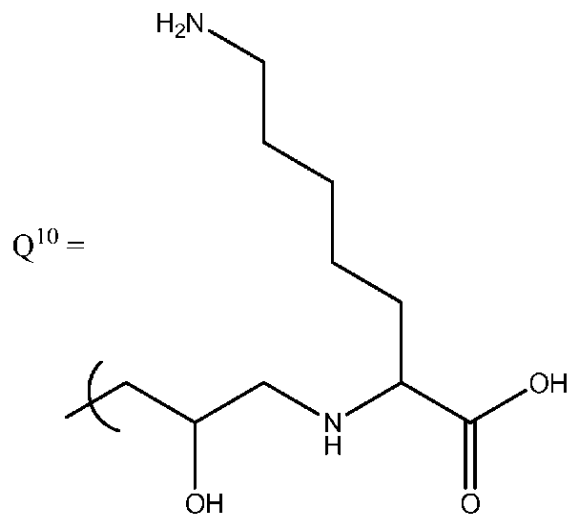
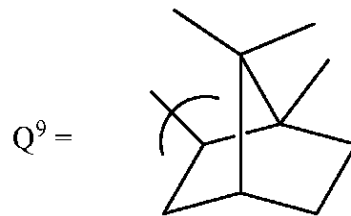
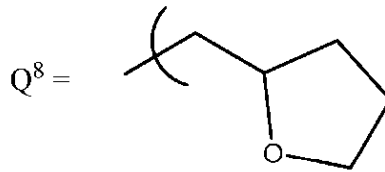
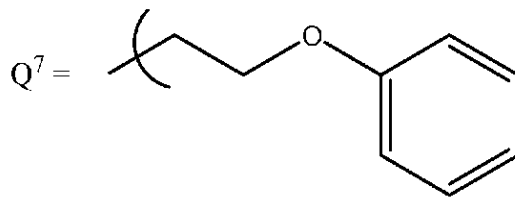
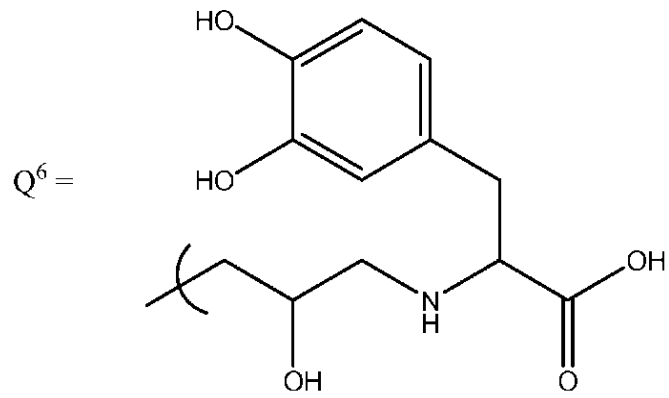
donde cada  $R_4$  se selecciona independientemente de H y  $\text{CH}_3$ ; E se selecciona independientemente de las especies de iniciación de 2-bromoisobutirato de etilo, 2-bromoisobutirato de octadecilo, 2-bromoisobutirato de dodecilo, 2-bromoisobutirato de 2-hidroxi etilo y 2,2,5-trimetil-3-(1-feniletóxi)-4-fenil-3-azahexano, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de metil etil cetona, Azobisisobutironitrilo 1,1'-Azobis(ciclohexanocarbonitrilo); F se selecciona independientemente de Cl, Br o los agentes de transferencia ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, benzoditioato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto)pentanoico, dodeciltritiocarbonato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanoico y ácido 2-(dodeciltiocarbonotioilto)-2-metilpropiónico e Y se seleccionan independientemente de números enteros de 10 a 100.

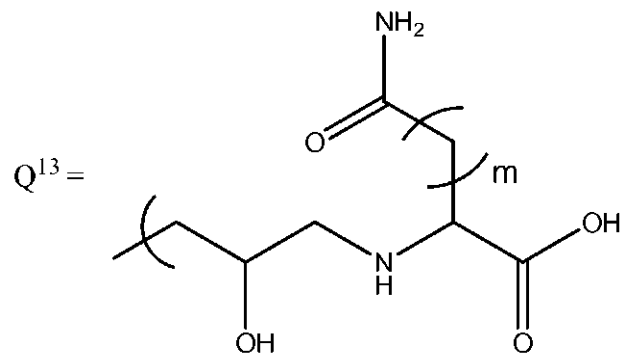
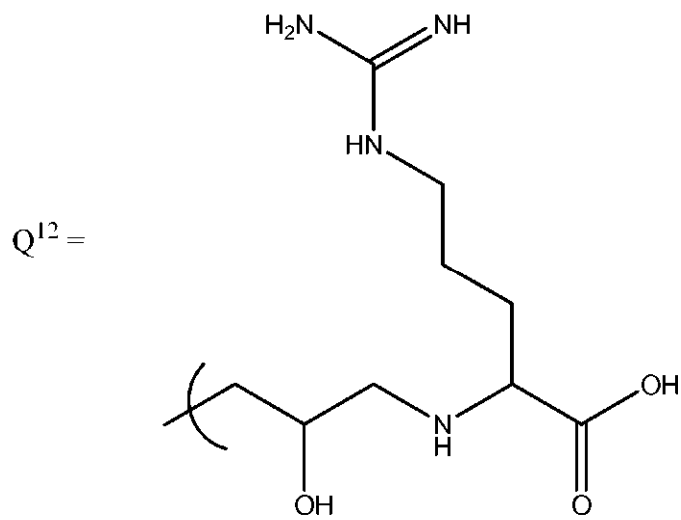
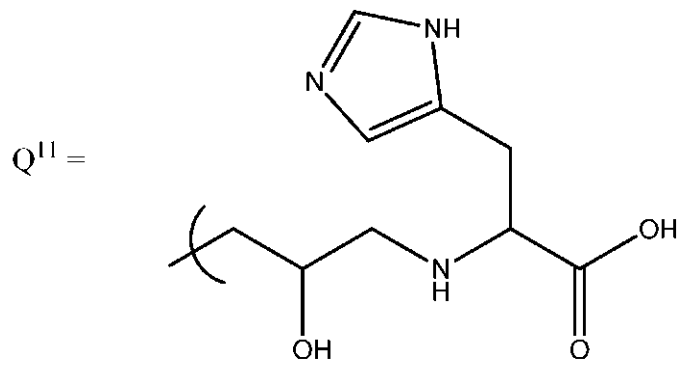
Como se muestra por la estructura representada en la Fórmula 5, los polímeros a base de acrilato/metacrilato son sustituidos en el grupo carboxilo con grupos funcionales Q. Q puede ser bencilo, glicidilo, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  de cadena lineal, (por ej., metilo, etilo, n-butilo, hexadecilo, octadecilo, laurilo, estearilo), alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  ramificado (por ej., isodecilo, isooctilo, isotridecilo, terc-butilo), 2-fenoxietilo, isobornilo o tetrahidrofurfurilo, hidroxietilo o 3-hidroxi propilo. Q también puede ser un grupo funcional procedente de la reacción de un grupo glicidilo con cisteína, triptófano, dihidroxifenilalanina, fenilalanina, lisina, histidina, arginina, asparagina, glutamina, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o 1,6-hexanodiol. Así, los grupos Q adecuados incluyen los grupos funcionales  $\text{Q}^1\text{-Q}^{16}$ , mostrados a continuación:



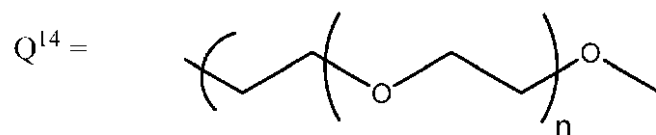




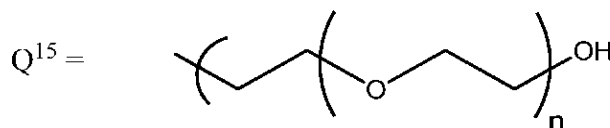




donde  $m = 1, 2$



donde  $1 \leq n \leq 113$



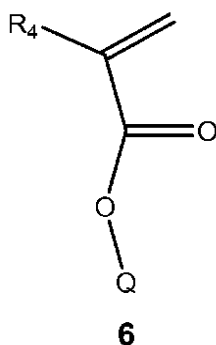
donde  $1 \leq n \leq 113$



donde  $2 \leq n \leq 6$ .

5 Los métodos para sintetizar copolímeros a base de acrilato/metacrilato son conocidos en la técnica. Los copolímeros de acrilato/metacrilato descritos en la presente memoria se pueden sintetizar haciendo reaccionar dos o más monómeros de acrilato/metacrilato adecuados en presencia de un agente de transferencia apropiado o sistema catalítico de metal y una especie de iniciación apropiada en un disolvente adecuado. El segundo monómero (Monómero 2) se añade después de que se polimeriza completamente el primer monómero (Monómero 1) (véase por ejemplo, la Tabla 2).

10 Los monómeros de acrilato/metacrilato adecuados son aquéllos que pueden formar especies activas de radicales secundarios o terciarios e incluyen un monómero de Fórmula 6,



donde  $R^4$  y Q son como se definió anteriormente.

15 Los agentes de transferencia adecuados incluyen: ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, benzoditioato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanoico, dodecilitriocarbonato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanoico y ácido 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2-metilpropiónico.

20 Los sistemas de catalizador de metal adecuados incluyen: bromuro de cobre (I)/bipiridina; bromuro de cobre (I)/4,4'-dionil-2,2'-dipiridilo; bromuro de cobre (I)/N,N,N',N''-pentametildietilentriamina; bromuro de cobre (I)/tris(2-piridilmetil)amina; bromuro de cobre (I)/tris[2-(dimetilamino)etil]amina; cloruro de cobre (I)/bipiridina; cloruro de cobre (I)/4,4'-dionil-2,2'-dipiridilo; cloruro de cobre (I)/N,N,N',N''-pentametildietilentriamina; cloruro de cobre (I)/tris(2-piridilmetil)amina y cloruro de cobre (I)/tris[2-(dimetilamino)etil]amina.

Especies de iniciación adecuadas incluyen: 2-bromoisobutirato de etilo, 2-bromoisobutirato de octadecilo, 2-bromoisobutirato de dodecilo, 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo y 2,2,5-trimetil-3-(1-feniletoksi)-4-fenil-3-azahexano.

Disolventes adecuados incluyen: tetrahidrofurano, acetona y etanol.

25 La polimerización se realiza típicamente en un entorno exento de aire y todos los reactivos se tratan para eliminar el oxígeno previamente a su uso. Típicamente se añade un agente de transferencia o especie catalítica y la especie iniciadora a un recipiente de reacción, de manera que la relación de agente de transferencia (o especie catalítica) sea menor que 1:1, en relación con la especie iniciadora. El monómero se añade después al recipiente de reacción en nitrógeno. Una vez que se solubilizan los componentes, se añade la especie iniciadora y se mantiene la mezcla  
30 de reacción a la temperatura deseada. Una vez que se consume el monómero se pueden controlar las reacciones usando cromatografía de exclusión por tamaños para determinar la terminación, que se representa por una meseta de pesos moleculares. Los agentes de transferencia y/o las especies catalíticas residuales se pueden retirar por medios convencionales, tales como cromatografía de columna. El disolvente se puede retirar, por ejemplo, a vacío, para proporcionar el polímero deseado.

35 El componente (b) de polímero a base de acrilato/metacrilato presenta un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) es al menos aproximadamente 500, 700 ó 900 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) no es mayor que aproximadamente 10.000 ó 15.000 daltons.

En la presente descripción y las reivindicaciones, el peso molecular promedio de componente polimérico a base de

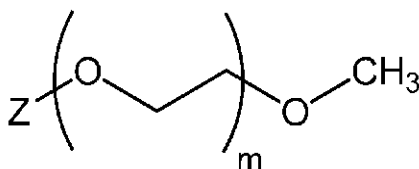
acrilato/metacrilato es el promedio numérico, que corresponde (para un peso determinado del componente) a multiplicar el número de moléculas de polímero a base de acrilato/metacrilato de cada peso molecular por su peso molecular, añadiendo después los productos de multiplicación y dividiendo finalmente la suma calculada por el número total de moléculas de polímero a base de acrilato/metacrilato. Sin embargo, otras definiciones de peso molecular promedio típicamente proporcionan valores de un orden de magnitud similar. El peso molecular promedio de polímeros a base de metacrilato de metilo se puede medir por métodos conocidos en la técnica, tal como cromatografía de permeación en gel citada por Berger, Schulz y Guenter Separation Science 1.971, 6 (2), 297-303. Los fabricantes de monómeros de metacrilato de metoxietilenglicol que se pueden usar para sintetizar los polímeros a base de acrilato/metacrilato de esta invención en general describen información de pesos moleculares promedio y esta información se puede usar para seleccionar los polímeros a base de acrilato/metacrilato para el componente (b) de la presente composición.

Típicamente, las moléculas que forman el componente de polímero a base de acrilato/metacrilato (es decir, componente (b)) no tienen todas el mismo peso molecular, sino que en su lugar los pesos moleculares de las moléculas forman una distribución (por ejemplo, Gaussiana normal). En general, los procedimientos de síntesis química para preparar polímeros a base de acrilato/metacrilato proporcionan distribuciones unimodales de pesos moleculares. Sin embargo, el componente (b) de la presente composición puede comprender polímeros a base de acrilato/metacrilato preparados con unidades de poli(óxido de etileno) de diferentes longitudes en una forma polidispersa. Por lo tanto, la distribución de peso molecular del componente de metoxietilenglicol de (b) puede ser bimodal o incluso multimodal. Típicamente, al menos aproximadamente 90%, más típicamente al menos aproximadamente 95% y lo más típicamente al menos aproximadamente 98%, de las moléculas de polímero a base de acrilato/metacrilato que forman componente (b) tienen pesos moleculares que no exceden de aproximadamente 20.000 daltons.

Los polímeros a base de acrilato/metacrilato tienen típicamente unidades funcionalizadas con grupos Q, con un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 2.000 daltons, que corresponde al valor promedio para la "Y" variable de subíndice en la Fórmula 5 que es al menos aproximadamente 20. Más típicamente, el peso molecular promedio de los bloques de unidades a base de acrilato/metacrilato que contienen grupos Q es mayor que 3.000 daltons. Típicamente,  $10 \leq Y \leq 100$ .

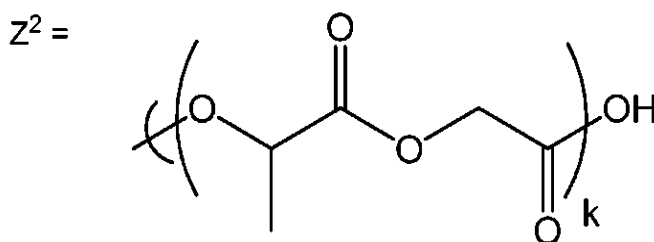
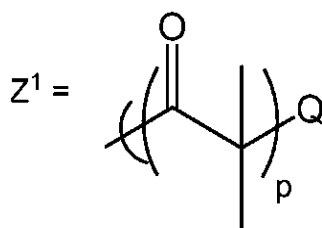
En la presente composición, el componente (b) (es decir, el polímero a base de acrilato/metacrilato o componente de poli(ácido láctico)) tiene una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C. De acuerdo con esto, el componente (b) es dispersible en agua a 20°C hasta la extensión de al menos aproximadamente 5% (en peso), que significa que una disolución saturada o fase cristalina líquida de componente (b) en agua a 20°C contiene al menos aproximadamente 5% en peso de componente (b). (Por simplicidad, la solubilidad en agua se define de acuerdo con esto en la presente descripción como porcentaje en peso incluso si "en peso" no se indica de manera expresa). Si el componente (b) contiene múltiples constituyentes de polímero a base de acrilato/metacrilato o de poli(ácido láctico), típicamente cada constituyente presenta una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20°C. La mayoría de los polímeros a base de acrilato/metacrilato o poli(ácidos lácticos) adecuados para el componente (b) presentan dispersibilidades en agua significativamente mayores (por ejemplo, mayores que 10%) y muchos son miscibles con agua (por ejemplo, solubles en agua en todas las proporciones). La absorción disminuida de los insecticidas de diamida antranílica en un propágulo y/o raíces que se desarrollan se observa cuando los polímeros a base de acrilato/metacrilato, insolubles en agua, son sustituidos por polímeros a base de acrilato/metacrilato con dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% como componente (b) en una composición que recubre una semilla en el suelo.

El término poli(lactida-co-glicolida) (o poli(etilenglicol) a base de acrilato/metacrilato)/metilado se refiere a las estructuras poliméricas en la Fórmula 7 a continuación, que se pueden combinar con un polímero de la forma de la Fórmula 2 o Fórmula 5,



7

donde m varía independientemente de 2 a 200 y los grupos Z adecuados de  $Z^1$ - $Z^2$  se muestran a continuación:



donde k varía independientemente de 2 a 200.

La polimerización de poli(lactida-co-glicolida) /poli(etilenglicol) metilado (PLGA-mPEG) se realiza típicamente en un entorno de aire. Se añade un polímero presintetizado de poli(etilenglicol) metilado a un tubo de ensayo. Los monómeros de la Fórmula 4 se pueden añadir en una proporción apropiada para diseñar el comportamiento de biodegradación deseado para la futura aplicación seguido por un catalizador de octoato de estaño y se sella el matraz y se pone en una estufa de vacío fijada a 140°C durante la noche. Después de que se consume el monómero, las reacciones se pueden controlar usando cromatografía de exclusión por tamaños para determinar la terminación, que se representa por una meseta de pesos moleculares. Las especies catalíticas residuales se pueden eliminar por medios convencionales, tales como cromatografía de columna.

El componente (b) de PLGA presenta un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 65.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) es al menos aproximadamente 15.000, 20.000 ó 25.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) no es mayor que aproximadamente 50.000 ó 60.000 daltons. La relación final de componente de PLGA a componente mPEG puede ser tan alta como 1 a 1 y tan baja como 4 a 1.

En la presente descripción y las reivindicaciones, el peso molecular promedio del componente de PLGA es el promedio numérico, que corresponde (para un peso determinado del componente) a multiplicar el número de moléculas de polímero de lactida y glicolida de cada peso molecular por su peso molecular, añadiendo después los productos de la multiplicación y dividiendo finalmente la suma calculada por el número total de moléculas de polímero de lactida y glicolida.

La polimerización del componente polimérico a base de acrilato/metacrilato se realiza típicamente en un entorno exento de aire y todos los reactivos se tratan para eliminar oxígeno antes de su uso. Típicamente se añade un agente de transferencia o especie catalítica y la especie iniciadora a un recipiente de reacción, de manera que la relación de agente de transferencia (o especie catalítica) sea menor que 1:1, en relación con la especie iniciadora. El monómero se añade después al recipiente de reacción en nitrógeno. Una vez que se solubilizan los componentes, se añade la especie iniciadora y se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura deseada. Después de que se consume el monómero, las reacciones se pueden controlar usando cromatografía de exclusión por tamaños para determinar la terminación, que se representa por una meseta de pesos moleculares. Los agentes de transferencia y/o especies catalíticas residuales se pueden retirar por medios convencionales, tales como cromatografía de columna. El disolvente se puede retirar, por ejemplo, a vacío, para proporcionar el polímero deseado.

El componente (b) polimérico a base de acrilato/metacrilato presenta un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 65.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) es al menos aproximadamente 15.000, 20.000 ó 25.000 daltons. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio de componente (b) no es mayor que aproximadamente 50.000 ó 60.000 daltons. La relación final de componente a base de acrilato/metacrilato a componente mPEG puede ser tan alta como 1 a 1 y tan baja como 4 a 1.

En la presente descripción y las reivindicaciones, el peso molecular promedio del componente polimérico a base de acrilato/metacrilato es el promedio numérico, que corresponde (para un peso determinado del componente) a multiplicar el número de moléculas de polímero a base de acrilato/metacrilato de cada peso molecular por su peso molecular, añadiendo después los productos de la multiplicación y dividiendo finalmente la suma calculada por el número total de moléculas de polímero a base de acrilato/metacrilato.

Los agentes de transferencia adecuados incluyen: ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, benzoditioato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto)pentanoico, dodecilitriocarbonato de 2-ciano-2-propilo, ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanoico y ácido 2-(dodeciltiocarbonotioilto)-2-metilpropiónico.

5 Sistemas de catalizador de metal adecuados incluyen: bromuro de cobre (I)/bipiridina; bromuro de cobre (I)/4,4'-dinonil-2,2'-dipiridilo; bromuro de cobre (I)/N,N,N',N",N"-pentametildietilenotriamina; bromuro de cobre (I)/tris(2-piridilmetil)amina; bromuro de cobre (I)/tris[2-(dimetilamino)etil]amina; cloruro de cobre (I)/bipiridina; cloruro de cobre (I)/4,4'-dinonil-2,2'-dipiridilo; cloruro de cobre (I)/N,N,N',N",N"-pentametildietilenotriamina; cloruro de cobre (I)/tris(2-piridilmetil)amina y cloruro de cobre (I)/tris[2-(dimetilamino)etil]amina.

Las especies iniciadoras adecuadas incluyen: 2-bromoisobutirato de metilo (PEG).

10 Los disolventes adecuados incluyen: tetrahidrofurano, acetona y etanol.

Para preparar nanopartículas constituidas por composiciones de polímero/diamida antranílica, se pueden añadir polímeros de la Fórmula 2 o la Fórmula 5 a una disolución acuosa de polímeros de la Fórmula 7 en proporciones específicas. La disolución acuosa puede ser tan baja como 1% de PLGA o polímero a base de acrilato/metacrilato/mPEG y tan alta como 25% de PLGA o polímero a base de acrilato/metacrilato/mPEG. La relación de PLGA o polímero a base de acrilato/metacrilato/mPEG a PLA puede ser tan baja como 2 a 1 y tan alta como 9 a 1 para conseguir nanopartículas. Nanopartículas como se refiere en el presente documento representa partículas menores que o iguales a 150 nm usando dispersión de luz dinámica o análisis de tamaño de partícula estando el tamaño de partícula documentado en el intervalo d50. En la combinación de los ingredientes se agitan las disoluciones durante 4 horas después de lo cual se confirma el tamaño de partícula por análisis de las partículas, microscopía de barrido electrónico y microscopía electrónica de transmisión.

El equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de un tensioactivo es una medición completa del grado para el que es hidrófilo o lipófilo y se determina por la relación de grupos polares y no polares en la molécula de tensioactivo. El valor HLB de un tensioactivo indica la polaridad de las moléculas de tensioactivo en un intervalo arbitrario de 1 a 40, en el que el valor aumenta al aumentar la hidrofiliidad. El valor de HLB para un tensioactivo se puede determinar por el "método de comparación de emulsión" de Griffin (W. C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1.949, 1, 311-326).

La poli(lactida-co-glicolida) (o componente copolímero a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado (es decir, componente (c)) de la presente composición tiene un valor HLB de al menos aproximadamente 3. Los componentes copoliméricos de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado que tienen valores de HLB menores que aproximadamente 3 tienen típicamente solubilidad en agua limitada, que puede ser menor que 5% a 20°C. Los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con valores de HLB cerca de 1 se consideran en general como insolubles en agua. Aunque los componentes copoliméricos de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con valores de HLB menores que aproximadamente 3 junto con componente (b) pueden fomentar la absorción del componente (a) principio activo en los propágulos y raíces que se desarrollan, se observa que su capacidad para fomentar la absorción deseada en un medio de suelo es significativamente menor que para los componentes con valores de HLB de al menos aproximadamente 3. Típicamente, el valor de HLB de componente (c) es mayor que 5, tal como 6, 7 u 8. En algunas realizaciones, el valor de HLB de componente (c) es al menos aproximadamente 10. Las realizaciones en las que el valor de HLB de componente (c) es al menos aproximadamente 20 son dignas de mención en particular, debido a que los polímeros a base de acrilato/metacrilato con valores de HLB al menos aproximadamente 20 son típicamente muy solubles en agua (es decir, > 25% de solubilidad en agua a 20°C). La alta solubilidad en agua facilita la preparación de composiciones líquidas altamente concentradas a partir de cantidades moderadas de agua, que reduce la cantidad de agua que se requiere que se evapore después de recubrir los propágulos. Aunque el componente (c) que tiene un alto valor de HLB es particularmente útil en la presente composición, el intervalo de HLB está limitado a 40. Normalmente el componente (c) tiene un valor de HLB no mayor que aproximadamente 35. Típicamente, los copolímeros de tribloque de poli(lactida-co-glicolida) o (a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado comercialmente disponibles no tienen un valor de HLB mayor que aproximadamente 31. El componente (c) puede tener un valor de HLB no mayor que aproximadamente 20 o no mayor que aproximadamente 15.

El valor de HLB deseado para el componente copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado se puede conseguir mezclando en la proporción apropiada dos o más copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con valores de HLB por encima y por abajo del valor de HLB deseado. El valor de HLB para una combinación de tensioactivos está próxima en general al valor calculado basándose en contribuciones de HLB de los tensioactivos constituyentes de acuerdo con sus porcentajes en peso. El componente (c) puede contener un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con un valor de HLB menor que 3 si el componente (c) contiene también una cantidad suficiente de otro u otros copolímeros más de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con valores de HLB mayores que 5, de manera que el valor de HLB resultante de componente (c) sea al menos aproximadamente 3. Por ejemplo, una mezcla de dos copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con valores de HLB de 1 y 15 en una relación 1: 8 en peso tiene un valor de HLB mayor que 5. Típicamente, el valor de HLB de cada constituyente en

una mezcla de copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado formando componente (c) es al menos aproximadamente 3.

Para los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado usados en el componente (c), el peso molecular total del grupo colgante (es decir, grupo Q) esta típicamente en el intervalo de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% del peso de la molécula. Un grupo colgante con contenido hidrófilo de al menos aproximadamente 20% proporciona una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% a 20°C. Un grupo colgante con contenido hidrófilo de al menos aproximadamente 60% proporciona típicamente alta solubilidad en agua (es decir, >25% de solubilidad en agua a 20°C), que facilita la preparación de composiciones líquidas acuosas concentradas. Aunque el contenido hidrófilo puede ser 90% o incluso mayor, más típicamente el peso molecular total del grupo colgante hidrófilo no es mayor que aproximadamente 80% del peso de la molécula.

La consistencia física de los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado en su forma pura oscila de líquidos a sólidos viscosos a sólidos (típicamente descritos como ceras) a 20°C. Los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con un valor de HLB de al menos aproximadamente 18 son típicamente sólidos a 20°C, mientras los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado que tienen valores de HLB menores son típicamente líquidos o sólidos viscosos dependiendo de tanto el valor de HLB como el peso molecular (favoreciendo menor HLB y menor peso molecular a los líquidos frente a los sólidos viscosos). Los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado que son sólidos viscosos o sólidos facilitan que el componente (c) actúe como un adhesivo para fijar la composición a un polímero hidrófobo (es decir, poli(ácido láctico)) o propágulo. Los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado que son sólidos son dignos de mención en particular como constituyentes del componente (c), debido a que proporcionan recubrimientos durables sin requerir que se incluyan adhesivos adicionales tales como formadores de película en la composición.

La inclusión de grupos hidrófobos (por ejemplo, grupos Q como se describió anteriormente) junto con mPEG proporciona moléculas de copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado con una combinación anfifílica de regiones hidrófilas y lipófilas bien definidas, dando como resultado de ese modo la capacidad para actuar como un tensioactivo.

En general, aumentar la relación en peso de los componentes (b) y (c) a componente (a) aumenta la absorción de componente (a) en el propágulo y/o raíces que se desarrollan para proteger también el follaje de un brote de la planta de un propágulo recubierto con una composición que comprende los componentes (a), (b) y (c). Sin embargo, aumentar los componentes (b) y (c) también reduce la cantidad de componente (a) que se pueda incluir en la composición. En general, la relación en peso de componente (b) y (c) a componente (a) es al menos aproximadamente 1:1.000, típicamente al menos aproximadamente 1:900, más típicamente de al menos aproximadamente 1:700 o 1:500 y lo más típicamente al menos aproximadamente 1:300. En algunas realizaciones, la relación en peso de componente (a) a componente (b) y (c) es al menos aproximadamente 1:100 ó 1:30. En general, la relación en peso de los componentes (b) y (c) a componente (a) no es mayor que aproximadamente 1.000:1, típicamente no mayor que aproximadamente 900:1, más típicamente no mayor que aproximadamente 700:1 y lo más típicamente no mayor que aproximadamente 300:1. En algunas realizaciones, la relación en peso de componente (a) a componentes (b) y (c) no es mayor que aproximadamente 100:1 ó 30:1.

Lo más en general, los componentes (b) y (c) son de aproximadamente 9 a aproximadamente 91% de la composición en peso. Aumentar la cantidad de los componentes (b) y (c) puede aumentar la relación de los componentes (b) y (c) a componente (a) para facilitar la absorción de componente (a) del recubrimiento del propágulo en el propágulo y/o las raíces que se desarrollen, pero también reduce la concentración de componente (a) en el recubrimiento y de acuerdo con esto requiere un recubrimiento más grueso para proporcionar una cantidad deseada de componente (a) para cada propágulo. Típicamente, los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente 15%, más típicamente al menos aproximadamente 20% y lo más típicamente al menos 25% de la composición en peso. En algunas realizaciones, los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente 30%, 35% o 40% de la composición en peso. Los componentes (b) y (c) son típicamente no más de aproximadamente 80%, más típicamente no más de aproximadamente 70% y lo más típicamente no más de aproximadamente 60% de la composición en peso. En algunas realizaciones, el componente (b) y (c) no es más de aproximadamente 50% o 40% de la composición en peso.

La presente composición puede comprender opcionalmente además (d) hasta aproximadamente 90% en peso de uno o más agentes biológicamente activos distintos de insecticidas de diamida antranílica. Los agentes biológicamente activos de componente (d) no incluyen biocidas cuyo efecto principal sea conservar la presente composición en vez de proteger una planta puesta en contacto con la presente composición.

Si está presente, el componente (d) es típicamente al menos aproximadamente 0,1 % y más típicamente al menos aproximadamente 1% de la composición en peso. Típicamente, el componente (d) no es más de aproximadamente 60%, más típicamente no más de aproximadamente 50%, 40% o 30% y lo más típicamente no más de aproximadamente 20% de la composición en peso. Los agentes biológicamente activos que forman el componente



(d) difieren del componente (a) insecticidas de diamida antranílica y pueden incluir compuestos químicos u organismos biológicos seleccionados de las siguientes clases: insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, reguladores del crecimiento tales como estimulantes del enraizamiento, quimioesterilizantes, sustancias semioquímicas, repelentes, atrayentes, feromonas y estimuladores de la alimentación (incluyendo agentes tanto químicos como biológicos) y mezclas de varios compuestos u organismos seleccionados de las clases anteriores.

Las composiciones que comprenden diferentes agentes biológicamente activos pueden presentar un espectro más amplio de actividad que un agente único sólo. Además, dichas mezclas pueden presentar un efecto sinérgico.

Ejemplos del componente (d) (es decir, uno o más agentes biológicamente activos distintos de insecticidas de diamida antranílica) incluyen: insecticidas tales como abamectina, acefato, acequinocilo, acetamiprid, acrinatrin, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrin, bifenazato, bistriflurón, borato, buprofezin, cadusafos, carbarilo, carbofurán, cartap, carzol, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfluazuron, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafeno-zida, clofentezin, clotianidin, ciantraniliprol, ciflumetofen, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiuuron, diazinon, dieldrina, diflubenzuron, dimeflutrin, dimehipo, dimetoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, etofenprox, etoxazol, óxido de fenbutatin, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrin, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, flufenimer, flufenoxuron, fluvalinato, tau-fluvalinato, fonofos, formetanato, fostiazato, halofenozida, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, jabones insecticidas, isofenfos, lufenurón, malatión, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidatión, metiodicarb, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoflutrin, monocrotofos, metoxifeno-zida, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumuron, oxamilo, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, pirimicarb, profenofos, proflutrin, propargita, protrifenbuto, pimetrozina, pirafluprol, piretrin, piridaben, piridalilo, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifen, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofén, espiromesifén, espirotetramat, sulprofos, tebufenozida, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrin, terbufos, tetraclorvinfós, tetrametrin, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrin, triazamato, triclorfon, triflumurón, delta-endotoxinas *Bacillus thuringiensis*, bacterias entomopatógenas, virus entomopatógenos y hongos entomopatógenos.

Destacan insecticidas tales como abamectina, acetamiprid, acrinatrin, amitraz, avermectina, azadiractina, bifentrin, buprofezin, cadusafos, carbarilo, cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, clotianidin, ciantraniliprol, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina, ciromazina, deltametrina, dieldrina, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, etofenprox, etoxazol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flufenoxuron, fluvalinato, formetanato, fostiazato, hexaflumurón, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, lufenurón, metaflumizona, metiodicarb, metomilo, metopreno, metoxifeno-zida, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamilo, pimetrozina, piretrin, piridaben, piridalilo, piriproxifen, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofén, espiromesifén, espirotetramat, tebufenozida, tetrametrin, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrin, triazamato, triflumurón, delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*, todas las cepas de virus de *Bacillus thuringiensis* y todas las cepas de *Nucleo polyhydrosis*.

Una realización de agentes biológicos para mezclar con compuestos de esta invención incluyen bacterias entomopatógenas tales como *Bacillus thuringiensis* y las delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* tales como bioinsecticidas MVP® y MVPII® preparados por el procedimiento CellCap® (CellCap®, MVP® y MVPII® son marcas registradas de Mycogen Corporation, Indianapolis, Indiana, USA); hongos entomopatógenos tales como el hongo muscardino verde y virus entomopatógenos (ambos se encuentran en la naturaleza y son modificados genéticamente) incluyendo (por sus siglas en inglés) baculovirus, virus nucleopolihedro (NPV) tal como *Helicoverpa zea* nucleopolihedrovirus (HzNPV), nucleopolihedrovirus *Anagrapha falcifera* (AfNPV) y virus de la granulosis (GV) tal como virus de la granulosis *Cydia pomonella* (CpGV).

Destaca en particular dicha combinación en la que el otro agente biológicamente activo pertenece a una clase química diferente o presenta un sitio de acción diferente que el compuesto de Fórmula 1. En algunos casos, una combinación con al menos otro agente biológicamente activo con un espectro de control similar pero un sitio diferente de acción será ventajoso en particular para la gestión de la resistencia. Así, una composición de la presente invención puede comprender además al menos un agente biológicamente activo adicional con un espectro de control similar pero perteneciendo a una clase química diferente o teniendo un sitio de acción diferente. Estos compuestos o agentes biológicamente activos adicionales incluyen, pero no se limitan a, moduladores de los canales de sodio tales como bifentrina, cipermetrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, ciflutrin, beta-ciflutrin, deltametrina, dimeflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, indoxacarb, metoflutrin, proflutrin, piretrin y tralometrin; inhibidores de la colinesterasa tales como clorpirifos, metomilo, oxamilo, tiodicarb y triazamato; neonicotinoides tales como acetamiprid, clotianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid y tiametoxam; lactonas macrocíclicas insecticidas tales como espinetoram, espinosad, abamectina, avermectina y emamectina; antagonistas de los canales de cloruro de entrada de (ácido aminobutírico) de GABA tales como avermectina o bloqueantes tales como etiprol y fipronil; inhibidores de la síntesis de quitina tales como buprofezin, ciromazina, flufenoxuron, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumuron y triflumurón; simuladores de la hormona juvenil tales como diofenolan, fenoxicarb, metopreno y piriproxifen; ligandos de los receptores de octopamina tales como amitraz;

inhibidores de la muda y agonistas de ecdisona tales como azadiractina, metoxifenoazida y tebufenoazida; ligandos de los receptores de rianodina tales como rianodina, diamidas antranílicas tales como clorantraniliprol, ciantraniliprol y flubendiamida; análogos de nereistoxina tales como cartap; inhibidores del transporte electrónico mitocondrial tales como clorfenapir, hidrametilnona y piridaben; inhibidores de la biosíntesis de lípidos tales como espiroclorfen y espiromesifén; insecticidas de ciclodieno tales como dieldrina o endosulfán; piretroides; carbamatos; ureas insecticidas y agentes biológicos incluyendo los virus nucleopolihedro (NPV), miembros de *Bacillus thuringiensis*, delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* y otros virus insecticidas que se encuentran en la naturaleza o se modifican genéticamente.

Más ejemplos de compuestos o agentes biológicamente activos con los que se pueden formular los compuestos de esta invención son: fungicidas tales como acibenzolar, aldimorf, amisulbrom, azaconazol, azoxistrobin, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, binomial, bifenilo, bitertanol, blasticidin-S, mezcla Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), boscalid/nicobifen, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxin, carpropamid, captafol, captán, carbendazim, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, clotrimazol, oxiclورو de cobre, sales de cobre tales como sulfato de cobre e hidróxido de cobre, ciazofamid, ciflunamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, discostrobin, ditianon, dodemorf, dodina, econazol, etaconazol, edifenfós, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramid, fenfuram, fenhexamida, fenoxanil, fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentin, hidróxido de fentin, ferbam, ferfurazoato, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopicolida, fluoxastrobina, fluquinconazol, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametapir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalil, imibenconazol, iminocetadina, iodiacarb, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isoprotilano, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mapanipirina, mefenoxam, mepronil, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina/fenominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miconazol, miclobutanil, neo-asozin (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilina, ofurace, orisastrobin, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, paclobutrazol, penconazol, pencicuron, pentiopirad, perfurazoato, ácido fosfónico, ftalida, picobenzamida, picoxistrobin, polioxin, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propamocarb-hidrocloruro, propiconazol, propineb, proquinazid, protioconazol, piraclostrobin, priazofós, pirifenox, pirimetanil, pirifenox, pirocloraz, piroquinolón, quinconazol, quinoxifen, quintozeno, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, tecrazeno, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, tolclofos-metilo, tolifluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazóxido, tridemorf, trimopramida, triciclazol, trifloxistrobin, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina, vinclozolin, zineb, ziram y zoxamida; nematocidas tales como aldicarb, imiciafos, oxamilo y fenamifos; bactericidas tales como estreptomycin; acaricidas tales como amitraz, quinometionat, clorobenzilato, cihexatin, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenpropatrin, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben y tebufenpirad.

En algunos casos, las combinaciones de un compuesto de esta invención con otros compuestos o agentes biológicamente activos (en particular control de plagas de invertebrados) (es decir, principios activos) pueden dar como resultado un efecto mayor que aditivo (es decir, sinérgico). Reducir la cantidad de principios activos liberados al medio ambiente al tiempo que asegurar el control eficaz de las plagas se siempre deseable. Cuando tiene lugar sinergia con agentes biológicamente activos a tasas de aplicación que proporcionan niveles agrónomicamente satisfactorios de control de insectos, tales combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el coste de producción agrícola y disminuir la carga medioambiental.

Los compuestos de esta invención y las composiciones de los mismos se pueden aplicar a plantas transformadas genéticamente para expresar proteínas tóxicas para plagas de insectos (tales como delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*). Dicha aplicación puede proporcionar un espectro más amplio de protección de las plantas y ser ventajosa para la gestión de la resistencia. El efecto de los compuestos de esta invención aplicados exógenamente puede ser sinérgico con las proteínas toxinas expresadas.

Las referencias generales para estos protectores agrícolas (es decir, insecticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y agentes biológicos) incluyen The Pesticide Manual, 13ª Edición, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, R. U., 2.003 y The BioPesticide Manual, 2ª Edición, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, R. U., 2.001.

La Tabla A enumera combinaciones específicas de un compuesto de Fórmula 1 con otros agentes biológicamente activos ilustrativos de las mezclas, composiciones y métodos de la presente invención e incluye realizaciones adicionales de intervalos de relaciones en peso para tasas de aplicación. La primera columna de la Tabla A enumera los agentes de control de insectos específicos (por ej., "Abamectina" en la primera línea). La segunda columna de la Tabla A enumera el modo de acción (si se conoce) o clase química de los agentes de control de plagas de insectos. La tercera columna de la Tabla A enumera la realización o las realizaciones de intervalos de relaciones en peso para tasas a las que el agente de control de plagas de insectos puede ser aplicado en relación con un compuesto de Fórmula 1 (por ej., "50:1 a 1:50" de abamectina relativo a un compuesto de Fórmula 1 en peso). Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla A describe específicamente la combinación de un compuesto de Fórmula 1 con abamectina se puede aplicar en una relación en peso entre 50:1 a 1:50. Las líneas restantes de la Tabla A se tienen que interpretar de manera similar.

Tabla A

Agente de control de plagas de insectos	Modo de acción o clase química	Relación en peso típica
Abamectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Acetamiprid	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Amitraz	ligandos de los receptores de octopamina	200:1 a 1:100
Avermectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Azadiractina	agonistas de ecdisona	100:1 a 1:120
Beta-ciflutrin	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Bifentrina	moduladores de los canales de sodio	100:1 a 1:10
Buprofezin	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:50
Cartap	análogos de nereistoxina	100:1 a 1:200
Clorantraniliprol	ligandos de los receptores de rianodina	100:1 a 1:120
Clorfenapir	inhibidores del transporte de electrones mitocondrial	300:1 a 1:200
Clorpirifos	inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:200
Clotianidin	neonicotinoides	100:1 a 1:400
Ciantraniliprol	ligandos de los receptores de rianodina	100:1 a 1:120
Ciflutrin	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Cihalotrina	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Cipermetrina	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Ciromazina	inhibidores de la síntesis de quitina	400:1 a 1:50
Deltametrina	moduladores de los canales de sodio	50:1 a 1:400
Dieldrina	insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Dinotefuran	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Diofenolan	inhibidor de la muda	150:1 a 1:200
Emamectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:10
Endosulfán	insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Esfenvalerato	moduladores de los canales de sodio	100:1 a 1:400
Etiprol	Bloqueadores de los canales de cloruro regulados por GABA	200:1 a 1:100
Fenotiocarb		150:1 a 1:200
Fenoxicarb	imitaciones de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Fenvalerato	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Fipronil	Bloqueadores de los canales de cloruro regulados por GABA	150:1 a 1:100
Fonicamid		200:1 a 1:100
Flubendiamida	ligandos de los receptores de rianodina	100:1 a 1:120
Flufenoxuron	inhibidores de la síntesis de quitina	200:1 a 1:100
Hexaflumuron	inhibidores de la síntesis de quitina	300:1 a 1:50

ES 2 571 435 T3

Agente de control de plagas de insectos	Modo de acción o clase química	Relación en peso típica
Hidrametilnona	inhibidores del transporte electrónico mitocondrial	150:1 a 1:250
Imidacloprid	neonicotinoides	1.000:1 a 1:1.000
Indoxacarb	moduladores de los canales de sodio	200:1 a 1:50
Lambda-cihalotrina	moduladores de los canales de sodio	50:1 a 1:250
Lufenurón	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:250
Metaflumizona		200:1 a 1:200
Metomilo	inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:100
Metopreno	imitadores de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Metoxifenoza	agonistas de ecdisona	50:1 a 1:50
Nitenpiram	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Nitiazina	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Novalurón	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:150
Oxamilo	inhibidores de la colinesterasa	200:1 a 1:200
Pimetrozina		200:1 a 1:100
Piretrin	moduladores de los canales de sodio	100:1 a 1:10
Piridaben	inhibidores del transporte electrónico mitocondrial	200:1 a 1:100
Piridalilo		200:1 a 1:100
Piriproxifen	imitadores de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Rianodina	ligandos de los receptores de rianodina	100:1 a 1:120
Espinetoram	lactonas macrocíclicas	150:1 a 1:100
Espinosad	lactonas macrocíclicas	500:1 a 1:10
Espirodiclofén	inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Espiromesifén	inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Tebufenozida	agonistas de ecdisona	500:1 a 1:250
Tiacloprid	neonicotinoides	100:1 a 1:200
Tiametoxam	neonicotinoides	1.250:1 a 1:1.000
Tiodicarb	inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:400
Tiosultap-sodio		150:1 a 1:100
Tralometrin	moduladores de los canales de sodio	150:1 a 1:200
Triazamato	inhibidores de la colinesterasa	250:1 a 1:100
Triflumurón	inhibidores de la síntesis de quitina	200:1 a 1:100
<i>Bacillus thuringiensis</i>	agentes biológicos	50:1 a 1:10
delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>	agentes biológicos	50:1 a 1:10
NPV (por ej., Gemstar)	agentes biológicos	50:1 a 1:10

Destaca la composición de la presente invención en la que al menos se selecciona un compuesto o agente

biológicamente activo adicional de los agentes de control de plagas de insectos enumerados en la Tabla A anterior.

Las relaciones en peso de un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido o una sal del mismo, al agente de control de plagas de insectos adicional típicamente son entre 1.000:1 y 1:1.000, siendo una realización entre 500:1 y 1:500, siendo otra realización entre 250:1 y 1:200 y siendo otra realización entre 100:1 y 1:50.

- 5 Se enumeran a continuación en las Tablas B1 y B2 las realizaciones de composiciones específicas que comprenden un compuesto de Fórmula 1 (Compuesto 1 es 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida y Compuesto 2 es 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida) y un agente de control de plagas de insectos, adicional.

10

Tabla B1

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados	Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados
B1-1	1	y	Abamectina	B1-36	1	e	Imidacloprid
B1-2	1	y	Acetamiprid	B1-37	1	e	Indoxacarb
B1-3	1	y	Amitraz	B1-38	1	y	Lambda-cihalotrina
B1-4	1	y	Avermectina	B1-39	1	y	Lufenurón
B1-5	1	y	Azadiractina	B1-40	1	y	Metaflumizona
B1-5a	1	y	Bensultap	B1-41	1	y	Metomilo
B1-6	1	y	Beta-ciflutrin	B1-42	1	y	Metopreno
B1-7	1	y	Bifentrin	B1-43	1	y	Metoxifenoza
B1-8	1	y	Buprofezin	B1-44	1	y	Nitenpiram
B1-9	1	y	Cartap	B1-45	1	y	Nitiazina
B1-10	1	y	Clorantraniliprol	B1-46	1	y	Novalurón
B1-11	1	y	Clorfenapir	B1-47	1	y	Oxamilo
B1-12	1	y	Clorpirifos	B1-48	1	y	Fosmet
B1-13	1	y	Clotianidin	B1-49	1	y	Pimetrozina
B1-14	1	y	Ciantraniliprol	B1-50	1	y	Piretrin
B1-15	1	y	Ciflutrin	B1-51	1	y	Piridaben
B1-16	1	y	Cihalotrina	B1-52	1	y	Piridalilo
B1-17	1	y	Cipermetrina	B1-53	1	y	Piriproxifen
B1-18	1	y	Ciromazina	B1-54	1	y	Rianodina
B1-19	1	y	Deltametrina	B1-55	1	y	Espinetoram
B1-20	1	y	Dieldrina	B1-56	1	y	Espinosad
B1-21	1	y	Dinotefuran	B1-57	1	y	Espirodiclofén
B1-22	1	y	Diofenolan	B1-58	1	y	Espiromesifén
B1-23	1	y	Emamectina	B1-59	1	y	Espirotetramat
B1-24	1	y	Endosulfán	B1-60	1	y	Tebufenozida
B1-25	1	y	Esfenvalerato	B1-61	1	y	Tiacloprid
B1-26	1	y	Etiprol	B1-62	1	y	Tiametoxam
B1-27	1	y	Fenotiocarb	B1-63	1	y	Tiodicarb
B1-28	1	y	Fenoxicarb	B1-64	1	y	Tiosultap-sodio
B1-29	1	y	Fenvalerato	B1-65	1	y	Tolfenpirad

ES 2 571 435 T3

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados	Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados
B1-30	1	y	Fipronil	B1-66	1	y	Tralometrin
B1-31	1	y	Flonicamid	B1-67	1	y	Triazamato
B1-32	1	y	Flubendiamida	B1-68	1	y	Triflumurón
B1-33	11	y	Flufenoxuron	B1-69	1	y	<i>Bacillus thuringiensis</i>
B1-34	1	y	Hexaflumuron	B1-70	1	y	delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>
B1-35	1	e	Hidrametilnona	B1-71	1	y	NPV (por ej., Gemstar)

Tabla B2

La Tabla B2 es idéntica a la Tabla B1, excepto que cada referencia al Compuesto 1 en la columna encabezada "Cmp. N°" es reemplazada por una referencia al Compuesto 2. Por ejemplo, la primera mezcla en la Tabla B2 se denomina B2-1 y es una mezcla de Compuesto 2 y el agente de control de plagas de insectos adicional abamectina.

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados	Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados
B2-1	2	y	Abamectina	B2-36	2	e	Imidacloprid
B2-2	2	y	Acetamiprid	B2-37	2	e	Indoxacarb
B2-3	2	y	Amitraz	B2-38	2	y	Lambda-cihalotrina
B2-4	2	y	Avermectina	B2-39	2	y	Lufenurón
B2-5	2	y	Azadiractina	B2-40	2	y	Metaflumizona
B2-5a	2	y	Bensultap	B2-41	2	y	Metomilo
B2-6	2	y	Beta-ciflutrin	B2-42	2	y	Metopreno
B2-7	2	y	Bifentrin	B2-43	2	y	Metoxifenoazida
B2-8	2	y	Buprofezin	B2-44	2	y	Nitenpiram
B2-9	2	y	Cartap	B2-45	2	y	Nitiazina
B2-10	2	y	Clorantraniliprol	B2-46	2	y	Novalurón
B2-11	2	y	Clorfenapir	B2-47	2	y	Oxamilo
B2-12	2	y	Clorpirifos	B2-48	2	y	Fosmet
B2-13	2	y	Clotianidin	B2-49	2	y	Pimetrozina
B2-14	2	y	Ciantraniliprol	B2-50	2	y	Piretrin
B2-15	2	y	Ciflutrin	B2-51	2	y	Piridaben
B2-16	2	y	Cihalotrina	B2-52	2	y	Piridalilo
B2-17	2	y	Cipermetrina	B2-53	2	y	Piriproxifen
B2-18	2	y	Ciromazina	B2-54	2	y	Rianodina
B2-19	2	y	Deltametrina	B2-55	2	y	Espinetoram
B2-20	2	y	Dieldrina	B2-56	2	y	Espinosad
B2-21	2	y	Dinotefuran	B2-57	2	y	Espiroadiclofén
B2-22	2	y	Diofenolan	B2-58	2	y	Espiromesifén

La Tabla B2 es idéntica a la Tabla B1, excepto que cada referencia al Compuesto 1 en la columna encabezada "Cmp. N°" es reemplazada por una referencia al Compuesto 2. Por ejemplo, la primera mezcla en la Tabla B2 se denomina B2-1 y es una mezcla de Compuesto 2 y el agente de control de plagas de insectos adicional abamectina.

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados	Mezcla N°	Cmp. N°	y	Agente de control de plagas de invertebrados
B2-23	2	y	Emamectina	B2-59	2	y	Espirotetramat
B2-24	2	y	Endosulfán	B2-60	2	y	Tebufenozida
B2-25	2	y	Esfenvalerato	B2-61	2	y	Tiacloprid
B2-26	2	y	Etiprol	B2-62	2	y	Tiametoxam
B2-27	2	y	Fenotiocarb	B2-63	2	y	Tiodicarb
B2-28	2	y	Fenoxicarb	B2-64	2	y	Tiosultap-sodio
B2-29	2	y	Fenvalerato	B2-65	2	y	Tolfenpirad
B2-30	2	y	Fipronil	B2-66	2	y	Tralometrin
B2-31	2	y	Fonicamid	B2-67	2	y	Triazamato
B2-32	2	y	Flubendiamida	B2-68	2	y	Triflumurón
B2-33	2	y	Flufenoxuron	B2-69	2	y	<i>Bacillus thuringiensis</i>
B2-34	2	y	Hexaflumuron	B2-70	2	y	delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>
B2-35	2	e	Hidrametilnona	B2-71	2	y	NPV (por ej., Gemstar)

Las mezclas específicas enumeradas en las Tablas B1 y B2 combinan típicamente un compuesto de Fórmula 1 con los otros agentes de plagas de invertebrados en las relaciones especificadas en la Tabla A.

Se enumera a continuación en las Tablas C1 y C2 las realizaciones de composiciones específicas que comprenden un compuesto de Fórmula 1 (Compuesto 1 es 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida y Compuesto 2 es 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida) y un fungicida adicional.

Tabla C1

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Fungicida	Mezcla N°	Cmp. N°	y	Fungicida
C1-1	1	y	Probenazol	C1-17	1	y	Difenoconazol
C1-2	1	y	Tiadinil	C1-18	1	y	Ciproconazol
C1-3	1	e	Isotianil	C1-19	1	y	Propiconazol
C1-4	1	y	Piroquilon	C1-20	1	y	Fenoxanil
C1-5	1	y	Metominostrobin	C1-21	1	y	Ferimzona
C1-6	1	y	Flutolanil	C1-22	1	y	Ftalida
C1-7	1	y	Validamicina	C1-23	1	y	Kasugamicina
C1-8	1	y	Furametpir	C1-24	1	y	Picoxistrobin
C1-9	1	y	Pencicuron	C1-25	1	y	Pentiopirad
C1-10	1	y	Simeconazol	C1-26	1	y	Famoxadona
C1-11	1	y	Orisastrobin	C1-27	1	y	Cimoxanil
C1-12	1	y	Trifloxistrobin	C1-28	1	y	Proquinazid

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Fungicida		Mezcla N°	Cmp. N°	y	Fungicida
C1-13	1	e	Isoprotiolano		C1-29	1	y	Flusilazol
C1-14	1	y	Azoxistrobina		C1-30	1	y	Mancozeb
C1-15	1	y	Triciclazol		C1-31	1	e	Hidróxido de cobre
C1-16	1	y	Hexaconazol		C1-32	1	y	(a)

(a) 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona.

Tabla C2

La Tabla C2 es idéntica a la Tabla C1, excepto que cada referencia al Compuesto 1 en la columna encabezada "Cmp. N°" es reemplazada por una referencia al Compuesto 2. Por ejemplo, la primera mezcla en la Tabla C2 se denomina C2-1 y es una mezcla de Compuesto 2 y el fungicida adicional probenazol.

Mezcla N°	Cmp. N°	y	Fungicida		Mezcla N°	Cmp N°	y	Fungicida
C2-1	2	y	Probenazol		C2-17	2	y	Difenoconazol
C2-2	2	y	Tiadinil		C2-18	2	y	Ciproconazol
C2-3	2	y	Isotianil		C2-19	2	y	Propiconazol
C2-4	2	y	Piroquilon		C2-20	2	y	Fenoxanil
C2-5	2	y	Metominostrobin		C2-21	2	y	Ferimzonea
C2-6	2	y	Flutolanil		C2-22	2	y	Ftalida
C2-7	2	y	Validamicina		C2-23	2	y	Kasugamicina
C2-8	2	y	Furametpir		C2-24	2	y	Picoxistrobina
C2-9	2	y	Pencicuron		C2-25	2	y	Pentopirad
C2-10	2	y	Simeconazol		C2-26	2	y	Famoxadona
C2-11	2	y	Orisastrobina		C2-27	2	y	Cimoxanilo
C2-12	2	y	Trifloxistrobina		C2-28	2	y	Proquinazid
C2-13	2	e	Isoprotiolano		C2-29	2	y	Flusilazol
C2-14	2	y	Azoxistrobina		C2-30	2	y	Mancozeb
C2-15	2	y	Triciclazol		C2-31	2	e	Hidróxido de cobre
C2-16	2	y	Hexaconazol		C2-32	2	y	(a)

Como una alternativa a incluir otros agentes biológicamente activos como componente (d) en la presente composición, se pueden aplicar por separado otros principios biológicamente activos a los propágulos.

- 5 La presente composición puede comprender opcionalmente además (e) hasta aproximadamente 80% en peso de uno o más ingredientes de formulación inertes distintos de copolímeros de tribloque de poli(lactida-co-glicolida) o (a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado. Como se usa en la presente memoria, el término "ingrediente de formulación inerte" se refiere a ingredientes incluidos en composiciones distintas de los productos químicos u otros agentes que proporcionan la actividad biológica para controlar las plagas deseadas (por ejemplo, como se describe para el componente (d)). Dichos ingredientes de formulación inertes son también conocidos como agentes auxiliares de formulación. Cuando está presente, el componente (e) es típicamente al menos 0,1% de la composición en peso. Excepto cuando la composición está destinada a granular semillas, la cantidad de componente (e) típicamente no es mayor que aproximadamente 20% de la composición en peso.

- 15 El componente (e) puede comprender una amplia variedad de ingredientes de formulación inertes distintos de los proporcionados copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado de componente (c), incluyendo por ejemplo, adhesivos, diluyentes líquidos, diluyentes sólidos, tensioactivos (por ejemplo, con propiedades de agente humectante, dispersante y/o antiespumante), agentes anticongelantes, conservantes tales como estabilizantes químicos o biocidas, agentes espesantes y fertilizantes. Los proporcionados copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado de componente



(c) pueden actuar como tensioactivos (por ejemplo, agentes humectantes, dispersantes) y/o adhesivos. Por supuesto, copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado proporcionados son conocidos por sus propiedades humectantes y dispersantes, aunque en general se incluyen en las formulaciones en concentraciones sustancialmente menores que las especificadas en la presente memoria. Por lo tanto, el componente (c) puede reducir o eliminar el beneficio de incluir a ciertos ingredientes de formulación inertes adicionales como constituyentes de componente (e). Sin embargo, puede ser deseable aún la inclusión de ingredientes tales como tensioactivos y adhesivos en el componente (e).

En el contexto de la presente descripción y las reivindicaciones, el término "adhesivo" se refiere a una sustancia capaz de unir el componente (a) a un propágulo tal como una semilla. Los adhesivos incluyen sustancias que presentan pegajosidad tales como metilcelulosa o goma arábiga, que se conocen como agentes adhesivos. Los adhesivos también incluyen sustancias conocidas como formadores de película, que proporcionan una película uniforme durable cuando se aplican a una superficie. Aunque se puede incluir una sustancia adhesiva como un constituyente de componente (e) en la presente composición, dicha inclusión con frecuencia no es ventajosa, debido a que los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado proporcionados de componente (c) presentan propiedades adhesivas. Sin embargo, incluir sustancia adhesiva adicional es lo más probable que sea ventajoso cuando el componente (c) es un líquido o pasta (es decir, no sólido) y en particular cuando el componente (c) es un líquido.

El agente adhesivo puede comprender un polímero adhesivo que sea natural o sintético y no tenga efecto fitotóxico sobre la semilla o propágulo que se recubre. El agente adhesivo se puede seleccionar del grupo que consiste en: poli(acetatos de vinilo), copolímeros de poli(acetato de vinilo), poli(acetatos de vinilo) hidrolizados, copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, alcoholes polivinílicos, copolímeros de alcoholes polivinílicos, polivinil metil éter, copolímeros de polivinil metil éter-anhídrido maleico, ceras, polímeros de látex, celulosas incluyendo etilcelulosas y metilcelulosas, hidroximetilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, hidroximetilpropilcelulosas, polivinilpirrolidonas, alginatos, dextrinas, malto-dextrinas, polisacáridos, grasas, aceites, proteínas, goma karaya, goma jaguar, goma tragacanto, gomas de polisacárido, mucílago, gomas arábigas, lacas, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno, polímeros y copolímeros a base de proteína de soja, lignosulfonatos, copolímeros acrílicos, almidones, polivinilacrilatos, zeínas, gelatina, carboximetilcelulosa, quitosán, poli(óxido de etileno), polímeros y copolímeros de acrilimida, poli(acrilato de hidroxietilo), polímeros de metilacrilimida, alginato, etilcelulosa, policloropreno y jarabes o mezclas de los mismos. Los polímeros identificados anteriormente incluyen los conocidos en la técnica, tales como AGRIMER VA 6 y LICOWAX KST. Hay que destacar como adhesivos los copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo y ceras solubles en agua (por ej., polietilenglicol).

La cantidad total de adhesivo (es decir, la suma de componente (b), (c) y adhesivos en el componente (e)) en la composición que se adhiere a un propágulo recubierto está en general en el intervalo de aproximadamente 0,001 a 100% del peso del propágulo. Para semillas grandes, la cantidad total de adhesivo está típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,05 a 5% del peso de semillas; para semillas pequeñas la cantidad total está típicamente en el intervalo de aproximadamente 1 a 100%, pero puede ser mayor que 100% de peso de semillas en granulación. Para otros propámulos, la cantidad total de adhesivo está típicamente en el intervalo de 0,001 a 2% del peso de propágulo.

Opcionalmente, la presente composición puede contener hasta aproximadamente 10% (basado en el peso de la composición) de diluyentes líquidos como un constituyente del componente (e). En el contexto de la presente descripción y las reivindicaciones, el término "diluyente líquido" excluye el agua a menos que se indique de otro modo. En el caso de que la presente composición comprenda uno o más diluyentes líquidos, en general ascenderán a al menos 0,1 % de la composición en peso. Típicamente, como un constituyente en una composición que recubre un propágulo, los diluyentes líquidos son relativamente no volátiles, es decir, presentan un punto de ebullición normal mayor que aproximadamente 160°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 200°C. Ejemplos de diluyentes líquidos incluyen N-alquilpirrolidonas, dimetilsulfóxido, etilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, parafinas, alquilnaftalenos, aceites de oliva, ricino, linaza, tung, sésamo, elote, cacahuete, algodón, soja, colza y nuez de coco, ésteres de ácidos grasos, cetonas tales como isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y alcoholes tales como ciclohexanol, decanol, alcohol bencílico y tetrahydro-furfurílico. Se describen diluyentes líquidos típicos en Marsden, Solvents Guide, 2ª Ed., Interscience, Nueva York, 1.950. Como la presencia de diluyentes líquidos puede ablandar una composición que recubre un propágulo, la presente composición típicamente comprende no más de aproximadamente 5% de diluyentes líquidos en peso.

Opcionalmente, la presente composición puede contener hasta aproximadamente 75% (basado en el peso de la composición) de diluyentes sólidos como un constituyente de componente (e). En el caso de que la presente composición comprenda uno o más diluyentes sólidos, en general ascienden a al menos 0,1% de la composición en peso. En el contexto de la presente descripción y las reivindicaciones, se considera que los diluyentes sólidos son sustancias sólidas que proporcionan principalmente volumen en vez de otras propiedades útiles (por ej., adhesivo, tensioactivo). Se describen diluyentes sólidos típicos en Watkins et al., Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2ª Ed., Dorland Books, Caldwell, Nueva Jersey. Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín, almidón, azúcar, sílice, talco, tierra de diatomeas, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato de sodio y sulfato de sodio. Se incluyen típicamente altas concentraciones de diluyentes sólidos (es decir, hasta aproximadamente 75%) en una composición de la presente invención para granular semillas. Para granular semillas, los diluyentes sólidos son preferiblemente insolubles, por

ejemplo, bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín (arcillas), sílice (por ej., sílice en polvo) y carbonato de calcio (por ej., piedra caliza molida). En el caso de que la presente composición no esté destinada a granular semillas, la cantidad de diluyentes sólidos es típicamente no mayor que aproximadamente 10% de la composición en peso.

5 La nanopartícula constituida por componentes (b) de polímero/antranilamida típicamente obvia la necesidad de incluir tensioactivos adicionales tales como agentes humectantes y dispersantes, pero se puede incluir uno o más de tales tensioactivos en la composición como un constituyente del componente (e). Si la presente composición incluye agentes humectantes o dispersantes adicionales, típicamente están presentes en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1% de la composición en peso. Típicamente, la presente composición no incluye más de aproximadamente 15%, más típicamente no más de aproximadamente 10% y lo más típicamente no más de aproximadamente 5% de los tensioactivos adicionales en peso.

10 Ejemplos de agentes dispersantes incluyen tensioactivos aniónicos tales como ésteres de fosfato de etoxilatos de triestirilfenol (por ej., SOPROPHOR 3D33), ácidos alquilarilsulfónicos y sus sales (por ej., SUPRAGIL MNS90), ligninsulfonatos (por ej., lignosulfonato de amonio o lignosulfonato de sodio), poli(sulfonatos de fenol), poli(ácidos acrílicos), copolímeros de injerto acrílicos tales como copolímeros de injerto de ácido acrílico/metacrilato de metilo/polioxietileno (por ej., ATLOX 4913) y otros polímeros que combinan polioxialquileo con funcionalidad ácida tales como ATLOX 4912 (un copolímero de bloque de polioxietileno y ácido hidroxisteárico).

15 Ejemplos de agentes humectantes (algunos de los cuales se solapan con agentes dispersantes) incluyen sales de alquilsulfato (por ej., SIPON LC 98, laurilsulfato de sodio), sales de alquil éter sulfato (por ej., lauril éter sulfato de sodio), alquilarilsulfonatos (es decir, sales de ácidos alquilarilsulfónicos, incluyendo ácidos arilsulfónicos sustituidos con más de un resto alquilo) tales como alquilbencenosulfonatos de sodio o calcio (por ej., RHODACAL DS1) y alquilnaftalenosulfonatos (por ej., RHODACAL BX-78), sales de  $\alpha$ -olefinsulfonato, sales de dialquilsulfosuccinato y sales de poli(ácidos carboxílicos).

20 Tensioactivos adicionales incluyen, por ejemplo, alcoholes etoxilados, alquilfenoles etoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitán etoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitol etoxilados, aminas etoxiladas, ácidos grasos y ésteres etoxilados (incluyendo aceites vegetales etoxilados), organosiliconas, N,N-dialquiltauratos, ésteres de glicol, condensados de formaldehído y polímeros de bloque distintos de copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.

25 El componente (e) también puede comprender uno o más agentes antiespumantes. Los agentes antiespumantes son tensioactivos que pueden evitar con eficacia la formación de espuma o reducirla o eliminarla una vez que se ha formado. Ejemplos de agentes antiespumantes incluyen aceites de silicona, aceites de parafina, polidialquilsiloxanos tales como polidimetilsiloxanos, ácidos grasos y sus sales con cationes polivalentes tales como calcio, magnesio y aluminio, alquinoxidolios (por ej., SURFYNOL 104) y ésteres fluoro-alifáticos, ácidos perfluoroalquilfosfónico y perfluoroalquilfosfínico y sales de los mismos. En el caso de que la presente composición comprenda uno o más agentes antiespumantes, ascienden típicamente a al menos aproximadamente 0,01% y no más de aproximadamente 3% de la composición en peso. Más típicamente, los agentes antiespumantes no son más de aproximadamente 2% y lo más típicamente no más de aproximadamente 1% de la composición en peso.

30 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents y McCutcheon's Functional Materials (North America and International Ediciones, 2.001), The Manufacturing Confection Publ. Co., Glen Rock, Nueva Jersey, así como Sisely and Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1.964, enumeran tensioactivos y usos recomendados.

35 El componente (e) puede comprender uno o más agentes anticongelantes. Los agentes anticongelantes evitan la congelación de la composición de la presente invención extendida con un portador líquido acuoso antes de recubrimiento sobre los propágulos. Ejemplos de agentes anticongelantes incluyen glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol y polietilenglicol de peso molecular en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.000 daltons. Agentes anticongelantes que hay que destacar para la composición de la presente invención incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol. En el caso de que el componente (e) comprenda uno o más agentes anticongelantes, ascienden típicamente a al menos aproximadamente 0,1% y no más de aproximadamente 14% de la composición en peso. Más típicamente, los agentes anticongelantes no ascienden a más de 10% y lo más típicamente no más de aproximadamente 8% del peso total de la composición.

40 El componente (e) puede comprender uno o más agentes espesantes. Los agentes espesantes (es decir, espesantes) aumentan la viscosidad del medio líquido continuo formado cuando se extiende la presente composición con un portador líquido acuoso. Aumentando la viscosidad, se reduce la propensión de las partículas sólidas (por ej., de componente (a)) a sedimentar. Debido a que los componentes (b) y (c) también aumentan la viscosidad, incluir uno o más agentes espesantes en el componente (e) no es necesario en general y por supuesto puede no ser útil si la viscosidad de la composición es ya tanta como se desee. Incluir uno o más agentes espesantes en el componente (e) puede ser beneficioso para ralentizar la sedimentación de las partículas del componente (a) si se extiende la composición con una cantidad grande de portador líquido acuoso en relación a componente (b) y (c), en particular cuando el componente (b) y (c) comprende principalmente copolímeros de

poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado proporcionados de relativamente bajo peso molecular (es decir, menor que aproximadamente 17.000 daltons). Ejemplos de agentes espesantes útiles para la presente composición incluyen polioles tales como glicerol, polisacáridos incluyendo heteropolisacáridos tales como goma xantana y arcillas hidratadas con tamaños de partícula muy pequeños (por ej., 2 nm) tal como el aluminosilicato de magnesio hidratado ACTI-GEL 208 (Minerales Activos). Hay que destacar que el glicerol tiene propiedades tanto anticongelantes como espesantes. Una lista extensa de espesantes y sus aplicaciones se puede encontrar en McCutcheon's 2005, Volumen 2: Functional Materials publicado por MC Publishing Company. Si el componente (e) comprende uno o más agentes espesantes, ascienden típicamente a al menos aproximadamente 0,1% y no más de aproximadamente 5% de la composición en peso.

El componente (e) puede comprender un constituyente conservante que consta esencialmente de uno o más agentes estabilizantes o biocidas y la cantidad del constituyente conservante es típicamente hasta aproximadamente 1% de la composición en peso. En el caso de que esté presente un constituyente conservante, típicamente asciende a al menos aproximadamente 0,01% de la composición en peso. El constituyente conservante no excede de típicamente aproximadamente 1%, más típicamente aproximadamente 0,5% y lo más típicamente aproximadamente 0,3% del peso total de la composición.

Los agentes estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes (tales como butilhidroxitolueno) o modificadores del pH (tales como ácido cítrico o ácido acético) pueden evitar la descomposición de principios activos (es decir, componente (a) y/o componente (d)) durante el almacenamiento. Los biocidas pueden evitar o reducir la contaminación microbiana en una composición formulada. En particular, los biocidas adecuados son bactericidas tales como LEGEND MK (una mezcla de 5-cloro-2-metil-3(2H)-isotiazolona con 2-metil-3(2H)-isotiazolona), AEDT (ácido etilendiaminotetraacético), formaldehído, ácido benzoico y 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona o sus sales (por ej., PROXEL BD o PROXEL GXL (Arch Chemicals, Inc.)). Hay que destacar la presente composición en la que el componente (e) comprende un biocida, en particular, un bactericida tal como 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona o una de sus sales.

El componente (e) también puede comprender uno o más fertilizantes. Los fertilizantes incluidos en el componente (e) pueden proporcionar nutrientes de las plantas tales como nitrógeno, fósforo y potasio y/o micronutrientes tales como manganeso, hierro, cinc y molibdeno. Destacan para inclusión en el componente (e) micronutrientes tales como manganeso, hierro, cinc y molibdeno. Si está presente uno o más fertilizantes, típicamente ascienden a al menos aproximadamente 0,1% y no más de aproximadamente 20% de la composición en peso, aunque se pueden incluir cantidades mayores.

Se pueden incluir otros ingredientes de la formulación en la presente composición como componente (e), tal como modificadores de la reología, colorantes y similares. Estos ingredientes son conocidos por un experto en la materia y se pueden encontrar descritos, por ejemplo, en McCutcheon's, Volumen 2: Functional Materials publicado por MC Publishing Company anualmente.

Un aspecto de la presente invención es un propágulo geotrópico recubierto con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición ya descrita. Los propágulos geotrópicos incluyen semillas. La presente invención es aplicable a virtualmente todas las semillas, incluyendo semillas de trigo (*Triticum aestivum* L.), trigo duro (*Triticum durum* Desf.), cebada (*Hordeum vulgare* L.), avena (*Avena sativa* L.), centeno (*Secale cereale* L.), maíz (*Zea mays* L.), sorgo (*Sorghum vulgare* Pers.), arroz (*Oryza sativa* L.), arroz salvaje (*Zizania aquatica* L.), algodón (*Gossypium barbadense* L. y *G. hirsutum* L.), lino (*Linum usitatissimum* L.), girasol (*Helianthus annuus* L.), soja (*Glycine max* Merr.), alubia (*Phaseolus vulgaris* L.), frijol común (*Phaseolus limensis* Macf.), haba (*Vicia faba* L.), guisante (*Pisum sativum* L.), cacahuete (*Arachis hypogaea* L.), alfalfa (*Medicago sativa* L.), remolacha (*Beta vulgaris* L.), lechuga (*Lactuca sativa* L.), colza (*Brassica rapa* L. y *B. napus* L.), cultivos de col tales como repollo, coliflor y brócoli (*Brassica oleracea* L.), nabo (*Brassica rapa* L.), hoja (oriental) mostaza (*Brassica juncea* Coss.), mostaza negra (*Brassica nigra* Koch), tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.), patata (*Solanum tuberosum* L.), pimiento (*Capsicum frutescens* L.), berenjena (*Solanum melongena* L.), tabaco (*Nicotiana tabacum*), pepino (*Cucumis sativus* L.), melón (*Cucumis melo* L.), sandía (*Citrullus vulgaris* Schrad.), calabaza (*Curcubita pepo* L., *C. moschata* Duchesne. y *C. maxima* Duchesne.), zanahoria (*Daucus carota* L.), zinnia (*Zinnia elegans* Jacq.), cosmos (por ej., *Cosmos bipinnatus* Cav.), crisantemo (*Chrysanthemum* spp.), escabiosa (*Scabiosa atropurpurea* L.), dragón (*Antirrhinum majus* L.), gerbera (*Gerbera jamesonii* Bolus), ilusión de novia (*Gypsophila paniculata* L., *G. repens* L. y *G. elegans* Bieb.), estátice (por ej., *Limonium sinuatum* Mill., *L. sinense* Kuntze.), estrella brillante (por ej., *Liatris spicata* Willd., *L. pycnostachya* Michx., *L. scariosa* Willd.), lisianthus (por ej., *Eustoma grandiflorum* (Raf.) Shinn), aquilea (por ej., *Achillea filipendulina* Lam., *A. millefolium* L.), caléndula (por ej., *Tagetes patula* L., *T. erecta* L.), pensamiento (por ej., *Viola cornuta* L., *V. tricolor* L.), impatiens (por ej., *Impatiens balsamina* L.), petunia (*Petunia* spp.), geranio (*Geranium* spp.) y coleo (por ej., *Solenostemon scutellarioides* (L.) Codd). Los propágulos geotrópicos también incluyen rizomas, tubérculos, bulbos o cormos o divisiones viables de los mismos. Rizomas, tubérculos, bulbos y cormos adecuados o divisiones viables de los mismos incluyen los de patata (*Solanum tuberosum* L.), batata (*Ipomoea batatas* L.), ñame (*Dioscorea cayenensis* Lam. y *D. rotundata* Poir.), cebolla de jardín (por ej., *Allium cepa* L.), tulipán (*Tulipa* spp.), gladiolo (*Gladiolus* spp.), azucena (*Lilium* spp.), narciso (*Narcissus* spp.), dalia (por ej., *Dahlia pinnata* Cav.), iris (*Iris germanica* L. y otras especies), crocus (*Crocus* spp.), anémona (*Anemone* spp.), jacinto (*Hyacinth* spp.), jacinto de la uva (*Muscari* spp.), fresia (por ej., *Freesia refracta* Klatt., *F. armstrongii* W. Wats), cebolla ornamental (*Allium* spp.), acetosella (*Oxalis* spp.), escila (*Scilla peruviana* L. y otras especies), ciclamen (*Cyclamen persicum* Mill. y otras especies), gloria de la nieve (*Chionodoxa lucilliae* Boiss. y otras especies), puschkinia

esciloidea (*Puschkinia scilloides* Adams), cala (*Zantedeschia aethiopica* Spreng., *Z. elliotiana* Engler y otras especies), gloxínea (*Sinningia speciosa* Benth. y Hook.) y begonia tuberosa (*Begonia tuberhybrida* Voss.). Los cultivos de cereal, verdura, ornamentales (incluyendo flor) y frutales citados anteriormente son ilustrativos y no se deberían considerar limitantes de ningún modo. Por razones de espectro de control de insectos e importancia económica, las realizaciones que recubren semillas de algodón, maíz, soja, colza y arroz y que recubren tubérculos y bulbos de patata, batata, cebolla de jardín, tulipán, narciso, crocus y jacinto son de destacar. También se tienen que destacar las realizaciones en las que el propágulo geotrópico es una semilla.

La presente composición puede ser recubierta sobre propágulos geotrópicos que contengan material genético introducido por ingeniería genética (es decir, transgénica) o modificado por mutagénesis para proporcionar rasgos ventajosos. Ejemplos de tales rasgos incluyen tolerancia a herbicidas, resistencia a plagas de fitófagos (por ej., insectos, garrapatas, áfidos, arañas, nematodos, caracoles, hongos patógenos de las plantas, bacterias y virus), crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia aumentada de condiciones de crecimiento adversas tal como altas o bajas temperaturas, alta o baja humedad del suelo y alta salinidad, florecimiento o fructificación aumentada, rendimientos de cosecha mayores, maduración más rápida, valor de calidad y/o nutricional superior del producto cosechado o propiedades de almacenaje o del procedimiento mejoradas de los productos cosechados. Las plantas transgénicas se pueden modificar para expresar múltiples rasgos. Ejemplos de plantas que contienen rasgos proporcionados por ingeniería genética o mutagénesis incluyen variedades de maíz, algodón, soja y patata expresando una toxina de *Bacillus thuringiensis* insecticida tal como YIELD GARD, KNOCKOUT, STARLINK, BOLLGARD, NuCOTN y NEWLEAF y variedades tolerantes a los herbicidas de maíz, algodón, soja y colza tales como ROUNDUP READY, LIBERTY LINK, IMI, STS y CLEARFIELD, así como cultivos que expresan N-acetiltransferasa (GAT) para proporcionar resistencia al herbicida de glifosato o cultivos que contienen el gen HRA que proporciona resistencia a herbicidas que inhiben la acetolactato sintasa (ALS). La presente composición de insecticida puede interactuar de manera sinérgica con rasgos introducidos por ingeniería genética o modificados por mutagénesis, mejorando así la expresión fenotípica o la eficacia de los rasgos o aumentando la eficacia del control de los insectos de la presente composición. En particular, la presente composición de insecticida puede interactuar de manera sinérgica con la expresión fenotípica de las proteínas u otros productos naturales tóxicos para plagas de invertebrados para proporcionar el control mayor que el aditivo de estas plagas.

El espesor de los recubrimientos de la presente composición en los propágulos geotrópicos puede variar desde películas delgadas 0,001 mm de espesor a capas de aproximadamente 0,5 a 5 mm de espesor. En general, un recubrimiento que aumenta el peso de una semilla hasta 25% se define como un recubrimiento de película. La semilla recubierta de película retiene la forma y el tamaño general de la semilla no recubierta. Un recubrimiento que aumenta el peso de la semilla más de 25% se refiere como un recubrimiento del gránulo. Los recubrimientos sobre propágulos geotrópicos pueden comprender más de una capa de adhesión, una sólo de las cuales requiere comprender la presente composición. En general, los gránulos son más satisfactorios para semillas pequeñas, debido a que su capacidad para proporcionar una cantidad insecticidamente eficaz de la presente composición no está limitada por la superficie de la semilla y granular semillas pequeñas también facilita las operaciones de transferencia y siembra de la semilla. Debido a su mayor tamaño y superficie, las semillas grandes y los bulbos, tubérculos, cormos y rizomas y sus cortes viables son en general no granulados, pero en su lugar se recubren con una película delgada.

Para la aplicación de un recubrimiento de la composición ya descrita a un propágulo geotrópico, la composición se extiende primero típicamente con un portador líquido acuoso volátil para proporcionar una composición líquida que consiste en aproximadamente 5 a 80% en peso de la composición descrita anteriormente (no extendida) (es decir, mezcla que comprende los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e)) y aproximadamente 20 a 95% en peso del portador líquido acuoso volátil. Alternativamente y más típicamente, se mezcla primero uno o más de los componentes de la composición con el portador líquido acuoso volátil antes de que los componentes se combinen para proporcionar la composición líquida que contiene los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e) junto con aproximadamente 20-95% en peso del portador líquido acuoso volátil. La cantidad del portador líquido volátil es más típicamente al menos aproximadamente 25% y lo más típicamente al menos aproximadamente 30% de la composición líquida en peso. También, la cantidad de portador líquido volátil es más típicamente no mayor que aproximadamente 70% de la composición líquida en peso.

En el contexto de la presente descripción y las reivindicaciones, la expresión "portador líquido acuoso volátil" se refiere a una composición que consta de al menos aproximadamente 50% de agua en peso y opcionalmente uno o más compuestos solubles en agua que son líquidos a 20°C y presentan un punto de ebullición normal no mayor que aproximadamente 100°C. Estos compuestos líquidos solubles en agua deberían ser no fitotóxicos para el propágulo geotrópico que se tiene que recubrir. Los ejemplos de tales compuestos líquidos solubles en agua son acetona, acetato de metilo, metanol y etanol. Sin embargo, es típicamente preferible un portador líquido acuoso volátil en su mayoría o en su totalidad de agua, debido a que el agua es económica, no inflamable, compatible con el medio ambiente y no fitotóxica. Típicamente, el portador líquido acuoso volátil comprende al menos aproximadamente 80%, más típicamente al menos aproximadamente 90% y lo más típicamente al menos aproximadamente 95% de agua en peso. En algunas realizaciones, el portador líquido acuoso volátil consta esencialmente de agua. En algunas realizaciones, el portador líquido volátil es agua.

En la composición líquida que comprende el portador líquido acuoso volátil, el portador líquido acuoso volátil forma

una fase líquida continua en la que se suspenden o se disuelven otros componentes (por ej., los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e)). Típicamente, al menos algunos de los componentes (a) y (b) están presentes como partículas suspendidas en la fase líquida continua y, por lo tanto, la composición líquida se puede describir como una composición de producto de concentración en suspensión. En algunas realizaciones, al menos aproximadamente 90% o 95% o 98% de los componentes (a) y (b) están presentes como partículas suspendidas en la fase líquida continua. Típicamente, más del 95% en peso de las partículas presenta un tamaño de partícula menor que aproximadamente 10 micrómetros.

El estado de agregación del componente de los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado (es decir, componente (c)) en la composición líquida depende de parámetros tales como ingredientes, concentración, temperatura y fuerza iónica. La composición líquida comprende típicamente partículas suspendidas de los componentes (a) y (b) con grandes superficies. Las moléculas de copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado son en general adsorbidas a dichas interfases (por ej., como monocapas, bicapas o hemi-micelas) prioritariamente a permanecer en disolución y sólo cuando se saturan las interfases quedan altas concentraciones de las moléculas en la fase acuosa. Por lo tanto, la presencia de partículas de componente (a) y (b) permite que la composición líquida incluya más de componente (c) sin que se forme una fase de componente (c) separado que se esperaría solamente basado en la solubilidad en agua. Si la composición líquida contiene componente (c) en exceso de tanto su adsorción sobre partículas del componente (a) y (b) como su solubilidad en la fase acuosa de portador, una porción de componente (c) estará presente en una fase discreta, como partículas sólidas o, gotitas líquidas dependiendo de las propiedades físicas (por ej., punto de fusión) de componente (c).

La composición líquida que comprende el portador líquido acuoso volátil se prepara con frecuencia lo más convenientemente por mezcla de los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e) con el portador líquido acuoso volátil (por ej., agua). Como se indicó anteriormente, el componente (c) es soluble en agua hasta la extensión de al menos 5% a 20°C. Para facilidad de disolución de componente (c) en la formulación, se prefiere disolver los componentes (c) en el portador líquido acuoso previamente a mezclamiento con los otros ingredientes.

En la composición líquida, el tamaño de partícula de la mediana de partículas de componente (a) es preferiblemente menor que aproximadamente 180 nm para proporcionar buena aptitud para ser suspendidas así como alta disponibilidad biológica y cobertura del recubrimiento del propágulo. Más preferiblemente, el tamaño de partícula de la mediana de componente (a) es menor que 200 nm o 150 nm o 125 nm y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 100 nm. Típicamente, el tamaño de partícula de la mediana es al menos aproximadamente 100 nm, pero son adecuados tamaños de partícula menores.

Se puede usar molienda para reducir el tamaño de partícula de componente (a) así como otros componentes sólidos. Los métodos de molienda son conocidos e incluyen molienda con bolas, molienda con perlas, molienda con arena, molienda coloidal y molienda con aire. Éstas se pueden combinar con mezclamiento a alta velocidad, que típicamente implica alto cizallamiento, para preparar suspensiones y dispersiones de partículas. Hay que destacar en particular la molienda de bolas o de perlas para reducir el tamaño de partícula de componente (a). Otros componentes, tales como el componente (b) o (c), pueden estar incluidos en la mezcla para molienda o mezclarse posteriormente con la mezcla molida. Sin embargo, típicamente se incluyen otros componentes que comprenden partículas sólidas que tienen inicialmente un tamaño de partícula menor que 10 micrómetros y baja solubilidad en agua en la mezcla para molienda. Aunque el componente (b) o (c) copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado y tensioactivo adicional opcional de componente (e) se puede añadir después de moler el componente (a), típicamente se incluye una porción de componente (c) y/o tensioactivo adicional opcional en la mezcla para facilitar la molienda de componente (a) a tamaño de partícula pequeño.

La molienda con frecuencia no es necesaria en métodos para preparar la composición líquida disolviendo primero componente (a) en un disolvente orgánico. En un método, los componentes (a), (b) y (c) y opcionalmente otros componentes se disuelven en un disolvente orgánico y después un disolvente miscible en el que los componentes (a), (b) y (c) son mucho menos solubles se añade a la disolución de los componentes (a), (b) y (c) para formar un precipitado. El precipitado se recoge y se suspende en el portador líquido acuoso volátil (por ej., agua) para recubrir los propágulos. N-metil-2-pirrolidona y dietil éter son adecuados como los disolventes más solubles y menos solubles, respectivamente, en el caso de que los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado de componente (c) tengan un alto contenido en polioxitileno (por ej., aproximadamente 80% o mayor), ocasionando así baja solubilidad en dietil éter.

En un método relacionado, los componentes (a), (b) y (c) y opcionalmente otros componentes se disuelven en un sistema disolvente orgánico que comprende un disolvente de ebullición más baja en el que el componente (a) es muy soluble y un disolvente de ebullición más alta en el que el componente (a) es menos soluble (por ej., un sistema disolvente binario de diclorometano y etanol) y después se evapora el disolvente a vacío. Después se suspende el residuo en el portador líquido acuoso volátil (por ej., agua) para recubrir los propágulos.

En otro método, se disuelven componente (a) y (b) y componente (c) en un disolvente orgánico miscible en agua tal como N-metil-2-pirrolidona. Se pone después la disolución dentro de una membrana de diálisis sellada, que se selecciona para permitir que se equilibre el disolvente orgánico y agua pero no permitir el paso de componente (c).

Después se pone la membrana de diálisis sellada en agua para permitir el reemplazo del disolvente orgánico con agua. El agua que entra en la membrana de diálisis ocasiona que el componente (a) cristalice y forme una suspensión. La suspensión acuosa resultante se usa para recubrir los propágulos.

5 Después de que se haya preparado la composición líquida que comprende el portador líquido acuoso volátil, se puede aplicar a la superficie de un propágulo por cualquiera de varias técnicas conocidas en la técnica, que implica evaporar el portador líquido acuoso volátil para dejar un recubrimiento de la composición de insecticida que comprende los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e) que se adhieren a la superficie del propágulo. Varias máquinas y procedimientos de recubrimiento están disponibles para un experto en la materia. Los procedimientos adecuados incluyen los enumerados en P. Kusters et al., Seed Treatment: Progress and Prospects, 10 1.994 BCPC Monografía N° 57 y las referencias enumeradas en la misma. También se describen procedimientos de recubrimiento en las Patentes de EE.UU. 5527760 y 6202345. Tres técnicas conocidas incluyen el uso de máquinas de recubrimiento de tambor, técnicas de lecho fluidizado y lechos fijos con chorro. Se pueden calibrar las semillas antes de recubrimiento. Después de recubrimiento, se secan las semillas y después se calibran opcionalmente por transferencia a una máquina calibradora. Estas máquinas son conocidas en la técnica.

15 En un método, se recubren los propágulos pulverizando la composición líquida que comprende el portador líquido acuoso volátil directamente en un lecho de volteo de semillas y secando después los propágulos. En una realización para recubrir semillas, se mezcla la semilla y material de recubrimiento en un aparato de recubrimiento de semillas convencional. La velocidad de rodamiento y aplicación de recubrimiento depende de la semilla. Para semillas oblongas grandes tales como las de algodón, un aparato de recubrimiento de semillas satisfactorio comprende un 20 recipiente de tipo giratorio con paletas de elevación activadas a suficientes rpm para mantener una acción de rodamiento de la semilla, facilitando un cubrimiento uniforme. El recubrimiento de la semilla se debe aplicar durante un tiempo suficiente para permitir el secado para minimizar la aglutinación de las semillas. Usar aire forzado o aire forzado calentado puede permitir aumentar la velocidad de aplicación. Un experto en la materia también reconocerá que este procedimiento puede ser un procedimiento discontinuo o continuo. Como implica el nombre, un procedimiento continuo permite que las semillas fluyan de manera continua durante toda la realización del producto. 25 Nuevas semillas entran en el recipiente en una corriente estable para reemplazar las semillas recubiertas que salen del recipiente.

Una realización de recubrimiento de semillas es la granulación de las semillas. El procedimiento de granulación aumenta típicamente el peso de semillas de 2 a 100 veces y se puede usar para aumentar también la forma de la 30 semilla para uso en sembradores mecánicos. Las composiciones de granulación contienen en general un diluyente sólido, que es típicamente un material en forma de partículas insoluble, tal como arcilla, piedra caliza molida o sílice en polvo para proporcionar volumen además de un agente formador de película o agente de pegajosidad. Dependiendo de la extensión de recubrimiento aplicada, la granulación puede proporcionar una forma esférica a las semillas que normalmente son alargadas o de forma irregular. Un método para producir gránulos se describe en 35 Agrow, The Seed Treatment Market, Capítulo 3, PJB Publications Ltd., 1.994.

Un aspecto de la presente invención es un método para proteger un propágulo geotrópico y planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos por recubrimiento del propágulo con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición líquida que comprende los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y (e) junto con un portador líquido acuoso volátil y evaporando después el portador líquido acuoso volátil de la composición. Este procedimiento 40 de recubrimiento constituye un tratamiento del propágulo proporcionando un recubrimiento de una cantidad insecticidamente eficaz de la composición de insecticida sobre el propágulo. El recubrimiento de la composición en el propágulo proporciona una cantidad insecticidamente eficaz del componente (a) (es decir, uno o más insecticidas de diamida antranílica) disponible para absorción en el propágulo y/o raíces que se desarrollen del propágulo. En algunas realizaciones, se ha descubierto que el copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado de componente (b) y (c) aumenta la absorción de componente (a) en los propágulos y/o raíces que se desarrollan para proporcionar por transporte del xilema una concentración insecticidamente eficaz de componente (a) en incluso follaje que se desarrolle del propágulo recubierto. Aumentar lo suficiente la absorción puede aumentar las concentraciones de componente (a) por encima de la concentración 45 mínima para eficacia del insecticida en no sólo el follaje inferior sino también el follaje medio a superior y proporcionar protección más tarde en la temporada de crecimiento. Las concentraciones insecticidamente eficaces de componente (a) protegen el propágulo y la planta derivada de lesión o daño ocasionado por una plaga de insectos fitófagos por control de la plaga de insectos. Este control puede incluir destruir la plaga de insectos, interfiriendo en su crecimiento, desarrollo o reproducción y/o inhibiendo su alimentación. Típicamente, el control implica la inhibición de la alimentación y la destrucción de la plaga de insectos.

55 En general, para proteger una semilla y follaje que se desarrolle de la misma de una plaga de insectos fitófagos, se recubre la presente composición sobre un propágulo geotrópico para proporcionar componente (a) en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,001 a 50% del peso del propágulo, para semillas con más frecuencia en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 50% del peso de semillas y lo más típicamente para semillas grandes en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 10% del peso de semillas. Sin embargo, cantidades mayores hasta 60 aproximadamente 100% o más son útiles, en particular para granular semilla pequeña para protección del control de plagas de invertebrados extendida. Para propágulos tales como bulbos, tubérculos, cormos y rizomas y sus cortes viables, en general la cantidad de componente (a) incluida en el recubrimiento de la composición oscila de

aproximadamente 0,001 a 5% del peso de propágulo, con los porcentajes mayores usados para propágulos más pequeños. Un experto en la materia puede determinar fácilmente la cantidad insecticidamente eficaz de la presente composición y componente (a) necesario para el nivel deseado de control de plaga de insectos fitófagos y protección de la semilla y la planta.

5 Como se refiere en esta descripción, el término “plaga de insectos fitófagos” incluye larvas del orden Lepidoptera, tales como gardamas, cortadores, orugas y heliothis en la familia Noctuidae (por ej., cogollero del maíz (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), gardama de la remolacha (*Spodoptera exigua* Hübner), gusano cortador grasiento (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), oruga de la col (*Trichoplusia ni* Hübner) y gusano del tabaco (*Heliothis virescens* Fabricius));

10 pirales, barrenadores, gusanos telañeros, gusanos del cono, gusanos de la col y descarnadores de la familia Pyralidae (por ej., Taladro del maíz (*Ostrinia nubilalis* Hübner), gusano de la naranja navelina (*Amyelois transitella* Walker), gusano de la raíz del maíz (*Crambus caliginosellus* Clemens) y gusano peludo del césped (*Herpetogramma licarsialis* Walker)); orugas, gusanos, gusanos de las semillas y gusanos de la fruta en la familia Tortricidae (por ej., polilla del manzano (*Cydia pomonella* L. (L. means Linnaeus)), torcedoras de la vid (*Endopiza viteana* Clemens) y palomilla oriental de la fruta (*Grapholita molesta* Busck)) y muchos otros lepidópteros económicamente importantes

15 (por ej., parásito de las crucíferas (*Plutella xylostella* L. de la familia Plutellidae), lagarta rosada (*Pectinophora gossypiella* Saunders de la familia Gelechiidae) y palomilla gitana (*Lymantria dispar* L. de la familia Lymantriidae)); larvas y adultos de alimentación foliar del orden Coleoptera incluyendo gorgojos de las familias Anthribidae, Bruchidae y Curculionidae (por ej., gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis* Boheman), gorgojo acuático del arroz (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel) y gorgojo del arroz (*Sitophilus oryzae* L.)); pulgas saltonas, escarabajos del pepino, gusanos de la raíz, escarabajos de las hojas, escarabajos de la patata y minadores de las hojas en la familia Chrysomelidae (por ej., escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata* Say) y gusano de la raíz del maíz (*Diabrotica virgifera* Le-Conte)); cucarachas y otros escarabajos de la familia Scarabaeidae (por ej., Escarabajo japonés (*Popillia japonica* Newman) y Abejorro europeo (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); gusanos alambre de la familia Elateridae y escarabajos de la corteza de la familia Scolytidae; adultos y larvas del orden Dermaptera

20 incluyendo tijeretas de la familia Forficulidae (por ej., Tijereta europea (*Forficula auricularia* L.) y tijereta negra (*Chelisoche morio* Fabricius)); adultos y ninfas de los órdenes Hemiptera y Homoptera tales como, insectos de las plantas de la familia Miridae, cigarras de la familia Cicadidae, saltahojas (por ej., *Empoasca* spp.) de la familia Cicadellidae, saltaplantas de las familias Fulgoridae y Delphacidae, chicharritas de la familia Membracidae, psílidos de la familia Psyllidae, moscas blancas de la familia Aleyrodidae, áfidos de la familia Aphididae, filoxera de la familia Phylloxeridae, cochinillas de la familia Pseudococcidae, escamas de las familias Coccidae, Diaspididae y Margarodidae, chinches de encaje de la familia Tingidae, chinches hediondas de la familia Pentatomidae, chinches del prado (por ej., *Blissus* spp.) y otras chinches de las semillas de la familia Lygaeidae, salivazos de la familia Cercopidae, chinches de la calabaza de la familia Coreidae y chinches rojas y manchadores del algodón de la familia Pyrrhocoridae; adultos y jóvenes del orden Orthoptera incluyendo saltamontes, langostas y grillos (por ej., saltamontes migratorios (por ej., *Melanoplus sanguinipes* Fabricius y *M. differentialis* Thomas), saltamontes americano (por ej., *Schistocerca americana* Drury), langosta del desierto (*Schistocerca gregaria* Forskal), langosta migratoria (*Locusta migratoria* L.) y grillos topo (*Gryllotalpa* spp.)); adultos y jóvenes del orden Diptera, incluyendo minadores de las hojas, jejenes, moscas de la fruta (Tephritidae), moscas de la cebada (por ej., *Oscinella frit* L.), larvas del suelo y otros Nematocera; adultos y jóvenes del orden Thysanoptera incluyendo trips de la cebolla (*Thrips tabaci* Lindeman) y otros trips de alimentación foliar. Hay que destacar el presente método para proteger un propágulo o planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos en la que la plaga de insectos está en un orden taxonómico seleccionado de Hemiptera (en particular las familias Aleyrodidae, Aphididae, Cicadellidae y Delphacidae) y Lepidoptera (en particular las familias Gelechiidae, Lymantriidae, Noctuidae, Plutellidae, Pyralidae y Tortricidae). Hay que destacar el presente método en el que la plaga de insectos está en la familia Noctuidae.

45 Las realizaciones de la presente invención incluyen:

Realización 1. La composición de insecticida descrita en el Resumen de la Invención que comprende en peso basado en el peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25% de uno o más insecticidas de diamida antranílica y

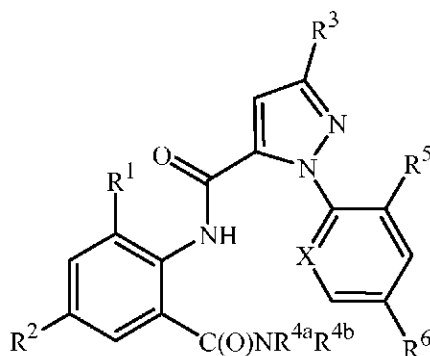
50 (b) de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25% de un componente polimérico de poli(ácido láctico) que tiene una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C y un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons;

en el que la relación de componente (b) a componente (a) es aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 1: 10 en peso.

55 (c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% de un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o polímero a base de acrilato/metacrilato)/metil-poli(etilenglicol) con una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de al menos aproximadamente 7 y un peso molecular promedio que oscila de 12.000 a 65.000 en el que la relación de poli(lactida-co-glicolida) o a base de acrilato/metacrilato

Realización 2. La composición de la Realización 1 en la que el componente (a) (es decir, uno o más insecticidas de

diamida antranílica) comprende al menos un compuesto seleccionado de diamidas antranílicas de Fórmula 1, N-óxidos y sales de los mismos,



1

en la que:

- 5 X es N, CF, CCl, CBr o Cl;  
 R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, Cl, Br o F;  
 R<sup>2</sup> es H, F, Cl, Br o -CN;  
 R<sup>3</sup> es F, Cl, Br, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sup>4a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetilo o 1-ciclopropiletilo;
- 10 R<sup>4b</sup> es H o CH<sub>3</sub>;  
 R<sup>5</sup> es H, F, Cl o Br y  
 R<sup>6</sup> es H, F, Cl o Br.

- 15 Hay que destacar que Yang y Sun (CN101607940, 2009) describieron preparaciones de derivados de benzamida como insecticidas útiles para matar artrópodos en las que X es C. Por lo tanto, además de la especie en la que X=N, las especies de insecticidas a base de X=C, sustituidos o no sustituidos, están incluidas por las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria.

Realización 3. La composición de la Realización 2, en la que el componente (a) se selecciona de diamidas antranílicas de Fórmula 1, N-óxidos y sales de los mismos.

20 Realización 4. La composición de la Realización 3, en la que el componente (a) se selecciona de diamidas antranílicas de Fórmula 1 y sales de las mismas.

Realización 5. La composición de la Realización 4, en la que el componente (a) se selecciona de diamidas antranílicas de Fórmula 1.

Realización 6. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 2 a 5, en la que X es N; R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> es Cl o -CN; R<sup>3</sup> es Cl, Br o CF<sub>3</sub>; R<sup>4a</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>4b</sup> es H; R<sup>5</sup> es Cl y R<sup>6</sup> es H.

25 Realización 7. La composición de la Realización 6, en la que R<sup>4a</sup> es CH<sub>3</sub> o CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Realización 8. La composición de la Realización 7, en la que R<sup>3</sup> es Br y R<sup>4a</sup> es CH<sub>3</sub> (es decir, el compuesto de Fórmula 1 es clorantraniliprol o ciantraniliprol u opcionalmente un N-óxido o sal de los mismos).

Realización 9. La composición de la Realización 8, en la que R<sup>2</sup> es Cl (es decir, el compuesto de Fórmula 1 es clorantraniliprol u opcionalmente un N-óxido o sal de los mismos).

30 Realización 10. La composición de la Realización 8, en la que R<sup>2</sup> es -CN (es decir, el compuesto de Fórmula 1 es ciantraniliprol u opcionalmente un N-óxido o sal del mismo).

Realización 11. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 10, en la que el componente (a) es al menos aproximadamente 10% de la composición en peso.

Realización 12. La composición de la Realización 11, en la que el componente (a) es al menos aproximadamente



20% de la composición en peso.

Realización 13. La composición de la Realización 12, en la que el componente (a) es al menos aproximadamente 30% de la composición en peso.

5 Realización 14. La composición de la Realización 13, en la que el componente (a) es al menos aproximadamente 40% de la composición en peso.

Realización 15. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 14, en la que el componente (a) no es mayor que aproximadamente 90% de la composición en peso.

Realización 16. La composición de la Realización 15, en la que el componente (a) no es mayor que aproximadamente 80% de la composición en peso.

10 Realización 17. La composición de la Realización 16, en la que el componente (a) no es mayor que aproximadamente 70% de la composición en peso.

Realización 18. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 17, en la que no más de aproximadamente 30% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas con un tamaño de partícula mayor que aproximadamente 10 micrómetros.

15 Realización 19. La composición de la Realización 18, en la que no más de aproximadamente 20% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas con un tamaño de partícula mayor que aproximadamente 10 micrómetros.

20 Realización 20. La composición de la Realización 20, en la que no más de aproximadamente 10% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas con un tamaño de partícula mayor que aproximadamente 10 micrómetros.

Realización 21. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 20, en la que el componente (c) (es decir, el componente de los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado) tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 10% a 20°C.

25 Realización 22. La composición de la Realización 21, en la que el componente (c) tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 25% a 20°C.

Realización 23. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 22, en la que el componente (c) tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de al menos aproximadamente 6.

30 Realización 24. La composición de la Realización 23, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de al menos aproximadamente 7.

Realización 25. La composición de la Realización 24, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de al menos aproximadamente 8.

Realización 26. La composición de la Realización 25, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de al menos aproximadamente 10.

35 Realización 27. La composición de la Realización 26, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de al menos aproximadamente 20.

Realización 28. La composición de la Realización 27, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de al menos aproximadamente 22.

40 Realización 29. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 28, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de no más de aproximadamente 40.

Realización 30. La composición de la Realización 29, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de no más de aproximadamente 35.

Realización 31. La composición de la Realización 30, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de no más de aproximadamente 31.

45 Realización 32. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 27, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de no más de aproximadamente 20.

Realización 33. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 26, en la que el componente (c) tiene un valor de HLB de no más de aproximadamente 15.

## ES 2 571 435 T3

- Realización 34. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 33, en la que el componente (c) (separado de la composición) es una pasta o sólido a 20°C.
- Realización 35. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 32, en la que el componente (c) (separado de la composición) es un sólido a 20°C.
- 5 Realización 36. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 35, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 4.000 daltons.
- Realización 37. La composición de la Realización 36, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 10.000 daltons.
- 10 Realización 38. La composición de la Realización 37, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 15.000 daltons.
- Realización 39. La composición de la Realización 38, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 20.000 daltons.
- Realización 40. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 36, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de no más de aproximadamente 3.000 daltons.
- 15 Realización 41. La composición de la Realización 37, en la que los componentes (b) y (c) tienen un peso molecular promedio de no más de aproximadamente 2.000 daltons.
- Realización 42. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 41, en la que el componente (b) (es decir, componente de poli(ácido láctico)) y (c) (es decir, copolímeros poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado) son al menos aproximadamente el 10% de la composición en peso.
- 20 Realización 43. La composición de la Realización 42, en la que los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente el 15% de la composición en peso.
- Realización 44. La composición de la Realización 43, en la que los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente el 20% de la composición en peso.
- 25 Realización 45. La composición de la Realización 44, en la que los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente el 25% de la composición en peso.
- Realización 46. La composición de la Realización 45, en la que los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente el 30% de la composición en peso.
- Realización 47. La composición de la Realización 46, en la que los componentes (b) y (c) son al menos aproximadamente el 35% de la composición en peso.
- 30 Realización 48. La composición de la Realización 47, en la que el componente (b) y (c) son al menos aproximadamente el 40% de la composición en peso.
- Realización 49. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 48, en la que los componentes (b) y (c) no son más de aproximadamente 80% de la composición en peso.
- 35 Realización 50. La composición de la Realización 49, en la que los componentes (b) y (c) no son más de aproximadamente el 70% de la composición en peso.
- Realización 51. La composición de la Realización 50, en la que los componentes (b) y (c) no son más de aproximadamente el 60% de la composición en peso.
- Realización 52. La composición de la Realización 51, en la que los componentes (b) y (c) no son más de aproximadamente el 50% de la composición en peso.
- 40 Realización 53. La composición de la Realización 52, en la que los componentes (b) y (c) no son más de aproximadamente el 40% de la composición en peso.
- Realización 54. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 53 en la que la relación de componentes (b) y (c) a componente (a) es al menos aproximadamente 30: 1 (en peso).
- 45 Realización 55. La composición de la Realización 54, en la que la relación de componentes (b) y (c) a componente (a) es al menos aproximadamente 100: 1.
- Realización 56. La composición de la Realización 55, en la que la relación de componentes (b) y (c) a componente (a) es al menos aproximadamente 300: 1.

- Realización 57. La composición de la Realización 56, en la que la relación de componente (b) a componente (a) es al menos aproximadamente 1.000: 1.
- Realización 58. La composición según una cualquiera de las Realizaciones 54 a 57, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 2.
- 5 Realización 59. La composición de la Realización 58, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 4.
- Realización 60. La composición de la Realización 59, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 5.
- 10 Realización 61. La composición de la Realización 60, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 6.
- Realización 62. La composición de la Realización 61, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 7.
- Realización 63. La composición de la Realización 62, en la que la relación de componente (b) a componente (c) es al menos aproximadamente 1: 9.
- 15 Realización 64. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 59, en la que la relación de componente (b) y (c) a componente (a) no es mayor que aproximadamente 1: 1.
- Realización 65. La composición descrita en el Resumen de la Invención o una cualquiera de las Realizaciones 1 a 64, en la que el componente (b) comprende uno o más polímeros de poli(ácido láctico) y componente (c) copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.
- 20 Realización 66. La composición de la Realización 65, en la que el componente (c) comprende uno o más copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.
- Realización 67. La composición de la Realización 65 ó 66, en la que el componente (c) comprende uno o más copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.
- 25 Realización 68. La composición de la Realización 67, en la que el componente (c) consta esencialmente de uno o más copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.
- Realización 69. La composición de la Realización 67 ó 68, en la que la cadena de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene una cadena hidrófoba con un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 1.000 daltons.
- 30 Realización 70. La composición de la Realización 69, en la que la cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 1.200 daltons.
- Realización 71. La composición de la Realización 70, en la que la cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 1.700 daltons.
- Realización 72. La composición de la Realización 71, en la que la cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 2.000 daltons.
- 35 Realización 73. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 67 a 72, en la que los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado tienen una cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) con un peso molecular promedio no mayor que aproximadamente 5.000 daltons.
- 40 Realización 74. La composición de la Realización 73, en la que la cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene un peso molecular promedio no mayor que aproximadamente 4.000 daltons.
- Realización 75. La composición de la Realización 74, en la que la cadena hidrófoba de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato) tiene un peso molecular promedio no mayor que aproximadamente 3.000 daltons.
- 45 Realización 76. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 75, en la que los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado tienen un contenido hidrófilo de al menos aproximadamente 5% en peso.
- Realización 77. La composición de la Realización 76, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 15% en peso.
- Realización 78. La composición de la Realización 77, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 20% en peso.

- Realización 79. La composición de la Realización 78, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 25% en peso.
- Realización 80. La composición de la Realización 79, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 35% en peso.
- 5 Realización 81. La composición de la Realización 80, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 45% en peso.
- Realización 82. La composición de la Realización 81, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 55% en peso.
- 10 Realización 83. La composición de la Realización 82, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 65% en peso.
- Realización 84. La composición de la Realización 83, en la que el contenido hidrófilo es al menos aproximadamente 75% en peso.
- Realización 85. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 64 a 84, en la que copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado tienen un contenido hidrófilo de no más de aproximadamente 99% en peso.
- 15 Realización 86. La composición de la Realización 85, en la que el contenido hidrófilo no es mayor que aproximadamente 10% en peso.
- Realización 87. La composición de la Realización 86, en la que el componente (d) comprende uno o más agentes biológicamente activos distintos de insecticidas de diamida antranílica y es al menos 0,1% de la composición en peso.
- 20 Realización 88. La composición de la Realización 87, en la que el componente (d) es al menos 1% de la composición en peso.
- Realización 89. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 86 a 88, en la que el componente (d) no es mayor que aproximadamente 60% de la composición en peso.
- 25 Realización 90. La composición de la Realización 89, en la que el componente (d) no es mayor que aproximadamente 20% de la composición en peso.
- Realización 91. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 86 a 90, en la que el componente (d) comprende al menos un fungicida o insecticida (distinto de insecticidas de diamida antranílica).
- 30 Realización 92. La composición de la Realización 91, en la que el componente (d) comprende al menos un insecticida.
- Realización 93. La composición de la Realización 91 ó 92, en la que el componente (d) comprende al menos un fungicida.
- Realización 94. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 90, en la que la composición no comprende un agente biológicamente activo distinto del componente (a).
- 35 Realización 95. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 94, en la que la composición comprende además (e) hasta aproximadamente 80% en peso de uno o más ingredientes de formulación inertes distintos de los copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.
- Realización 96. La composición de la Realización 95, en la que el componente (e) (es decir, uno o más ingredientes de formulación inertes distintos de copolímeros de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado) es al menos aproximadamente 0,1% de la composición en peso.
- 40 Realización 97. La composición de la Realización 95 ó 96, en la que el componente (e) no es mayor que aproximadamente 20% de la composición en peso.
- Realización 98. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 95 a 97, en la que el componente (e) comprende al menos un ingrediente de formulación inerte seleccionado del grupo que consiste en: adhesivos, diluyentes líquidos, diluyentes sólidos, tensioactivos, agentes anticongelantes, conservantes, agentes espesantes y fertilizantes.
- 45 Realización 99. El propágulo geotrópico descrito en el Resumen de la Invención que se recubre con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 98.
- Realización 100. El propágulo geotrópico de la Realización 99, que es una semilla.

- Realización 101. La semilla de la Realización 100, que es una semilla de algodón, maíz, soja, colza o arroz.
- Realización 102. La semilla de la Realización 101, que es una semilla de maíz o colza.
- Realización 103. La semilla de la Realización 102, que es una semilla de maíz.
- Realización 104. La semilla de la Realización 102, que es una semilla de colza.
- 5 Realización 105. La composición líquida descrita en el Resumen de la Invención que consiste en aproximadamente 5 a 80% en peso de la composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 98 y aproximadamente 20 a 95% en peso de un portador líquido acuoso volátil.
- Realización 106. La composición líquida de la Realización 105, en la que el portador líquido acuoso volátil es al menos aproximadamente 25% de la composición en peso.
- 10 Realización 107. La composición líquida de la Realización 106, en la que el portador líquido acuoso volátil es al menos aproximadamente 30% de la composición en peso.
- Realización 108. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 105 a 107, en la que el portador líquido acuoso no es mayor que aproximadamente 70% de la composición en peso.
- 15 Realización 109. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 105 a 107, en la que el portador líquido acuoso volátil comprende al menos aproximadamente 80% de agua en peso.
- Realización 110. La composición líquida de la Realización 109, en la que el portador líquido acuoso volátil comprende al menos aproximadamente 90% de agua en peso.
- Realización 111. La composición líquida de la Realización 110, en la que el portador líquido acuoso volátil comprende al menos aproximadamente 95% de agua en peso.
- 20 Realización 112. La composición líquida de la Realización 111, en la que el portador líquido acuoso volátil consta esencialmente de agua.
- Realización 113. La composición líquida de la Realización 112, en la que el portador líquido acuoso volátil es agua.
- Realización 114. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 105 a 113, en la que al menos algo de componente (a) está presente en la composición líquida como partículas sólidas.
- 25 Realización 115. La composición líquida de la Realización 114, en la que al menos aproximadamente el 90% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.
- Realización 116. La composición líquida de la Realización 115, en la que al menos aproximadamente el 95% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.
- 30 Realización 117. La composición líquida de la Realización 116, en la que al menos aproximadamente el 98% de componente (a) está presente en la composición como partículas sólidas.
- Realización 118. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 114 a 117, en la que más del 95% en peso de las partículas tiene un tamaño de partícula menor que aproximadamente 300 nm.
- Realización 119. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 114 a 118, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas no es mayor que aproximadamente 300 nm.
- 35 Realización 120. La composición líquida de la Realización 118 ó 119, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas no es mayor que aproximadamente 200 nm.
- Realización 121. La composición líquida de la Realización 120, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas no es mayor que aproximadamente 150 nm.
- 40 Realización 122. La composición líquida de la Realización 121, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas no es mayor que aproximadamente 125 nm.
- Realización 123. La composición líquida de la Realización 122, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas no es mayor que aproximadamente 110 nm.
- Realización 124. La composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 114 a 123, en la que el tamaño de partícula de la mediana de las partículas es al menos aproximadamente 100 nm.
- 45 Realización 125. El método descrito en el Resumen de la Invención para proteger un propágulo geotrópico y planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos, comprendiendo el método recubrir el propágulo con una cantidad

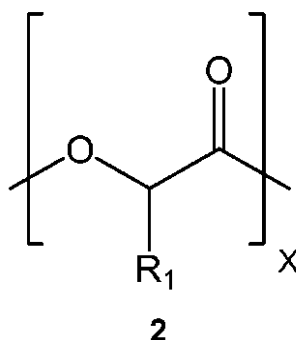
insecticidamente eficaz de la composición líquida de una cualquiera de las Realizaciones 105 a 124 y después evaporar el portador líquido acuoso volátil.

Realización 126. El método de la Realización 125, en el que la plaga de insectos es en un orden taxonómico seleccionado de Hemiptera y Lepidoptera.

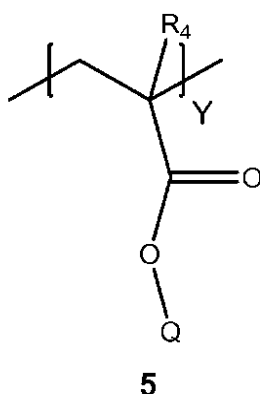
- 5 Realización 127. El método de la Realización 126, en el que la plaga de insectos es en una familia taxonómica seleccionada de: Aleyrodidae, Aphididae, Cicadellidae, Delphacidae, Gelechiidae, Lymantriidae, Noctuidae, Plutellidae, Pyralidae y Tortricidae.

Realización 128. El método de la Realización 127, en el que la plaga de insectos es en la familia Noctuidae.

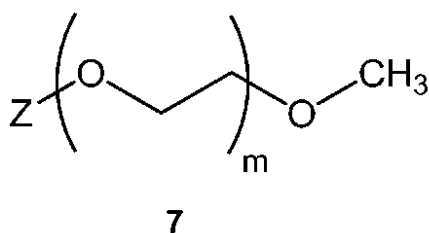
- 10 Realización 129. La composición de una cualquiera de las Realizaciones 1 a 98, en la que el poli(ácido láctico) (b) comprende al menos un polímero de Fórmula 2 o Fórmula 5



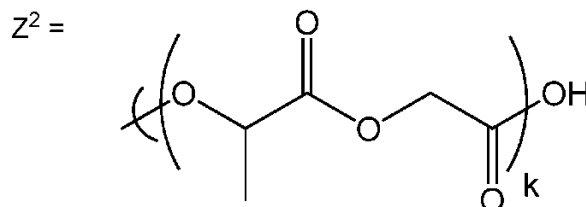
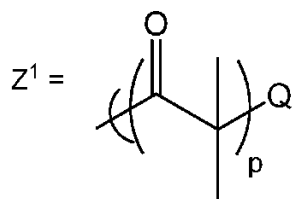
donde cada R<sub>1</sub> se selecciona independientemente de H y CH<sub>3</sub> y X es un número entero de 5 a 50, inclusive;



- 15 donde cada R<sub>4</sub> se selecciona independientemente de H y CH<sub>3</sub> e Y se selecciona independientemente de números enteros de 10 a 100 y Q puede ser bencilo, glicidilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal, (por ej., metilo, etilo, n-butilo, hexadecilo, octadecilo, laurilo, estearilo), alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> ramificado (por ej., isodecilo, isooctilo, isotridecilo, terc-butilo), 2-fenoxietilo, isobornilo o tetrahydrofurfurilo, hidroxietilo o 3-hidroxiopropilo. Q también puede ser un grupo funcional procedente de la reacción de un grupo glicidilo con cisteína, triptófano, dihidroxifenilalanina, fenilalanina, lisina, histidina, arginina, asparagina, glutamina, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o 1,6-hexanodiol y en la
- 20 que los copolímeros (c) de poli(lactida-co-glicolida) (o a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado comprenden al menos un polímero de Fórmula 7



donde m varía independientemente de 2 a 200 y los grupos Z adecuados de Z<sup>1</sup>-Z<sup>2</sup> se muestran a continuación:



donde k varía independientemente de 2 a 200.

- Las realizaciones de esta invención se pueden combinar de cualquier manera. Un ejemplo de dicha combinación es la composición de insecticida descrita en el Resumen de la Invención que comprende en peso (a) de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5% de uno o más insecticidas de diamida antranilica y (b) de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25% de componente de polímero de poli(ácido láctico) con una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de HLB que oscila de aproximadamente 3 a aproximadamente 31 y un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons; en la que la relación de componente (b) a componente (a) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10 en peso y de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% de un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) (o polímero a base de acrilato/metacrilato)/metil-poli(etilenglicol) con una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de al menos aproximadamente 7 y un peso molecular promedio que oscila de 12.000 a 65.000 en la que la relación de poli(lactida-co-glicolida) o a base de acrilato/metacrilato.
- Sin más elaboración, se cree que un experto en la materia que use la descripción precedente puede utilizar la presente invención en su más amplia extensión. Los siguientes Ejemplos se tienen que interpretar, por lo tanto, como simplemente ilustrativos y no limitantes de la descripción de ningún modo en absoluto.

### Ejemplos

- La Tabla 1 describe las nanopartículas constituidas por composiciones de polímero/antranilamida usadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Todas las nanopartículas constituidas por composiciones de polímero/antranilamida se sintetizaron como se describe a continuación. El peso molecular y los valores de HLB para las nanopartículas constituidas por composiciones de polímero/antranilamida se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, por sus siglas en inglés).

Tabla 1. Identidad de nanopartículas constituidas por composiciones de polímero/antranilamida

Nombre abreviado	Fórmula 2	Fórmula 7	M (daltons)	HLB
1-NP665	ninguna	$Z_1 = \text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{---OCH}_3$ $Z_2 = \text{---}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CO})\text{---}$	14.600	18
2-NP665	$R_1 = \text{CH}_3$	$Z_1 = \text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{---OCH}_3$ $Z_2 = \text{---}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CO})\text{---}$	15.400	14
3-NP665	$R_1 = \text{CH}_3$	$Z_1 = \text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{---OCH}_3$ $Z_2 = \text{---}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CO})\text{---}$	16.290	14

- La Publicación de Patente Internacional PCT WO 2006/062978 describe métodos para preparar 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida (es decir, Compuesto 1). El Ejemplo 15 de esta publicación describe la preparación de Compuesto 1 como un polvo que funde a 177-181°C (con descomposición aparente), que es una forma de cristal que se hidrata fácilmente. El Ejemplo 15 también describe la recristalización de 1-propanol para proporcionar cristales que funden a 217-219°C, que es una forma de cristal anhidra que es resistente a la hidratación. Las muestras de Compuesto 1 usadas en los presentes Ejemplos y Ejemplos Comparativos se ensayaron para que contuvieran aproximadamente 94-98% en peso de Compuesto 1, que se cree que es una mezcla de estas dos formas cristalinas.

La Publicación de Patente Internacional PCT WO 03/015519 describe métodos para preparar 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (es decir, Compuesto 2). El Ejemplo 7 de esta publicación describe la preparación de Compuesto 2 como un polvo que funde a 239-240°C. Las muestras de Compuesto 2 usadas en los presentes Ejemplos y Ejemplos Comparativos se ensayaron para que

5 contuvieran aproximadamente 96-97% en peso de Compuesto 2.

Los porcentajes en peso de Compuesto 1 ó 2 indicados de los presentes Ejemplos se refieren a la cantidad de Compuesto 1 ó 2 contenida en el material técnico usado; los otros constituyentes en el material técnico no se indican por separado, pero cuando se añaden a porcentajes en peso de los componentes de la composición enumerados dan como resultado un total de aproximadamente 100%.

10 Procedimiento general para recubrir semillas.

Se usó un sistema de lecho fluidizado para recubrir semillas con las composiciones descritas en los siguientes ejemplos. Se echaron las semillas por corrientes verticales de aire caliente mientras se estaba pulverizando con la composición acuosa. El aire caliente evaporó el portador acuoso de la composición aplicada a las semillas. La cantidad de composición introducida en el sistema de recubrimiento se ajustó para compensar la pérdida de material

15 que salía de la máquina de recubrimiento o las áreas de recubrimiento distintas de las semillas, de manera que se suministrara la tasa de aplicación fijada como objetivo indicada a las semillas.

Procedimiento general para ensayar la concentración de diamida antranílica en hojas.

Se maceraron hojas de la planta usando una batidora-homogeneizadora de perlas Geno/Grinder 2000 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) y después se añadió acetonitrilo (~ 5 ml/g de tejido de hojas). Se agitó además la

20 mezcla durante 1 minuto usando el homogeneizador Geno/Grinder y después se centrifugó. Se analizó el sobrenadante de extracto de acetonitrilo por cromatografía líquida de alta realización con detección por espectrometría de masas en tándem (HPLC/MS/MS) usando un cromatógrafo Waters (Milford, MA USA) Alliance HT2795 y columna Zorbax SB C18 (2,1 x 50 mm, 5 micrómetros) eluida con mezclas de agua y acetonitrilo conteniendo 0,1% (volumen/volumen) de ácido fórmico, con detección mediante un Espectrómetro de Masas Waters

25 Quattro Micro API usando ionización por electropulverización (ESI+). Se prepararon disoluciones estándar de Compuesto 1 y Compuesto 2 añadiendo cantidades medidas de disoluciones madre de Compuesto 1 o Compuesto 2 en acetonitrilo o tetrahidrofurano para extractos de acetonitrilo de hojas de plantas cultivadas de semillas no tratadas.

30 En un ensayo de laboratorio que implicaba larvas de 2ª estadio de *Spodoptera frugiperda* en hojas de maíz, una concentración de 0,033 microgramos de Compuesto 2 por g de tejido de hoja dio como resultado 50% de mortalidad en 72 h y se requirió una concentración de 0,037 microgramos por g de tejido para conseguir 100% de mortalidad en 72 h.

Ejemplos 1-3

Síntesis y purificación

35 Síntesis de catalizador de polimerización.

Se disolvió un matraz de BDI-3 (0,00125 moles, 0,0523 g) en tolueno (5 ml) en una caja de atmósfera de nitrógeno. Se añadió cinc-(bis(trimetilsilil)amida) (0,00125 moles, 0,505 ml) a la disolución. Se agitó la disolución durante 18 horas a 80°C. Se secó a vacío la disolución amarilla clara.

Hidrogenación de diamidas antranílicas.

40 Se añadió H<sub>2(g)</sub> a ciantraniliprol (0,02 moles) sobre un catalizador de paladio-alúmina a 3 atm de presión. Se recogió el polvo blanco y se secó a vacío durante 4 h.

Síntesis de copolímero de bloque de poli(etilenglicol) metilado-(ácido láctico-co-glicólico) (mPEG-PLGA).

Se secaron tubos de vidrio en un horno fijado a 200°C durante 12 horas. Se cargaron tubos secos con glicolida (0,003 moles, 0,228 g), ácido láctico (0,01 moles, 1,44 g) y mPEG (M 4.000, 0,52 g). Se añadió octoato estannoso (0,6 mg, disuelto en hexano) al tubo. Se puso el tubo en una estufa a vacío (VWR 1410) a 190°C durante 3 horas. Cuando terminó la reacción se disolvió la disolución en cloroformo (10 ml) y se precipitó en metanol en exceso (5:1). Se secaron los polímeros a vacío durante 12 h.

45

Nanoconjugados de diamida antranílica-poli(ácido láctico).

Se agitó diamida antranílica (0,01 moles) y [(BDI)ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,01 moles) a temperatura ambiente en THF anhidro (5 ml). Se disolvió lactida (1 mmol) en THF anhidro (2 ml) y se añadió gota a gota a la disolución. Cuando terminó la reacción, se añadió la disolución de polimerización a etil éter (25 ml) y precipitaron los conjugados de ciantraniliprol-poli(ácido láctico) de la disolución. Se redisolviéron los conjugados de diamida antranílica-poli(ácido láctico) en DMF (1 ml) y se añadió gota a gota a agua Millipore agitada vigorosamente (2 ml). Esto produjo la precipitación de los

50



conjugados de diamida antranílica-poli(ácido láctico). Se disolvió mPEG-PLGA (5 mg/ml) en DMF (1 ml) y se añadió gota a gota a los conjugados de diamida antranílica-PLA dando como resultado conjugados de diamida antranílica-poli(ácido láctico) PEGilados. Las descripciones de los nanoconjugados de diamida antranílica-poli(ácido láctico) sintetizado se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Síntesis de copolímeros de tribloque de poli(lactida-co-glicolida) o (a base de acrilato/metacrilato)/poli(etilenglicol) metilado.

Nombre abreviado	Iniciador (moles)	Monómero 1 (moles)	Monómero 2 (moles)	M (daltons)
1-NP665	0,01	0	100	14.600
2-NP665	0,01	10	100	15.400
3-NP665	0,01	10	100	16.290

#### 5 Ejemplos 1-3 y Ejemplo Comparativo A

Descripción y ejemplos de pruebas de invernadero de colza.

Procedimiento general para preparar composiciones de insecticida.

10 Se mezclaron las composiciones de los Ejemplos 1-3 y Ejemplo Comparativo A con una mezcla 1:3 en peso de los productos fungicidas MAXIM 4FS (40,3% de fludioxonil, syngenta AG) y APRON XL (33,3% de mefenoxam, Syngenta AG) y (2) el Tinte Azul Ácido de colorante y después se usaron las composiciones resultantes para recubrir semillas de colza a una tasa de aplicación de 0,6 g de Compuesto 1, 0,067 ml de la mezcla fungicida (1A) y 0,033 g del colorante (2) por 100 g de semillas de colza (100 g correspondiendo a aproximadamente 23.400 semillas para los Ejemplos 1-3 y Ejemplo Comparativo A). ("Colza" es una variedad cultivada de la especie de colza *Brassica napus* L. que produce un aceite comestible).

15 Para el Ejemplo Comparativo A, se disolvieron 1,01 g de Compuesto 1 en 50 ml de etanol/cloruro de metileno al 30% en peso. Se retiró el disolvente por evaporación rotatoria. Se mezcló algo del residuo (0,5 g) con 1 g de agua para recubrir la semilla.

20 Las semillas de colza recubiertas se evaluaron después en cuanto a su capacidad para proporcionar Compuesto 1 para dejar que se desarrolle a partir de las semillas. Cada tratamiento implicó cuatro tiestos para proporcionar replicación por cuadruplicado. Se plantaron cuatro semillas de colza recubiertas en suelo de mezcla de arena Matapeake estéril en cada tiesto y después se cultivaron en una cámara de crecimiento (25°C, 18 h de luz, 6 h de oscuridad) durante 18-20 días. Se seleccionaron para muestreo tres plantas en cada tiesto. De cada una de las tres plantas, se cortó la segunda hoja al vástago. Las tres hojas recogidas de cada tiesto se pusieron en un vial y después se analizaron según el procedimiento general descrito anteriormente para ensayar la concentración de diamida antranílica en las hojas. Se promediaron las concentraciones medidas de las hojas en cada uno de los

25 cuatro tiestos (total de 12 hojas) para proporcionar los valores indicados en la Tabla 3.

Tabla 3: Absorción de Compuesto 1 en Colza.

Ejemplo	Componente (b)	M (daltons)	HLB	Absorción ug / g de hoja	Mejora normalizada frente al Compuesto 1
1	1-NP665	14.600	18	0,065	5,9
2	2-NP665	15.400	14	0,048	4,4
3	3-NP665	16.290	14	0,046	4,2
Ejemplo Comparativo					
A	Compuesto 1			NA	0,011
					1

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de insecticida que comprende en peso basado en el peso total de la composición:

(a) de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25% de uno o más insecticidas de diamida antranílica;

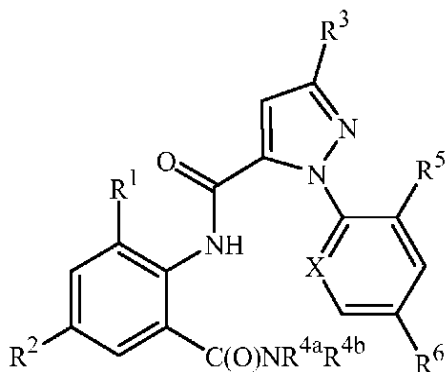
5 (b) de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25% de un componente de polímero de poli(ácido láctico) con una dispersibilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C y un peso molecular promedio que oscila de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 daltons;

en la que la relación de componente (b) a componente (a) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10 en peso y

10 (c) de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% de una composición que comprende (i) un copolímero de poli(lactida-co-glicolida) y un copolímero de metil-poli(etilenglicol) o (ii) un polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato y un copolímero de metil-poli(etilenglicol);

15 en la que el copolímero de metil-poli(etilenglicol) presenta una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5% en peso a 20°C, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de al menos aproximadamente 7 y un peso molecular promedio que oscila de 12.000 a 65.000 y además en la que la relación de la poli(lactida-co-glicolida) o el polímero o copolímero a base de acrilato/metacrilato, al metil-poli(etilenglicol) es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 en peso y la relación de componente (c) a componente (b) es aproximadamente 2:1 a aproximadamente 9:1 en peso.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (a) comprende al menos un compuesto seleccionado de diamidas antranílicas de Fórmula 1, N-óxidos y sales de los mismos,



1

20

en la que:

X es N, CF, CCl, CBr o Cl;

R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, Cl, Br o F;

R<sup>2</sup> es H, F, Cl, Br o -CN;

25 R<sup>3</sup> es F, Cl, Br, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>4a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetilo o 1-ciclopropiletilo;

R<sup>4b</sup> es H o CH<sub>3</sub>;

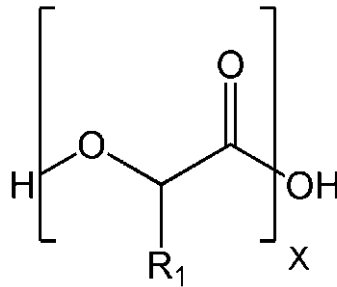
R<sup>5</sup> es H, F, Cl o Br y

R<sup>6</sup> es H, F, Cl o Br.

30 3. La composición según la reivindicación 2, en la que el componente (a) se selecciona de compuestos de Fórmula 1 en la que X es N; R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> es Cl o -CN; R<sup>3</sup> es Br; R<sup>4a</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>4b</sup> es H; R<sup>5</sup> es Cl y R<sup>6</sup> es H y sales de los mismos.

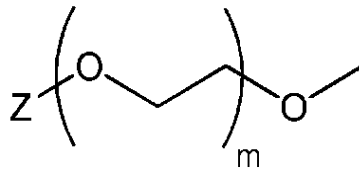
4. La composición según la reivindicación 3, en la que el componente (a) es el compuesto de Fórmula 1 en la que R<sup>2</sup> es Cl.

5. La composición según la reivindicación 3, en la que el componente (a) es el compuesto de Fórmula 1 en la que R<sup>2</sup> es -CN.
6. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (b) es al menos aproximadamente 15% de la composición en peso.
- 5 7. La composición según la reivindicación 1, en la que la relación de componente (b) a componente (a) es al menos aproximadamente 10:1 en peso.
8. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente (b) es un polímero de poli(ácido láctico) de Fórmula 2,



**2**

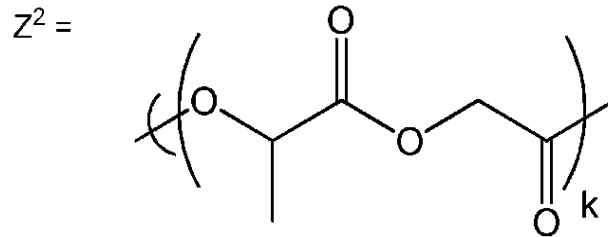
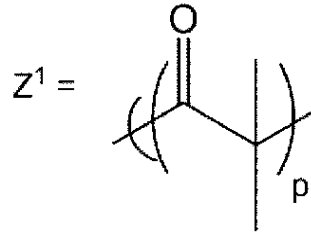
- 10 donde cada R<sub>1</sub> se selecciona independientemente de H y CH<sub>3</sub> y X es un número entero de desde 5 a 50.
9. La composición según la reivindicación 7, en la que la relación de componente (c) a componente (b) es al menos aproximadamente 2:1 en peso.
10. La composición según la reivindicación 7, en la que el copolímero de metil-poli(etilenglicol) tiene una estructura según la Fórmula 7,



**7**

15

en la que m es un número entero entre 2 y 200, inclusive y Z es Z<sup>1</sup> o Z<sup>2</sup> mostrados a continuación:



donde p y k varían cada uno independientemente de 2 a 200, inclusive.

11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además al menos un fungicida o insecticida distinto de insecticidas de diamida antranílica.
- 5 12. Un propágulo geotrópico recubierto con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
13. El propágulo geotrópico según la reivindicación 12, en el que el propágulo geotrópico es una semilla, preferiblemente en el que la semilla es una semilla de algodón, maíz, soja, colza o arroz.
14. Una composición líquida que consiste en aproximadamente 5 a 80% en peso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y aproximadamente 20 a 95% en peso de un portador líquido acuoso volátil.
- 10 15. Un método para proteger un propágulo geotrópico y planta derivada de ahí de una plaga de insectos fitófagos, comprendiendo el método recubrir el propágulo con una cantidad insecticidamente eficaz de la composición líquida según la reivindicación 15 y evaporando después el portador líquido acuoso volátil de la composición, preferiblemente en el que la plaga de insectos es en un orden taxonómico seleccionado de Hemiptera y Lepidoptera.