

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 414**

51 Int. Cl.:

A01N 47/34 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2007 PCT/EP2007/060449**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2008 WO08040727**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2007 E 07820831 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2061323**

54 Título: **Composición pesticida líquida que contiene compuestos pesticidas de N-fenilsemicarbazona**

30 Prioridad:

03.10.2006 US 849145 P
08.11.2006 EP 06123698

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FINCH, CHARLES W.;
FLETCHER, WILLIAM M. y
WALKER, MONICA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 594 414 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición pesticida líquida que contiene compuestos pesticidas de N-fenilsemicarbazona

La presente invención se refiere a composiciones pesticidas líquidas que contienen al menos una N-fenilsemicarbazona de fórmula A tal como se define a continuación en el presente documento. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar las composiciones pesticidas líquidas y para pulverizar líquidos de la invención, respectivamente, y a su uso para la protección de materiales y plantas.

Para el fin de su aplicación por el usuario final, pueden formularse compuestos pesticidas en formas sólidas, tales como gránulos y polvos humectables, así como en formas líquidas, tales como concentrados emulsionables (CE) o concentrados en suspensión (CS). Estos últimos pueden diluirse con agua para su uso en el campo y por tanto proporcionan habitualmente un modo de aplicación fácil de manejar. Sin embargo, como la mayor parte de los principios activos que se usan son pesticidas, las N-fenilsemicarbazonas de fórmula A son sólo ligeramente solubles o incluso insolubles en medios hidrófilos tales como agua, alcoholes C₁-C₄ monohidroxilados o alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados: por ejemplo, habitualmente tienen una solubilidad en agua de no más de 2 g/l, y a menudo mucho menos, a 25°C/1013 mbar. No obstante, la aplicación de insecticidas en forma de concentrados en suspensión acuosa diluida, es decir en forma de líquidos de pulverización, es favorable por su facilidad de aplicación.

Los concentrados en suspensión (CS) son formulaciones en las que el principio activo está presente en forma de partículas sólidas finamente divididas, que se suspenden (dispersan) en un medio de dispersión líquido tal como agua o alcoholes polihidroxilados, en los que el principio activo es insoluble o sólo ligeramente soluble (generalmente menos de 2000 ppm). Los concentrados en suspensión contienen habitualmente compuestos activos de superficie útiles (tensoactivos), tal como dispersantes y agentes humectantes para estabilizar las partículas de principio activo en el medio de dispersión. En CS, las partículas del principio activo tienen habitualmente diámetros de partícula promedio de más de 2 µm, principalmente en el intervalo de desde más de > 2 hasta 20 µm.

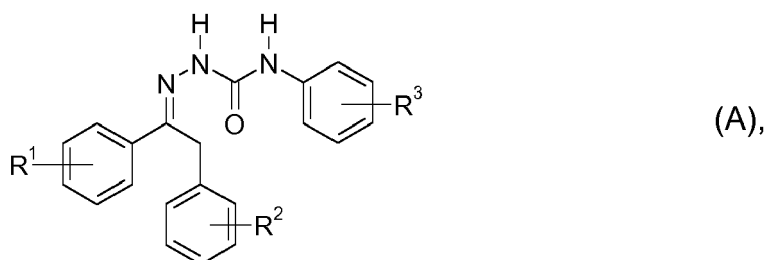
A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente asociadas con el uso de CS, hay varios problemas conocidos por el experto en la técnica que se encuentran algunas veces con CS como resultado del asentamiento durante almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de las partículas asentadas a la resuspensión y la formación de material cristalino tras almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manejar y la bioeficacia puede ser desigual. Además, puesto que el tamaño de partícula de las partículas de principio activo es relativamente grande en CS, a menudo puede dar como resultado una eficacia relativamente baja. Por otro lado, se cree que la reducción del tamaño de partícula confiere inestabilidad a una formulación debido al aumento de la superficie específica del principio activo. Recientemente, se han descrito composiciones de polímero acuosas, que contienen el compuesto pesticida en forma de partículas envueltas en polímero (véase por ejemplo el documento WO 2006/015791). Sin embargo, el procedimiento para preparar tales composiciones es bastante tedioso.

El documento WO 2006/002984 describe composiciones de concentrado de pesticida líquidas. En el mismo, el ejemplo comparativo K describe suspensiones acuosas concentradas que comprenden metaflumizona.

El documento "Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, resolución número 1318" con fecha de 6 de julio de 2006 describe un producto "Verismo CS" como suspensiones acuosas concentradas que comprenden metaflumizona, propilenglicol, alcohol etoxilado, dioctilsulfosuccinato de sodio y bencisotiazolinona.

El documento WO2006/002984 describe composiciones pesticidas líquidas en las que se disuelve al menos un compuesto pesticida orgánico en una mezcla de un disolvente miscible con agua y al menos un copolímero de bloque no iónico. Entre muchos otros, el compuesto pesticida puede ser un compuesto de N-fenilsemicarbazona de fórmula A. El disolvente usado puede disolver el principio activo y puede contener agua, siempre que la razón en peso de agua con respecto a disolvente no exceda 1:2.

Compuestos de N-fenilsemicarbazona de fórmula A



en la que R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄ y R³ es alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, y sus sales agrícolamente aceptables se conocen del documento EP 0 462 456 A1. Los compuestos de fórmula A tienen un amplio espectro pesticida contra plagas de artrópodos y nematodos, en particular contra plagas de insectos.

5 Las formulaciones conocidas de compuestos insecticidas de N-fenilsemicarbazona A tienen en común que, en muchos casos, no proporcionan un rendimiento satisfactorio y/o padecen los problemas comentados anteriormente.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación para compuestos de N-fenilsemicarbazona A, que muestra eficacia mejorada del compuesto A y que tiene buenas propiedades de estabilidad. Tras su dilución con agua, la formulación debe formar una composición acuosa estable del principio activo. Además, la formulación no debe formar material grueso tras su dilución con agua y el principio activo debe ser estable en la formulación de concentrado líquida tras almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas. Además, las composiciones pesticidas deben poder producirse de una manera sencilla.

10 Sorprendentemente este objeto pudo lograrse mediante la composición pesticida líquida en la que el compuesto A está presente en forma de partículas sólidas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm.

Por tanto, la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

20 a) un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular un compuesto de fórmula A, en la que R¹ es 3-CF₃ (posición meta), R² es 4-CN (posición para) y R³ es 4-OCF₃ (posición para), es decir metaflumizona;

b) un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar;

c) uno o más tensioactivos;

25 en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

30 El diámetro de partícula promedio tal como se hace referencia en el presente documento son diámetros de partícula promedio en volumen d(0,5) o d(v, 0,5), es decir el 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por encima y el 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por debajo del valor medio mencionado. Por tanto, los diámetros de partícula promedio también se denominan "medianas del diámetro en volumen". Tales diámetros de partícula promedio pueden determinarse mediante dispersión de luz dinámica (habitualmente realizada en suspensiones diluidas que contienen desde el 0,01 hasta el 1% en peso del principio activo A). Un experto en la técnica está familiarizado con estos métodos que se describen por ejemplo en H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Wässrige Polymerdispersionen), Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, p. 40ff, y la bibliografía mencionada en el mismo; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polim. Sci. 269 (1991), p. 704; y H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p. 6429.

35 Las composiciones pesticidas líquidas de la presente invención demuestran una actividad biológica aumentada, concretamente en un factor de hasta 2 veces o más en comparación con composiciones de concentrado similares del compuesto A que contienen partículas de principio activo que tienen dimensiones medias típicas de significativamente más de 1 µm y en particular más de 2 µm. A pesar del tamaño de partícula pequeño, las composiciones de la presente invención presentan buena estabilidad a lo largo de tiempos de almacenamiento prolongado, incluso a temperaturas elevadas, sin aparición significativa de fenómenos de separación de fases o aglomeración perceptible de los principios activos. Las composiciones de la invención pueden diluirse fácilmente con agua hasta la tasa de aplicación deseada sin formación de material grueso o separación del principio activo. Las diluciones permanecen estables durante periodos de tiempo prolongados.

40 Tal como se usa en el presente documento, el término alquilo C₁-C₄, usado como tal así como en términos relacionados, tales como alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, se refiere a grupos alquilo alifáticos lineales o ramificados que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

45 Tal como se usa en el presente documento, halógeno, usado como tal así como en términos relacionados, tales como haloalquilo o haloalcoxilo, se selecciona de flúor, cloro, yodo y bromo, preferiblemente de flúor y cloro, y más

preferiblemente es flúor.

Tal como se usa en el presente documento, el término alcoxilo C₁-C₄ se refiere a un grupo alquilo C₁-C₄, tal como se definió anteriormente, que está unido por medio de un átomo de oxígeno, por ejemplo metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, sec-butoxilo y terc-butoxilo.

- 5 Tal como se usa en el presente documento, el término haloalquilo C₁-C₄ se refiere a un grupo alquilo C₁-C₄, tal como se definió anteriormente, que contiene adicionalmente uno o más, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6, átomo(s) de halógeno, tal como se definió anteriormente, por ejemplo mono- di- y trifluorometilo, mono- di- y triclorometilo, 1-fluoroetilo, 1-cloroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 1,1-difluoroetilo, 1,1-dicloroetilo, 1,2-difluoroetilo, 1,2-dicloroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo.
- 10 Tal como se usa en el presente documento, el término haloalcoxilo C₁-C₄ se refiere a un grupo alcoxilo C₁-C₄, tal como se definió anteriormente, que contiene adicionalmente uno o más, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6, átomo(s) de halógeno, tal como se definió anteriormente, por ejemplo mono- di- y trifluorometoxilo, mono- di- y triclorometoxilo, 1-fluoroetoxilo, 1-cloroetoxilo, 2-fluoroetoxilo, 2-cloroetoxilo, 1,1-difluoroetoxilo, 1,1-dicloroetoxilo, 1,2-difluoroetoxilo, 1,2-dicloroetoxilo, 2,2-difluoroetoxilo, 2,2-dicloroetoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo y 2,2,2-tricloroetoxilo.
- 15 Tal como se usa en el presente documento, alcohol C₂-C₄ polihidroxlado se refiere a un alcohol que tiene desde 2 hasta 4 átomos de carbono y que porta dos o más, por ejemplo 3 ó 4, restos OH, incluyendo los ejemplos etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y glicerol.

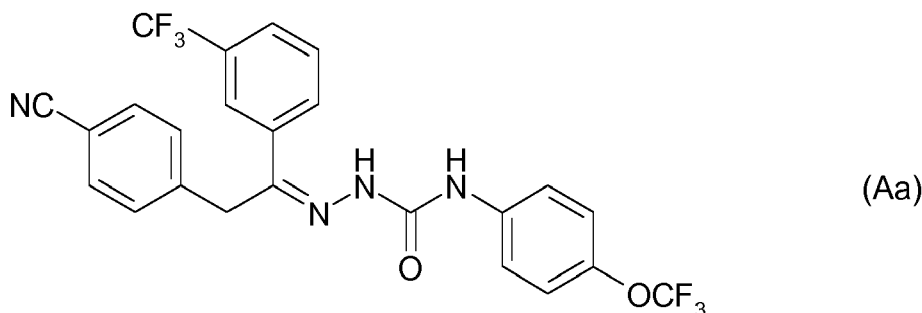
Entre las fenilsemicarbazonas de fórmula A, se da preferencia a aquéllas en las que las variables R¹, R² y R³, independientemente entre sí, pero en particular en combinación, tienen los significados facilitados a continuación:

20 R¹ es haloalquilo C₁-C₄, en particular trifluorometilo;

R² es ciano;

R³ es haloalcoxilo C₁-C₄, en particular trifluorometoxilo.

Los más adecuado es un compuesto de fórmula A, en la que R¹ es 3-CF₃ (posición meta), R² es 4-CN (posición para) y R³ es 4-OCF₃ (posición para), es decir metaflumizona. Metaflumizona es el nombre común de 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)-fenil]etiliden]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil]hidrazinacarboxamida (nomenclatura de la IUPAC: (E_Z)-2'-[2-(4-cianofenil)-1-(α,α,α-trifluoro-m-tolil)etiliden]-4-(trifluorometoxi)carbanilhidrazida), que tiene la siguiente estructura (Aa):



30 El compuesto existe en dos isómeros geométricos con respecto al doble enlace C-N, es decir 4-((2E)-2-((4-(trifluorometoxi)anilino)carbonil)hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)-fenil]etil]benzonitrilo y 4-((2Z)-2-((4-(trifluorometoxi)anilino)carbonil)-hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)fenil]etil]benzonitrilo. Debe entenderse que el término "metaflumizona" incluye tanto el isómero E como el Z del compuesto tal como se definió anteriormente, así como cualquier mezcla de los mismos en cualquier razón. Los isómeros E y Z de los compuestos A y Aa y su interconversión se han descrito en general en el documento WO05/047235. En particular, se hace referencia a la descripción de los isómeros geométricos anteriores de metaflumizona, a los que el documento WO05/047235 se refiere como A-E y A-Z (o Aa-E y Aa-Z), su síntesis y conversión (ejemplos 1 a 3 del documento WO05/047235) así como mezclas del isómero E y Z, especialmente con alta razón de E/Z. Debido a que la actividad pesticida del isómero E es generalmente superior a la del isómero Z, puede preferirse metaflumizona que tiene una razón de E/Z superior a 1:1.

40 En la composición de la presente invención el compuesto A está presente en forma de partículas de principio activo sólidas, es decir las partículas no contienen material de polímero sino principalmente el compuesto puro A. La pureza del compuesto A es habitualmente de al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso,

5 es decir el compuesto A constituye al menos el 90% en peso, en particular al menos el 95% en peso del material insoluble presente en la composición. El compuesto A puede estar presente en forma neutra o como una sal, que se obtiene tratando el compuesto A con una base adecuada. En particular, las sales de A contienen cationes tales que son el contraión de la base. La base y asimismo el contraión se elige preferiblemente para que no reduzcan los efectos pesticidas de las fenilsemicarbazonas, incluyendo los ejemplos ión sodio o potasio. Preferiblemente el compuesto A está present en forma neutra, tal como se representa en las fórmulas A y Aa.

La cantidad de compuesto pesticida A puede ser habitualmente de desde el 5 hasta el 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición.

10 Según la invención, el disolvente se selecciona de un modo tal que el compuesto de fórmula A (o Aa) es insoluble o sólo ligeramente soluble, es decir a 25°C/1013 mbar la solubilidad del compuesto pesticida en el disolvente contenido en la composición es menor de 2 g/l, particularmente menor de 0,2 g/l, y más particularmente menor de 0,02 g/l. Se seleccionan disolventes adecuados para su uso en la presente invención de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos.

15 La cantidad de disolvente puede ser habitualmente de desde el 30 hasta el 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición.

20 Si el disolvente contiene un alcohol C₂-C₄ polihidroxilado, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol; y más preferiblemente de etilenglicol y 1,3-propanodiol.

25 En una primera realización preferida de la invención el disolvente consiste principalmente en agua, es decir el agua constituye al menos el 99% en peso de la cantidad total de disolvente presente en la composición. En una realización más preferida de la invención el disolvente es una mezcla del alcohol C₂-C₄ polihidroxilado mencionado anteriormente y agua. En este último caso, la razón en peso de agua con respecto a alcohol polihidroxilado en el disolvente está preferiblemente en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1. En otra realización de la presente invención el disolvente b) comprende más del 50% en peso de un alcohol C₂-C₄ polihidroxilado, basándose en el peso total del disolvente.

30 Según la presente invención, la composición pesticida comprende uno o más tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser de naturaleza iónica y/o no iónica. Los tensioactivos pueden tener un peso molecular promedio en número M_N de no más de 1000 Dalton o por encima de 1000 Dalton, denominándose también estos últimos (es decir los que tienen un M_N > 1000 Dalton) a continuación en el presente documento tensioactivos poliméricos. Aunque la naturaleza de los tensioactivos c) no es particularmente crítica, por ejemplo pueden seleccionarse de cualquier agente humectante y agente de dispersión conocido. Agentes de dispersión son los tensioactivos que se unen principalmente a la superficie de las partículas de principio activo mediante interacción iónica y/o hidrófoba y que estabilizan las partículas en la fase líquida. Agentes humectantes son tensioactivos que reducen principalmente la tensión interfacial entre la fase líquida y la superficie de las partículas sólidas del principio activo (en este caso, el compuesto pesticida de fórmula A) que se dispersan en la fase líquida, ayudando de ese modo a la estabilización de las partículas en la fase líquida. Pueden elegirse agentes humectantes mediante medición física del ángulo de contacto. En particular un agente humectante adecuado tiene un ángulo de contacto de menos de 90°, en particular menos de 60° (determinado a 24°C/1013 mbar para una disolución acuosa 1 M del agente humectante según la norma DIN 53914 mediante el método de Wilhelmy o según el método de Washburn extendido usando un polvo de compuesto A).

45 En general, las composiciones pesticidas líquidas de la presente invención contienen el al menos un tensioactivo en cantidades de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición. Habitualmente, la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo está en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1.

Por tanto, una realización preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

50 a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y

5 alcohols C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos de 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;

10 c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de uno o más tensioactivos, estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

15 El experto en la técnica conoce bien tensioactivos adecuados así como procedimientos para la preparación de los mismos; también están disponibles comercialmente, por ejemplo con los nombres comerciales mencionados más adelante en cada caso.

20 Se da preferencia a las composiciones en la que el tensioactivo comprende al menos un tensioactivo aniónico. En una realización muy preferida de la presente invención, el tensioactivo comprende adicionalmente al menos un tensioactivo no iónico. Si la composición contiene una combinación de al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico, la razón en peso de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico es preferiblemente de desde 1:5 hasta 5:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1. Sin embargo, el tensioactivo no iónico también puede ser el único tensioactivo presente en la composición de la presente invención.

Por tanto, una realización preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

25 a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

30 b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos de 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;

35 c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de una combinación de al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico, siendo preferiblemente la razón en peso de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico de desde 1:5 hasta 5:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1, y estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;

40 en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

Por tanto, otra realización preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

50 b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en

ES 2 594 414 T3

- 5 el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;
- c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de uno o más tensioactivos, que se seleccionan de tensioactivo no iónicos, estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;
- 10 en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.
- 15 En una realización de la presente invención, las composiciones pesticidas contienen al menos un tensioactivo no polimérico c) que tiene un peso molecular promedio en número M_N de no más de 1000 Dalton. En una realización preferida, las composiciones pesticidas de la presente invención contienen al menos un tensioactivo polimérico que tiene un M_β de al menos 1200 Dalton, por ejemplo que oscila entre 1200 y 100000 Dalton, preferiblemente que oscila entre 1500 y 60000 Dalton, y lo más preferiblemente que oscila entre 2000 y 20000 Dalton. En una realización muy preferida el tensioactivo comprende una combinación de al menos un tensioactivo polimérico y al menos un tensioactivo no polimérico. Si la composición contiene una combinación de al menos un tensioactivo polimérico y al menos un tensioactivo no polimérico, la razón en peso de tensioactivo polimérico y tensioactivo no polimérico es preferiblemente de desde 1:5 hasta 5:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1.
- 20 En una realización muy preferida de la invención, las composiciones pesticidas contienen al menos un tensioactivo polimérico no iónico que tiene un peso molecular promedio en número M_N de al menos 1200 Dalton, por ejemplo que oscila entre 1200 y 100000 Dalton, preferiblemente que oscila entre 1500 y 60000 Dalton, y lo más preferiblemente que oscila entre 2000 y 20000 Dalton. En esta realización, la composición puede contener adicionalmente uno o más tensioactivos aniónicos que pueden ser poliméricos o no poliméricos o al menos un tensioactivo no polimérico, no iónico adicional.
- 25 En otra realización muy preferida de la invención, las composiciones pesticidas contienen al menos un tensioactivo polimérico aniónico que tiene un peso molecular promedio en número M_N de al menos 1200 Dalton, por ejemplo que oscila entre 1200 y 100000 Dalton, preferiblemente que oscila entre 1500 y 60000 Dalton, y lo más preferiblemente que oscila entre 2000 y 20000 Dalton. En esta realización, la composición puede contener adicionalmente uno o más tensioactivos no iónicos que pueden ser poliméricos o no poliméricos.
- 30 Por tanto, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:
- 35 a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;
- b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;
- 40 c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de una combinación de al menos un tensioactivo polimérico tal como se definió anteriormente, en particular un tensioactivo polimérico no iónico, y al menos un tensioactivo no polimérico, en particular un tensioactivo no polimérico no iónico y/o un tensioactivo no polimérico aniónico, siendo preferiblemente la razón en peso de tensioactivo polimérico y tensioactivo no polimérico de desde 1:5 hasta 5:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1, y estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;
- 50

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

- 5 Los tensioactivos aniónicos incluyen en particular las sales de sodio, potasio calcio o amonio de
- tensioactivos no poliméricos aniónicos que tienen un grupo SO_3^- o PO_3^{2-} , por ejemplo
 - c.1 sulfonatos de alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ tales como sulfonato de laurilo, sulfonato de isotridecilo;
 - c.2 sulfatos de alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ tales como sulfato de laurilo, sulfato de isotridecilo, sulfato de cetilo, sulfato de estearilo;
- 10 c.3 sulfonatos de arilo y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ tales como sulfonato de naftilo, sulfonatos de mono-, di- y tri-alquil $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -naftilo tales como sulfonato de dibutilnaftilo, sulfonato de dodecil difenil éter, sulfonatos de mono-, di- y tri-alquil $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -fenilo tales como sulfonato de cumilo, sulfonato de octilbenceno, sulfonato de nonilbenceno, sulfonato de dodecilbenceno y sulfonato de tridecilbenceno;
- c.4 sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ y ésteres de ácidos grasos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$;
- 15 c.5 sulfatos de alcoholes $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ etoxilados tales como sulfatos de alcohol laurílico (poli)etoxilado;
- c.6 sulfatos de alquilfenoles $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ (poli)etoxilados;
 - c.7 mono- y diésteres de ácido fosforoso, incluyendo mezclas de los mismos con triésteres y sales de los mismos, en particular los ésteres con alcoholes $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, alcoholes $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ etoxilados, alquilfenoles $\text{C}_4\text{-C}_{22}$, alquilfenoles $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ (poli)etoxilados, di- o triestirilfenoles, di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados; y
- 20 c.8 ésteres dialquílicos $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ de ácido sulfosuccínico tales como sulfosuccinato de dioctilo.
- tensioactivos poliméricos aniónicos que tienen un grupo SO_3^- o PO_3^{2-} grupo, por ejemplo
 - c.9 condensados de ácido arilsulfónico con formaldehído y opcionalmente con urea;
 - tensioactivos no poliméricos aniónicos que tienen al menos un grupo carboxilato, por ejemplo
 - c.10 ácidos grasos tales como estearatos y
- 25 c.11 N-acilglutamatos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$;
- tensioactivos poliméricos aniónicos que tienen grupos carboxilato, por ejemplo
 - c.12 copolímeros de injerto aniónicos que contienen resto de poli(óxido de etileno) PEO injertado en una estructura principal polimérica y grupos carboxilato unidos a la estructura principal de polímero;
- 30 c.13 copolímeros aniónicos que contienen, en forma polimerizada, (i) monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados $\text{C}_3\text{-C}_5$, y opcionalmente (ii) monómeros hidrófobos que tienen una solubilidad en agua de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbar.

Entre los tensioactivos aniónicos se prefieren los de los grupos c.1, c.3, c.8, c.9, c.12 y c.13 y mezclas de los mismos.

- 35 En el grupo de tensioactivos c.3 se da preferencia a ácido mono- o di-alquil $\text{C}_4\text{-C}_8$ -naftalinasulfónico y ácido mono- o di-alquil $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ -bencenosulfónico y las sales de metal alcalino, tales como la sal de sodio o potasio, y las sales de metal alcalinotérreo, en particular las sales de calcio de los mismos. Un ejemplo particularmente adecuado es Morwet® EFW (Akzo Nobel), y similares.

- 40 En el grupo de tensioactivos c.8 se da preferencia a las sales de metal alcalino de sulfosuccinatos de di(alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$), siendo el alquilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal de desde 6 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-hexilo, 2-heptilo, 2-octilo, 2-nonilo y 2-etilhexilo. Preferiblemente, se emplea un sulfosuccinato de dioctilo de metal alcalino, en el que el resto octilo puede

ser lineal o ramificado y en el que el metal alcalino se selecciona de sodio y potasio. Un ejemplo particularmente adecuado es Aerosol® OTB (Cytec), y similares.

5 En el grupo de tensioactivos c.9 el ácido arilsulfónico puede ser por ejemplo ácido fenolsulfónico y ácido naftalenosulfónico que están no sustituidos o sustituidos con uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4, grupos alquilo C₁-C₂₀. En una realización preferida, los tensioactivos c.9 son sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido naftalenosulfónico y formaldehído; un ejemplo particularmente adecuado es Morwet® D425 (Akzo Nobel).

10 Copolímeros de injerto preferidos del grupo c.12 contienen, en forma polimerizada, (i) monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados C₃-C₅, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, (ii) grupos poli(óxido de etileno) que se unen o bien por medio de enlaces éster o bien enlaces éter a la estructura principal de polímero y opcionalmente (iii) monómeros hidrófobos que tienen una solubilidad en agua de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbar, por ejemplo ésteres alquílicos C₁-C₆ de monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados C₃-C₅ tales como acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁-C₆, monómeros vinilaromáticos tales como estireno y monoolefinas C₂-C₁₂ tales como eteno, propeno, 1-buteno, isobuteno, hexeno, 2-etilhexeno, diisobuteno (mixture de dímeros de isobuteno), tripropeno, tetrapropeno, triisobuteno, etc. En una realización preferida, la estructura principal aniónica de los tensioactivos c.12 contiene, en forma polimerizada, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y ésteres de poli(óxido de etileno) de ácido metacrílico.

20 Tensioactivo poliméricos preferidos del grupo c.13 son los que contienen, en forma polimerizada (i) al menos un monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado C₃-C₅, y (ii) al menos un monómero hidrófobo tal como se describió anteriormente. Monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado C₃-C₅ adecuado y monómeros hidrófobos adecuados son los mencionados en el grupo c.13. Los monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados C₃-C₅ incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico. Se seleccionan monómeros hidrófobos preferidos de monómeros vinilaromáticos tales como monómeros de estireno y monoolefinas C₂-C₁₂. Preferiblemente, los tensioactivos poliméricos c.13 contienen, en forma polimerizada, (i) al menos un monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado C₃-C₅, en particular ácido acrílico o ácido metacrílico, y (ii) al menos un monómero hidrófobo seleccionado de monómeros de estireno y monoolefinas C₂-C₁₂. La razón en peso de monómero de ácido con respecto a monómero hidrófobo está preferiblemente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:3; preferiblemente desde 5:1 hasta 1:2. Un ejemplo particularmente adecuado para tensioactivos c.13 es Atlox® Metasperse 500L (Uniqema), y similares.

30 Los tensioactivos no iónicos incluyen en particular

35 c.14 alquil C₁-C₂₂-éteres de polietilenglicol, alquil C₁-C₂₂-éteres de polietilenglicol/polipropilenglicol, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcoholes C₈-C₂₀ lineales o ramificados, más preferiblemente alcoholes grasos C₈-C₂₂ polietoxilados y oxoalcoholes C₈-C₂₂ polietoxilados, tales como alcohol laurílico polietoxilado, isotridecanol polietoxilado, alcohol cetílico polietoxilado, alcohol estearílico polietoxilado, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol laurílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol cetílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol isotridecílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol estearílico, y ésteres de los mismos, tales como acetatos;

40 c.15 aril éteres de polietilenglicol y aril éteres de polietilenglicol/polipropilenglicol, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono- o di-alquil C₁-C₁₆-fenoles, tales como polietoxilatos y polietoxilatos-co-propoxilatos de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol o isotridecilfenol, polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono-, di- y triestirilfenoles; y los ésteres de los mismos, por ejemplo los acetatos;

c.16 alquil C₆-C₂₂-glucósidos y alquil C₆-C₂₂-poliglucósidos;

c.17 ésteres parciales de polioles con ácidos alcanoicos C₆-C₂₂, en particular mono- y diésteres de glicerina y mono-, di- y triésteres de sorbitano, tal como monoestearato de glicerina, monooleato de sorbitano, triestearato de sorbitano;

45 c.18 polietoxilatos de alquil C₆-C₂₂-glucósidos y polietoxilatos de alquil C₆-C₂₂-poliglucósidos;

c.19 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de aminas grasas C₆-C₂₂;

c.20 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de ácidos grasos C₆-C₂₂ y polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de hidroxiácidos grasos C₆-C₂₂;

50 c.21 polietoxilatos de ésteres parciales de polioles con ácidos alcanoicos C₆-C₂₂, en particular polietoxilatos de mono- y diésteres de glicerina y polietoxilatos de mono-, di- y triésteres de sorbitano, tales como polietoxilatos de monoestearato de glicerina, polietoxilatos de monooleato de sorbitano, polietoxilatos de monoestearato de sorbitano y polietoxilatos de triestearato de sorbitano;

c.22 polietoxilatos de aceites vegetales o grasas animales tales como etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de aceite de sebo;

c.23 polietoxilatos de aminas grasas, amidas grasas o de dietanolamidas de ácidos grasos;

5 c.24 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono-, di- y triestirilfenoles; y los ésteres de los mismos, por ejemplo los acetatos; y

c.25 copolímeros de bloque no iónicos que comprenden al menos un resto de poli(óxido de etileno) PEO y al menos un resto de poliéter PAO derivado de óxidos de alquileno C₃-C₁₀ y/u óxido de estireno, en particular copolímeros de bloque de polioxitileno-polioxiopropileno;

10 c.26 copolímeros de injerto no iónicos que contienen resto de poli(óxido de etileno) PEO injertado en una estructura principal polimérica no iónica, hidrófila.

15 Los términos polietilenglicol, polietoxilatos y polietoxilado se refieren a radicales poliéter derivados de óxido de etileno. Asimismo, el término poli-etoxilato-co-propoxilato se refiere a un radical poliéter derivado de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Por tanto los polietoxilatos tienen unidades de repetición de fórmula [CH₂CH₂O] mientras que el polietoxilato-co-propoxilato tienen unidades de repetición de fórmula [CH₂CH₂O] y [CH(CH₃)CH₂O]. Los tensioactivos c.14, c.15 y c.18 a c.24 pueden pertenecer al grupo de tensioactivos no poliméricos o al grupo de tensioactivos poliméricos, dependiendo del número de unidades de repetición de óxido de alquileno. En los tensioactivos de estos grupos, el número de tales unidades de repetición oscilará generalmente entre 2 y 200, en particular entre 3 y 100, especialmente entre 3 y 50. Los tensioactivos de los grupos c.17 y c.18 pertenecen a los tensioactivos no poliméricos mientras que los tensioactivos de los grupos c.25 y c.26 son habitualmente tensioactivos poliméricos.

Entre los tensioactivos no iónicos se prefieren los de los grupos c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26 y mezclas de los mismos.

25 En el grupo de tensioactivos c.14 se da preferencia a polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes C₈-C₂₂ lineales. Asimismo se prefieren poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes C₁-C₁₀, dándose particular preferencia a butanol. Entre los tensioactivos c.14 se prefieren los que tienen un peso molecular promedio en número M_N de no más de 5000 Dalton. Se da particular preferencia a poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes C₁-C₁₀, que tienen un peso molecular promedio en número M_N de desde 500 hasta 5000 Dalton. Los ejemplos particularmente adecuados incluyen Atlox® G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol®XD y similares.

30 En los tensioactivos del grupo c.24 un radical fenoxilo porta 1, 2 ó 3 restos estirilo y un resto de poli(óxido de etileno) PEO o un resto de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) PEO/PPO. El resto de PEO comprende normalmente desde 5 hasta 50 grupos óxido de etileno. Pueden representarse tensioactivos c.24 preferidos mediante la fórmula (C₂H₄O)_n•C₃₀H₃₀O, en la que n es un número entero de desde 5 hasta 50 y C₃₀H₃₀O representa un grupo tri(estiril)fenol. Un ejemplo particularmente adecuado es Soprophor® BSU (Rhodia).

35 Los copolímeros de bloque no iónicos de la clase de tensioactivos c.25 comprenden al menos un resto de poli(óxido de etileno) PEO y al menos un resto de poliéter hidrófobo PAO. El resto de PAO comprende habitualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, en particular de 10 a 100 unidades de repetición (promedio en número) que se derivan de óxidos de alquileno C₃-C₁₀, tales como óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de cis- o trans-2,3-butileno u óxido de isobutileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 1,2-deceno y óxido de estireno, entre los cuales se prefieren óxidos de alquileno C₃-C₄. Preferiblemente, los restos de PAO comprenden al menos el 50% en peso, y más preferiblemente al menos el 80% en peso de unidades de repetición derivadas de óxido de propileno. Los restos de PEO comprenden habitualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5 y más preferiblemente al menos 10 unidades de repetición derivadas de óxido de etileno (promedio en número). La razón en peso de restos de PEO y restos de PAO (PEO:PAO) oscila habitualmente entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:10 y 2:1, más preferiblemente entre 2:8 y 7:3 y en particular entre 3:7 y 6:4. Se prefieren los tensioactivos C₃ que tienen un peso molecular promedio en número M_N que oscila entre más de 1200 y 100000 Dalton, preferiblemente entre 2000 y 60000 Dalton, más preferiblemente entre 2500 y 50000 Dalton y en particular entre 3000 y 20000 Dalton. En general, los restos de PEO y los restos de PAO constituyen al menos el 80% en peso, y preferiblemente al menos el 90% en peso, por ejemplo del 90 al 99,5% en peso, de los tensioactivos de copolímero de bloque no iónicos C₃). Se describen tensioactivos C₃ adecuados por ejemplo en el documento WO2006/002984, en particular los que tienen las fórmulas P1 a P5 facilitadas en el mismo.

Los tensioactivos de copolímero de bloque no iónico del grupo c.25 descritos en el presente documento están disponibles comercialmente por ejemplo con los nombres comerciales Pluronic®, tales como Pluronic® P 65, P84, P 103, P 105, P 123 y Pluronic® L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121, Pluraflor® tales como Pluraflor® L 860, L1030 y L 1060; Tetronic®, tales como Tetronic® 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301

(BASF Aktiengesellschaft), Agrilan® AEC 167 y Agrilan® AEC 178 (Akcros Chemicals), AntaroX® B/848 (Rhodia), Berol® 370 y Berol® 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry), Dowfax® 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe), Genapol® PF (Clariant), Monolan®, tales como Monolan® PB, Monolan® PC, Monolan® PK (Akcros Chemicals), Panox® PE (Pan Asian Chemical Corporation), Symperonic®, tales como Symperonic® PE/L, Symperonic® PE/F, Symperonic® PE/P, Symperonic® PE/T (ICI Surfactants), Tergitol® XD, Tergitol® XH y Tergitol® XJ (Union Carbide), Triton® CF-32 (Union Carbide), Teric PE Series (Huntsman) y Witconol®, tales como Witconol® APEB, Witconol® NS 500 K y similares. Entre estos, se prefieren los copolímeros de bloque Pluronic® y los Pluraflo®, siendo ejemplo particularmente adecuados Pluronic® P105 y Pluraflo® 1060, y similares.

Los copolímeros de injerto preferidos del grupo c.26 contienen, en forma polimerizada, (i) ésteres metílicos o ésteres hidroxialquílicos C₂-C₃ de monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados C₃-C₅, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo y (ii) grupos poli(óxido de etileno) que se unen por medio de enlaces éster o enlaces éter a la estructura principal de polímero. En una realización preferida, la estructura principal de los tensioactivos c.26 contiene, en forma polimerizada, metacrilato de metilo y ésteres de poli(óxido de etileno) de ácido metacrílico, siendo un ejemplo particularmente adecuado Atlox® 4913 (Akzo Nobel), y similares.

En una realización muy preferida de la presente invención, las composiciones pesticidas líquidas comprenden al menos un tensioactivo polimérico de los grupos c.24, c.25 y c.26 y al menos un tensioactivo adicional, seleccionado de tensioactivos no poliméricos no iónicos, tensioactivos no poliméricos aniónicos y tensioactivos poliméricos aniónicos. Preferiblemente el tensioactivo adicional se selecciona de los grupos c.8, c.9, c.14 y c.15.

Por tanto, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;

c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de una combinación de al menos un tensioactivo polimérico no iónico de los grupos c.24, c.25 y c.26, y al menos un tensioactivo adicional, en particular un tensioactivo no polimérico no iónico y/o un tensioactivo aniónico, que se selecciona preferiblemente de los tensioactivos de los grupos c.8, c.9, c.14 y c.15, siendo preferiblemente la razón en peso de tensioactivo polimérico y tensioactivo adicional de desde 1:5 hasta 5:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1, y estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

En otra realización preferida de la presente invención, las composiciones comprenden al menos un tensioactivo polimérico aniónico seleccionado de la clase de tensioactivos c.9 tal como se describió anteriormente, y opcionalmente uno o dos tensioactivos adicionales, seleccionados de tensioactivos no poliméricos no iónicos, tensioactivos poliméricos no iónicos y tensioactivo no poliméricos aniónicos. Si está presente, el tensioactivo adicional se selecciona preferiblemente de tensioactivos de los grupos c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26.

Por tanto, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

5 b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;

10 c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de una combinación de al menos un tensioactivo polimérico aniónico del grupo c.9, y uno o dos tensioactivos adicionales, seleccionados de tensioactivos no poliméricos no iónicos, tensioactivos no iónicos poliméricos y tensioactivos no poliméricos aniónicos, que se seleccionan preferiblemente de tensioactivos de los grupos c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26, siendo preferiblemente la razón en peso de tensioactivo aniónico y tensioactivo adicional de desde 1:10 hasta 10:1, en particular desde 1:3 hasta 3:1, y estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;

20 en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

En una realización particular preferida, la composición de la invención contiene uno o más tensioactivos poliméricos no iónicos que se seleccionan del grupo c.25, uno o más tensioactivos aniónicos que se seleccionan de los grupos c.8 y c.9 y opcionalmente un tensioactivo adicional no iónico, que se selecciona de los grupos c.14, c.15 y c.24.

25 Por tanto, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición pesticida, que contiene:

a) del 5 al 60% en peso, en particular desde el 10 hasta el 55% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de N-fenilsemicarbazona de fórmula general A, en particular metaflumizona;

30 b) del 30 al 94,9% en peso, en particular desde el 40 hasta el 89,5% en peso, más preferiblemente desde el 45 hasta el 79% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar, particularmente menos de 0,2 g/l, y más particularmente menos de 0,02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados, en la que la razón en peso de agua y alcohol C₂-C₄ polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferiblemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 2:1; y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 40:1 hasta 10:1;

35 c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso y en particular desde el 1 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de la composición, de una combinación de uno o más tensioactivos poliméricos no iónicos que se seleccionan del grupo c.25, uno o más tensioactivos aniónicos que se seleccionan de los grupos c.8 y c.9 y opcionalmente uno o más tensioactivos no poliméricos no iónicos adicionales, que se seleccionan de los grupos c.14, c.15 y c.24., y estando preferiblemente la razón en peso del compuesto insecticida A con respecto al tensioactivo en el intervalo de desde 2:1 hasta 50:1, y particularmente desde 3:1 hasta 20:1;

40 en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm.

45 Los componentes a), b) y c) (es decir compuesto A, disolvente y tensioactivo) constituirán generalmente al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso del peso total de la composición. Habitualmente la composición no contiene material polimérico, excepto tensioactivo poliméricos y agentes poliméricos modificadores de la viscosidad.

50 Las composiciones según la invención pueden comprender también aditivos habituales, por ejemplo aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes), antiespumantes, bactericidas y agentes anticongelantes. Tales aditivos pueden incorporarse en las composiciones de la invención o bien antes o bien después de haberse llevado a cabo la

etapa (i) del procedimiento de preparación descrito en el presente documento. Preferiblemente, estos aditivos se añaden tras haberse llevado a cabo la etapa (ii) del procedimiento de preparación descrito en el presente documento. La cantidad de aditivos generalmente no excederá el 10% en peso, en particular el 5% en peso del peso total de la composición.

5 Espesantes adecuados son compuestos que confieren un comportamiento de flujo pseudoplástico a la formulación, es decir alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en la fase agitada. Puede hacerse mención, en este sentido, por ejemplo, de espesantes comerciales basados en polisacáridos, tales como Xanthan Gum® (Kelzan® de Kelco; Rhodopol® 23 de Rhone Poulenc o Veegum® de R.T. Vanderbilt), o filosilicatos que pueden hidrofobizarse, tales como Attaclay® (de Engelhardt). Xanthan Gum® es un espesante preferido.

10 Agentes antiespumantes adecuados para las dispersiones según la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos de organofluor y mezclas de los mismos.

Pueden añadirse bactericidas para estabilizar las composiciones según la invención frente al ataque por microorganismos. Los bactericidas adecuados se basan, por ejemplo, en isotiazolonas tales como los compuestos comercializados con los nombres comerciales Proxel® de Avecia (o Arch) o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas.

Las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente también pigmentos o colorantes, en particular, si la composición está destinada para fines de tratamiento de semillas. Pigmentos o colorantes adecuados para formulaciones de tratamiento de semillas son pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

25 Además, las composiciones acuosas de compuesto activo según la invención pueden formularse con aglutinantes convencionales, por ejemplo dispersiones de polímero acuosas, resinas solubles en agua, por ejemplo resinas alquídicas solubles en agua, o ceras.

Las composiciones de la presente invención pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

30 (i) proporcionar una suspensión del compuesto A en una mezcla del disolvente y el tensioactivo;

(ii) reducir el tamaño de partícula del compuesto A presente en la suspensión de la etapa (i) hasta una mediana del diámetro en volumen en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica.

35 Con el fin de preparar la suspensión de la etapa (i), el compuesto pesticida A, el disolvente y el tensioactivo se mezclan en cualquier dispositivo de mezclado convencional que pueda proporcionar suficiente cizalladura como para formar la suspensión deseada. Los dispositivos de mezclado adecuados incluyen en particular mezcladoras de alta cizalladura, tales como un aparato Ultra-Turrax, mezcladoras estáticas, por ejemplo sistemas que tienen boquillas de mezclado, molinos de lecho agitador, molinos coloidales con molinos y otros homogeneizadores.

40 En general, la secuencia en la que los componentes individuales se combinan no es crítica. Sin embargo, puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa (i) mezclando en primer lugar el disolvente y el tensioactivo hasta que se obtenga una mezcla homogénea, y luego añadiendo el compuesto insecticida a) con cizalladura a dicha mezcla homogénea. Por tanto, la etapa (i) produce una mezcla de los componentes a), b) y c), en la que el compuesto insecticida A está presente en forma de partículas sólidas que se dispersan en la fase homogénea formada por el disolvente y el tensioactivo. Normalmente, la mezcla de los componentes a), b) y c) se obtiene a partir de la etapa (i) en forma de una suspensión que tiene un contenido en sólidos en el intervalo de desde el 5 hasta el 70% en peso, particularmente desde el 15 hasta el 60% en peso, y más particularmente desde el 25 hasta el 50% en peso, basándose en el peso total de la suspensión.

45 En general, el compuesto insecticida sólido a) de fórmula (A) que se usa en la preparación de la suspensión de la etapa (i) puede ser amorfo, cristalino o semicristalino y se emplea en forma particulada, por ejemplo como un polvo, como cristales, como un granulado o como una masa fundida solidificada triturada. Las partículas del compuesto activo sólido pueden ser de conformación regular o irregular, por ejemplo de forma esférica o prácticamente esférica o en forma de agujas. Generalmente, antes de introducirse en la etapa (i), las partículas de compuesto insecticida sólido tendrán esencialmente dimensiones medias de más de 1 µm, por ejemplo en el intervalo de desde 1,5 hasta

1000 μm , particularmente desde 2 hasta 100 μm , y más particularmente desde 2,5 hasta 10 μm , tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica.

5 La mezcla obtenida a partir de la etapa (i), es decir en forma de una suspensión, se somete a medios adecuados para reducir el tamaño de partícula de las partículas de principio activo presentes en la mezcla hasta un tamaño de partícula en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica. La etapa (ii) puede llevarse a cabo mediante cualquier método de desgaste físico, tal como trituración, aplastamiento o molienda, en particular mediante trituración en húmedo o molienda en húmedo, incluyendo por ejemplo molienda con perlas, molienda con martillo, molienda con chorro, molienda con clasificación de aire, molienda con clavijas, procedimientos de trituración criogénicos y similares.

Las etapas (i) y (ii) habitualmente se realizan posteriormente. Sin embargo, también es posible realizar estas etapas juntas.

15 En una realización preferida de la invención, la etapa (ii) se lleva a cabo mediante molienda con perlas. En particular, se ha encontrado que son adecuados tamaños de perlas en el intervalo de desde 0,05 hasta 5 mm, más particularmente desde 0,2 hasta 2,5 mm, y lo más particularmente desde 0,5 hasta 1,5 mm. En general, pueden usarse cargas de perlas en el intervalo de desde el 40 hasta el 99%, particularmente desde el 70 hasta el 97%, y más particularmente desde el 65 hasta el 95%.

20 La etapa (ii) se lleva a cabo en un aparato adecuado para este fin, en particular un aparato adecuado para métodos de trituración en húmedo o molienda en húmedo necesarios por la presencia del disolvente b. Tales aparatos se conocen generalmente. Por tanto, la etapa (ii) se lleva a cabo preferiblemente en molinos, tales como molinos de bolas o molinos de perlas, molinos de bolas agitadores, molinos circulantes (molinos de bolas agitadores con sistema de trituración con clavijas), molinos de discos, molinos de cámara anular, molinos de doble cono, molinos de rodillo triple, molinos discontinuos, molinos coloidales y molinos de medios, tales como molinos de arena. Para disipar la energía calorífica introducida durante el procedimiento de trituración, las cámaras de trituración están equipadas preferiblemente con sistemas de enfriamiento. Particularmente adecuado es el molino de perlas Drais Superflow DCP SF 12 de DRAISWERKE, INC. 40 Whitney Road. Mahwah, NJ 07430 EE.UU., un molino Drais Perl PMC de DRAISWERKE, INC., el sistema de molino circulante ZETA de Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, el molino de discos de Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb, Alemania, el molino de perlas Eiger Mini 50 de Eiger Machinery, Inc., 888 East Belvidere Rd., Grayslake, IL 60030 EE.UU. y el molino de perlas DYNOMILL KDL de WA Bachofen AG, Suiza.

25 El tiempo requerido para reducir el tamaño de partícula depende de una manera conocida *per se* del grado deseado de finura o del tamaño de partícula deseado de la partícula de compuesto activo y puede determinarlo el experto en la técnica en experimentos convencionales. Se ha encontrado que tiempos de trituración en el intervalo de por ejemplo desde 1 hasta 48 son adecuados, aunque también pueden concebirse periodos de tiempo más largos. Se prefiere un tiempo de trituración de 2 a 24 horas.

35 Las condiciones de presión y temperatura durante la trituración generalmente no son críticas; por tanto, por ejemplo, se ha encontrado que la presión atmosférica es adecuada. Se ha encontrado que temperaturas por ejemplo en el intervalo de desde 10°C hasta 100°C son adecuadas; las temperaturas elegidas son habitualmente temperaturas a las que el compuesto activo a) está presente como un sólido.

40 Las composiciones pesticidas líquidas según la invención pueden convertirse, después, o en particular antes de una formulación con aditivos, mediante métodos de secado habituales, en particular mediante secado por pulverización o secado por congelación, en composiciones de polvo.

45 Antes o durante el secado, puede añadirse un compuesto auxiliar de secado o pulverización. Se conocen compuestos auxiliares de secado o pulverización adecuados para secar dispersiones acuosas. Estos incluyen coloides protectores, tales como poli(alcohol vinílico), en particular poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis de > 70%, poli(alcohol vinílico) carboxilado, ácido fenolsulfónico/condensados de formaldehído, ácido fenolsulfónico/urea/condensados de formaldehído, ácido naftalenosulfónico/condensados de formaldehído, ácido naftalenosulfónico/formaldehído/condensados de urea, polivinilpirrolidona, copolímeros de ácido maleico (o anhídrido maleico) y compuestos vinilaromáticos tales como estireno y derivados etoxilados del mismo, copolímeros de ácido maleico o anhídrido maleico con olefinas C₂-C₁₀, tales como diisobuteno, y derivados etoxilados del mismo, polímeros catiónicos, por ejemplo homo- y copolímeros de compuestos de N-alkil-N-vinilimidazolínio con N-vinil-lactamas y similares, y también agentes antibloqueo inorgánicos (algunas veces denominados también agentes antiapelmazantes), tal como ácido silícico, en particular sílice pirogénica, alúmina, carbonato de calcio y similares. Los compuestos auxiliares de secado se emplean habitualmente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, basándose en el peso de las partículas de compuesto activo en la composición pesticida líquida de la presente invención.

Las composiciones de polvo obtenidas secando las composiciones líquidas de la presente invención pueden volverse a dispersar en agua y tienen las mismas ventajas que las composiciones líquidas. En particular el tamaño de partícula promedio de las partículas de compuesto A en un líquido acuoso que se obtiene mediante dilución con agua de una composición de polvo de este tipo está en el mismo intervalo que se facilitó anteriormente para las composiciones líquidas. Las composiciones de polvo según la invención son adecuadas, como las composiciones líquidas, para protección de cultivos y la protección de materiales, de modo que lo que se comenta a continuación con respecto al uso de las composiciones líquidas se aplica de manera correspondiente también a las composiciones pulverulentas. En este caso, las composiciones de polvo según la invención, dependiendo del área de uso, pueden aplicarse como tales, en forma de formulaciones resuspendidas acuosas o pueden usarse para preparar formulaciones sólidas tales como gránulos o polvos humectables.

Las formulaciones sólidas que contienen las composiciones de polvo de la invención contienen habitualmente portadores sólidos inertes. Los portadores sólidos incluyen, por ejemplo, tierras minerales, tales como geles de sílice, ácido silícico finamente dividido, silicatos, talco, caolín, atapulgita, caliza, cal, creta, ocre, limo, arcilla, dolomía, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos triturados, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de frutos secos, polvos de celulosa y otros portadores sólidos.

Como resultado de procesos de agregación, se observan frecuentemente tamaños de partícula más grandes, por ejemplo en el intervalo de desde 500 nm hasta 100 μ m o hasta varios cientos de micrómetros, tras haberse completado el procedimiento de secado. Sin embargo, en general, el tamaño de partícula real es mucho más alto, es decir el tamaño de partícula primario de las partículas de compuesto insecticida agregadas es mucho más pequeño y está en los intervalos que se han obtenido inicialmente tras haberse llevado a cabo la etapa (ii). Por tanto, los agregados que se han formado tras el secado se rompen esencialmente cuando se resuspenden en medio acuoso, produciendo de nuevo por tanto los tamaños de partícula deseados de desde 50 hasta 800 nm, en particular desde 70 hasta 700 nm y más preferiblemente desde 100 hasta 500 nm, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica.

En general, las composiciones pesticidas líquidas tal como se describen en el presente documento pueden usarse para combatir plagas perjudiciales incluyendo plagas de artrópodos y plagas de nematodos. Para este fin, las composiciones pueden aplicarse como tales o se aplican preferiblemente tras su dilución con agua. Preferiblemente, para diversos fines de aplicación por el usuario final, se prepara un denominado líquido acuoso de pulverización diluyendo las composiciones de concentrado insecticida líquidas de la presente invención con agua, por ejemplo agua corriente.

Sin embargo, también es posible usar las composiciones pesticidas líquidas de la presente invención para preparar otros tipos de formulación y/o formulaciones que contienen principios activos diferentes de los de la fórmula A, en particular coformulaciones con fungicidas u otros insecticidas.

En general, la tasa de aplicación del compuesto insecticida puro a) estará en el intervalo de desde 0,01 hasta 0,5 kg/ha, preferiblemente desde 0,05 hasta 0,4 kg/ha y en particular de 0,1 a 0,3 kg/ha de compuesto activo A. Para su aplicación en el campo, las composiciones diluidas (líquidos de pulverización) se aplican a por ejemplo plantas o suelos principalmente mediante pulverización, en particular pulverización foliar. La aplicación puede llevarse a cabo mediante técnicas de pulverización habituales usando, por ejemplo, agua como portador y tasas de líquido de pulverización de desde aproximadamente 100 hasta 1000 l/ha (por ejemplo desde 300 hasta 400 l/ha). Es posible la aplicación de las preparaciones mediante el método de volumen bajo y el método de volumen ultra bajo, ya que su aplicación es en forma de microgránulos.

En principio, las composiciones de la presente invención pueden usarse en todas las áreas de protección de plantas y cultivos y de la protección de materiales para controlar organismos perjudiciales o para promover el crecimiento de plantas. En particular, las composiciones de la invención pueden emplearse tanto para proteger plantas como para proteger materiales frente al ataque por tales plagas animales. También es posible tratar plantas y materiales que se han visto atacados con las composiciones según la invención y para destruir los organismos dañinos o al menos para inhibir su crecimiento, de modo que no causen daño.

Las composiciones de la invención son particularmente adecuadas en las diferentes áreas de la protección de materiales frente al ataque por plagas animales. Usando las composiciones según la invención, es posible, por ejemplo, proteger materiales que contienen celulosa, tales como madera, y también pieles, pellejos, cuero, materiales textiles, materiales textiles no tejidos y similares eficazmente frente al ataque por plagas animales.

En general, las composiciones de la invención pueden aplicarse frente a las siguientes plagas:

Insectos del orden de los

- lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,
- escarabajos (*Coleoptera*), por ejemplo *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga sp.*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*,
- dípteros (*Diptera*), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* y *Tipula paludosa*,
- trips (*Thysanoptera*), por ejemplo *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,
- himenópteros (*Hymenoptera*), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*,
- heterópteros (*Heteroptera*), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,
- homópteros (*Homoptera*), por ejemplo *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand* y *Viteus vitifolii*;
- termitas (*Isoptera*), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* y *Termes natalensis*;
- ortópteros (*Orthoptera*), por ejemplo *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*;

- 5 *Arachnoidea*, tales como arácnidos (*Acarina*), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp. tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*;
- Tenuipalpidae* spp. tales como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* y *Oligonychus pratensis*;
- 10 Nematodos, especialmente nemátodos parásitos de plantas tales como nematodos del nudo de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nematodos de la agalla de la semilla, especies de *Anguina*; nematodos foliares y del tallo, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de aguijón,
- 15 *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos de espiral, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos envolventes y de envoltura, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza, especies de *Hoploaimus*; nematodos falsos del nudo de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies, especies de *Longidorus*; nematodos de lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*;
- 20 nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz corta y gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos atroáfidos, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos puñal, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de las plantas;
- 25 30 Las composiciones según la invención también pueden usarse para combatir patógenos del arroz tales como el gorgojo del arroz de agua (*Lissorhoptus oryzaphilus*), barrenador del tallo del arroz (*Chilo suppressalis*), enrollador de la hoja del arroz, escarabajo de la hoja del arroz, excavador de la hoja del arroz (*Agromyca oryzae*), saltamontes de la hoja (*Nephotettix* spp.; especialmente saltamontes más pequeños marrones de la hoja, saltamontes de la hoja verde del arroz), saltamontes de las plantas (*Delphacidae*; especialmente saltamontes de las plantas de lomo blanco, saltamontes marrón de las plantas de arroz), chinches.
- 35 Las composiciones pesticidas líquidas de la invención también pueden aplicarse frente a plagas que no son de cultivos, o bien como tales o bien como una dilución acuosa o como una composición de polvo tal como se describió anteriormente. Por tanto la invención también se refiere a un método no terapéutico para controlar plagas que no son de cultivos que comprende poner en contacto las plagas o su suministro de alimento, hábitat, zonas de cría o su ubicación con la formulación según la invención que comprende al menos un compuesto de fórmula A.
- 40 La invención se refiere además al uso de una composición según la presente invención para la protección de materiales orgánicos no vivos frente a plagas que no son de cultivos.
- 45 Las plagas que no son de cultivos son plagas de las clases *Chilopoda* y *Diplopoda* y de los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Dermaptera*, *Hemiptera*, *Hymenoptera*, *Orthoptera*, *Siphonaptera*, *Thysanura*, *Phthiraptera*, *Araneida*, *Parasitiformes* y *Acaridida*, por ejemplo:
- ciempiés (*Chilopoda*), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*,
 - milpiés (*Diplopoda*), por ejemplo *Narceus* spp.,
 - arañas (*Araneida*), por ejemplo *Latrodectus mactans* y *Loxosceles reclusa*,
 - sarna (*Acaridida*): por ejemplo *Sarcoptes* spp,
- 50 • garrapatas y ácaros parásitos (*Parasitiformes*): garrapatas (*Ixodida*), por ejemplo *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y ácaros parásitos (*Mesostigmata*), por ejemplo *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus gallinae*,

- termitas (*Isoptera*), por ejemplo *Caloterms flavicollis*, *Leucoterms flavipes*, *Heteroterms aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis* y *Coptotermes formosanus*,
- cucarachas (*Blattaria - Blattodea*), por ejemplo *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae* y *Blatta orientalis*,
- 5 • moscas, mosquitos (*Diptera*), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia* spp., *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* spp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola* y *Tabanus similis*,
- 10 • Tijeretas (*Dermaptera*), por ejemplo *forficula auricularia*,
- chinches (*Hemiptera*), por ejemplo *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, y *Arilus critatus*,
- 20 • hormigas, abejas, avispas, moscas sierra (*Hymenoptera*), por ejemplo *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Dasyutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespa squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus* y *Linepithema humile*,
- 25 • grillos, saltamontes, langostas (*Orthoptera*), por ejemplo *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera* y *Locustana pardalina*,
- 30 • moscas (*Siphonaptera*), por ejemplo *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans* y *Nosopsyllus fasciatus*,
- lepisma, insectos de fuego (*Thysanura*), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*,
- piojos (*Phthiraptera*), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.
- 35

Por ejemplo, pueden usarse composiciones según la invención para la protección de materiales orgánicos no vivientes, incluyendo pero sin limitarse a productos para el hogar tales como grasas, aceites, mono-, oligo- o poliorganosacáridos, proteínas, o frutas frescas o en descomposición; materiales que contienen celulosa por ejemplo materiales de madera tales como casas, árboles, cercas de madera, o durmientes y también papel; y también

40 materiales de construcción, muebles, cueros, fibras sintéticas, vegetales y animales, artículos de vinilo, cables y alambres eléctricos así como espumas de estireno.

Además, puede usarse una composición según la invención para la protección de materiales orgánicos no vivos frente a plagas que no son de cultivos seleccionadas del grupo que consiste en la clase *Diplopoda* y en los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria (Blattodea)*, *Dermaptera*, *Hemiptera*, *Hymenoptera*, *Orthoptera* y *Thysanura*.

45 La presente invención también se refiere a un método para la protección de materiales orgánicos no vivos frente a plagas que no son de cultivos tal como se mencionó anteriormente que comprende poner en contacto las plagas o su suministro de alimento, hábitat, sitios de reproducción, su ubicación o los propios materiales orgánicos no vivos con una cantidad pesticidamente eficaz de una composición según la invención.

Adicionalmente, puede usarse una composición según la invención para proteger materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa, por ejemplo para proteger materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa frente a plagas que no son de cultivos de los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria (Blattodea)*, *Hymenoptera* y *Orthoptera*, lo más

50

preferiblemente de los órdenes *Isoptera*.

La presente invención también proporciona un método para proteger materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa frente a plagas que no son de cultivos, preferiblemente de los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Hymenoptera* y *Orthoptera*, lo más preferiblemente de los órdenes *Isoptera*, que comprende poner en contacto las plagas o su suministro de alimento, hábitat, sitios de reproducción, su ubicación o los propios materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa con una composición según la invención.

Además, puede usarse una composición según la invención para proteger mono-, oligo- o polisacáridos y proteínas.

Además, puede usarse una composición según la invención para la protección de mono-, oligo- o polisacáridos y proteínas frente a plagas que no son de cultivos seleccionadas de los órdenes *Dermaptera*, *Diplopoda*, *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Hymenoptera*, *Orthoptera* y *Thysanura*, los más preferiblemente los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*) e *Hymenoptera*.

Además, puede usarse una composición según la invención para la protección no terapéutica de animales frente a plagas que no son de cultivos de la clase *Quilopoda*, y de los órdenes *Araneida*, *Hemiptera*, *Diptera*, *Phthiraptera*, *Siphonaptera*, *Parasitiformes* y *Acaridida* mediante tratamiento de las plagas en cuerpos de agua y/o en y alrededor de edificios, incluyendo pero sin limitarse a paredes, tierra, montones de estiércol, césped, pastos, alcantarillados y materiales usados en la construcción de edificios y también colchones y ropa de cama, con una formulación según la presente invención.

Los animales incluyen animales de sangre caliente, incluyendo seres humanos y peces. Por tanto, puede usarse una formulación según la invención para la protección de animales de sangre caliente tales como ganado, ovejas, cerdos, camellos, ciervos, caballos, aves de corral, conejos, cabras, perros y gatos.

Además, puede usarse una composición según la invención para proteger materiales de madera tales como árboles, cercas de madera, durmientes, etc. y edificios tales como casas, dependencias, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, alambres y cables eléctricos, etc. de hormigas y/o termitas, y para controlar que las hormigas y termitas dañen cultivos o a los seres humanos (por ejemplo cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Puede aplicarse una formulación según la invención no solamente a la superficie circundante de suelo o al suelo debajo del piso con el fin de proteger materiales de madera sino que también puede aplicarse a artículos de madera tales como superficies bajo el piso de hormigón, pilotes de empotrados, vigas, tableros contrachapados, muebles, etc., artículos de madera tales como maderas aglomeradas, laminados, etc. y artículos de vinilo tales como cables eléctricos recubiertos, láminas de vinilo, material aislante térmico tal como espumas de estireno, etc. En el caso de la aplicación contra hormigas que dañan cultivos o a los seres humanos, se aplica directamente la composición de control de la presente invención al nido de las hormigas o en sus alrededores o a través del contacto con cebos.

Además, puede aplicarse una composición según la invención de manera preventiva en lugares en los que se espera la aparición de plagas.

La invención comprende además semillas tratadas con la formulación según la presente invención.

Semillas adecuadas son por ejemplo diversas semillas para cultivo, especies frutales, vegetales, semillas ornamentales y de especias, por ejemplo maíz (dulce y de campo), trigo duro, soja, trigo, cebada, avena, centeno, triticale, plátano, arroz, algodón, girasol, patatas, herbaje, alfalfa, pastos, césped, sorgo, colza, *Brassica* spp., remolacha azucarera, berenjenas, tomate, lechuga, lechuga iceberg, pimienta, pepino, calabaza, melón, judías, judías secas, guisantes, puerro, ajo, cebolla, repollo, zanahoria, tubérculos tales como caña de azúcar, tabaco, café, césped y forraje, crucíferas, cucurbitáceas, vides, pimienta, remolacha forrajera, colza de semilla oleaginosa, pensamientos, alegrías, petunias y geranios.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente la presente invención sin limitar su alcance de ningún modo.

I. Analítica:

Se determinaron los tamaños de partícula mediante dispersión de luz dinámica con un sistema Malvern Mastersizer 2000 a 25°C. Todos los tamaños de partícula mencionados en el presente documento son diámetros de partícula promedio en volumen $d(0,5)$ o $d(v, 0,5)$.

II. Componentes:

Tensioactivo 1: Disolución acuosa al 32% en peso de copolímero de injerto basado en metacrilato de metilo y

(poli)óxido de etileno - Atlox® 4913 (Uniqema)

Tensioactivo 2: Sal de sodio de un condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído - Morwet® D425 (Akzo Nobel)

Tensioactivo 3: Triestirilfenol etoxilado - Soprophor®BSU (Rhodia)

- 5 Tensioactivo 4: Copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, M_N 6500, razón de EO/PO 50:50 - Pluronic® P105 (BASF AG)

Tensioactivo 5: Copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, M_N 7700, razón de EO/PO 60:40 - Pluraflo® 1060 (BASF AG)

Tensioactivo 6: Copolímero de estireno y ácido acrílico - Atlox® Metasperse 500 L (Uniqema)

- 10 Tensioactivo 7: Mezcla de sal de sodio de ácido alquilnaftalenosulfónico y sal de sodio de sulfosuccinato de dioctilo - Morwet® EFW (Akzo Nobel)

Tensioactivo 8: Alquil C_1 - C_9 éter de polialquilen C_2 - C_3 -glicol (M_N 2900) - Atlox® G5000 (Uniqema)

Tensioactivo 9: Sal de sodio de sulfosuccinato de dioctilo - Aerosol®OTB (Cytec)

III. Preparación de las composiciones de la invención:

15 **Ejemplo 1**

En 55 g de agua, se disolvieron 3 g de tensioactivo 1 y 2 g de tensioactivo 8 y luego se mezclaron hasta que se obtuvo una fase homogénea. Entonces, se añadieron 40 g de metaflumizona y se dispersaron usando una mezcladora de alta cizalladura. Se obtuvo una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 40% en peso. Entonces se hizo pasar la suspensión a través de un molino de perlas (Eiger Mini 50) usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 90% hasta que se logró un tamaño de partícula de 0,8 μ m.

Ejemplo 2

En 40 kg de agua, se disolvieron 10 kg de propilenglicol y 5 kg de tensioactivo 2 y luego se mezclaron hasta que se obtuvo una fase homogénea. Entonces, se añadieron 45 kg de metaflumizona y se dispersaron usando una mezcladora de alta cizalladura. Se obtuvo una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 45% en peso. Se hizo pasar la suspensión a través de un molino de perlas de 5 litros (Drais) usando perlas de 1,0 mm con una carga de perlas del 70% hasta que se logró un tamaño de partícula de 0,7 μ m.

Ejemplo 3

En 55 g de agua, se disolvieron 7 g de etilenglicol, 5 g de tensioactivo 2 y 3 g de tensioactivo 4 y luego se mezclaron hasta que se obtuvo una fase homogénea. Entonces, se añadieron 30 g de metaflumizona y se dispersaron usando una mezcladora de alta cizalladura. Se obtuvo una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 30% en peso. Se hizo pasar la suspensión a través de un molino de perlas (Dynomill) usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 80% hasta que se logró un tamaño de partícula de 0,8 μ m.

Ejemplo 4

En 38,8 kg de agua, se disolvieron 3,37 kg de tensioactivo 3, 1,1 kg de tensioactivo 5 y 2,72 kg de tensioactivo 9 y luego se mezclaron hasta que se obtuvo una fase homogénea. Entonces, se añadieron 25 kg de metaflumizona y se dispersaron usando una mezcladora de alta cizalladura. Se obtuvo una suspensión que tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 35,3% en peso. Se hizo pasar la suspensión a través de un molino de perlas de 5 litros Drais usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 70%. Se retiraron muestras tras 0,5, 4 y 13 horas, respectivamente, de la molienda con perlas, produciendo tamaños de partícula de aproximadamente 2,44 mm, 0,71 mm y 0,26 mm, respectivamente.

Ejemplos 5

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepararon las siguientes composiciones pesticidas aplicando diferentes tiempos de molienda. Las composiciones tenían la siguiente composición global:

el 34% en peso de metaflumizona (pureza del 97%);

el 5,2% en peso de tensioactivo 3;

el 1,7% en peso de tensioactivo 5;

el 4,3% en peso de tensioactivo 9;

5 el 49% en peso de agua y

el 5,8% en peso de propilenglicol.

Se retiraron muestras tras diferentes tiempos de molienda, respectivamente, de molienda con perlas, produciendo tamaños de partícula de aproximadamente 1,0 µm, 0,70 µm y 0,20 µm, respectivamente.

IV. Estabilidad química

10 Las composiciones de concentrado insecticida líquidas obtenidas según el método del ejemplo 4 se han almacenado a 20°C y 30°C, respectivamente, durante un periodo de 24 meses. La estabilidad química se ha evaluado midiendo los tamaños de partícula respectivos a distintos intervalos de tiempo. Los datos obtenidos se enumeran en la tabla 2, en la que se facilitan los tamaños de partícula como la mediana del diámetro en volumen en [µm].

Tabla 2*

Temperatura de almacenamiento	Inicial	3 m	6 m	9 m	12 m	18 m	24 m
20°C	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25
30°C	0,25	ne	ne	ne	0,24	ne	0,25
*) tamaños de partícula en [µm]; ne = no evaluado; m = meses							

15 Puesto que el tamaño de partículas observado permanece esencialmente sin alteración a lo largo del tiempo de almacenamiento, las composiciones de concentrado insecticida líquidas de la presente invención tienen buenas propiedades de estabilidad química.

V. Actividad biológica

20 Se han determinado las concentraciones letales CL₅₀ y CL₉₀ evaluando el rendimiento de las composiciones de concentrado insecticida líquidas de la presente invención frente a gusano cogollero (*Spodoptera eridania*), tercer estadio. Se diluyó una composición madre de la composición obtenida a partir de los ejemplos 4 ó 5, respectivamente, en un recipiente de agua. Se sumergieron hojas de haba en la dilución así preparada y se dejó que se secaran al aire. Se colocó cada hoja individual tratada con la parte superior hacia arriba sobre papel de filtro humedecido con agua en múltiples placas Petri de plástico. Se colocaron siete larvas sobre cada hoja, y entonces se selló cada placa con cubiertas de placa Petri. Se repitió cada tratamiento 4 veces (1 repetición = 1 placa Petri) con 7 insectos. Tras la aplicación del tratamiento, se mantuvieron las plantas infestadas en el laboratorio bajo luz fluorescente y a una temperatura constante de 26°C. Se evaluó la mortalidad/morbilidad de larvas (es decir, el número de larvas muertas/número de larvas sometidas a prueba) a los 5 días tras el tratamiento.

30 La table 3 enumera los datos de mortalidad/morbilidad de larvas que se han obtenido para diversas concentraciones de principio activo aplicadas y que han resultado del uso de composiciones del ejemplo 4 que tienen diferentes tamaños de partícula medios.

Tabla 3: Resultados para las composiciones del ejemplo 4

Concentración de princ. act. aplicada [ppm]	Mortalidad/morbilidad de larvas* [%]		
	d(0,5) = 2,44 µm	d(0,5) = 0,71 µm	d(0,5) = 0,26 µm
10,0	100,0	100,0	100,0
6,0	92,9	100,0	100,0
3,0	0,0	75,0	96,4
1,0	0,0	0,0	17,9
0,3	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0	0,0
*) número de larvas muertas/número de larvas sometidas a prueba			

ES 2 594 414 T3

Los niveles de mortalidad se basaron en el número de larvas vivas. A partir de estos datos, se han estimado los valores de CL_{50} y CL_{90} para cada composición por medio de análisis de log de la dosis-Probit. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados para las composiciones del ejemplo 4

Tasas de concentración letal (CL)	Mortalidad/morbilidad de larvas		
	$d(0,5) = 2,44 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,71 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,26 \mu\text{m}$
CL_{50}	4,40	2,20	1,50
Beneficio biológico*	1	2	2,9
CL_{90}	5,8	3,75	2,46
Beneficio biológico*	1	1,5	2,4

*) El beneficio biológico es la razón de los valores de CL de la muestra de tamaño $d(0,5) = 2,44 \mu\text{m}$ (control, es decir patrón CE típico) con respecto a los valores de CL de la muestra de tamaño $d(0,5) = 0,71 \mu\text{m}$ y $d(0,5) = 0,26 \mu\text{m}$, respectivamente.

- 5 Puesto que la CL_{50} y CL_{90} para las muestras que tienen un $d(0,5)$ de menos de $1 \mu\text{m}$ son mucho menores que las de la muestra control de tamaño $d(0,5) = 2,44 \mu\text{m}$, el beneficio biológico aumenta de manera significativa, concretamente en un factor en el intervalo de desde al menos 1,5 hasta 2,9.

- 10 De manera similar, se han determinado los datos de mortalidad/morbilidad para diversas concentraciones de principio activo aplicadas usando las composiciones del ejemplo 5 que tienen diferentes tamaños de partícula medios. A partir de estos datos, se han estimado los valores de CL_{50} y CL_{90} para cada composición por medio de análisis de log de la dosis-Probit. Los datos obtenidos se resumen en las tablas 5 y 6.

Tabla 5: Resultados para las composiciones del ejemplo 5

Concentración de princ. act. aplicada [ppm]	Mortalidad/morbilidad* de larvas [%]		
	$d(0,5) = 1,0 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,7 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,2 \mu\text{m}$
10,0	100,0	100,0	100,0
6,0	96,4	100,0	100,0
3,0	60,7	100,0	100,0
1,0	7,1	46,4	35,7
0,3	0,0	10,7	10,7
0,1	0,0	7,1	0,0

*) número de larvas muertas/número de larvas sometidas a prueba

Tabla 6: Resultados para las composiciones del ejemplo 5

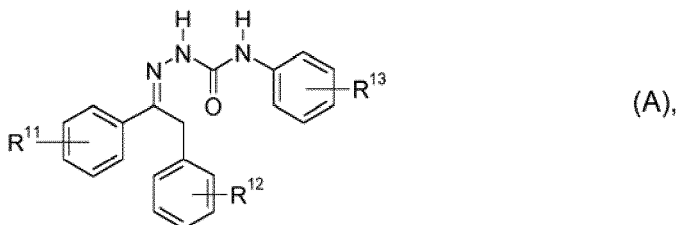
Tasas de concentración letal (CL)	$d(0,5) = 1,0 \mu\text{m}$		
	$d(0,5) = 1,0 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,7 \mu\text{m}$	$d(0,5) = 0,2 \mu\text{m}$
CL_{50}	2,41	0,79	0,98
Beneficio biológico*	1	3,1	2,5
CL_{90}	4,88	2,78	2,47
Beneficio biológico*	1	1,8	2,0

*) El beneficio biológico es la razón de los valores de CL del tamaño de muestra $d(0,5) = 1 \mu\text{m}$ (control) con respecto a los valores de CL del tamaño de muestra $d(0,5) = 0,7 \mu\text{m}$ y $d(0,5) = 0,2 \mu\text{m}$, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Composición pesticida líquida, que comprende:

a) del 5 al 60% en peso, basándose en el peso total de la composición, de un compuesto pesticida de fórmula A



5 en la que R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄ y R¹³ es alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, o una sal agrícolamente aceptable del mismos;

b) un disolvente seleccionado de agua y alcoholes C₂-C₄ polihidroxilados y mezclas de los mismos, siendo el compuesto insecticida de fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbar;

10 c) uno o más tensioactivos;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que se dispersan en la mezcla de disolvente y tensioactivo y que tienen una mediana del diámetro en volumen, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm.

2. Composición según la reivindicación 1, que comprende

15 a) desde el 5 hasta 60% en peso, basándose en el peso total de la composición, del compuesto A;

b) desde el 30 hasta el 94,9%, basándose en el peso total de la composición, de disolvente; y

c) desde el 0,1 hasta el 20% en peso, basándose en el peso total de la composición, de al menos un tensioactivo.

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la razón en peso del compuesto A con respecto al tensioactivo está en el intervalo de desde 2:1 hasta 20:1.

20 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente comprende un alcohol C₂-C₄ polihidroxilado which se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la razón en peso de agua con respecto a alcohol polihidroxilado está en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1.

25 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente comprende al menos el 99% en peso de agua, basándose en el peso total del disolvente presente en la formulación.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo comprende al menos un tensioactivo aniónico.

30 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo comprende al menos un tensioactivo no iónico.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo comprende al menos un tensioactivo polimérico.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto pesticida de fórmula A es 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)-fenil]etilideno]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil]hidrazinacarboxamida.

35 11. Procedimiento para preparar una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que

comprende las siguientes etapas:

(i) proporcionar una suspensión del compuesto A en una mezcla del disolvente y el tensioactivo;

(ii) reducir el tamaño de partícula del compuesto A presente en la suspensión de etapa (i) hasta una mediana del diámetro en volumen en el intervalo de desde 50 hasta 800 nm, tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica.

- 5
12. Composición de polvo, que puede obtenerse secando una composición pesticida líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Uso no terapéutico de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 u 12 para combatir organismos perjudiciales seleccionados de plagas de insectos.
- 10 14. Método para proteger semillas del ataque o la infestación por organismos perjudiciales seleccionados de plagas de insectos, que comprende aplicar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 u 12 a una semilla.
15. Uso según la reivindicación 13, para la protección de cultivos frente al ataque o la infestación por plagas de insectos.
- 15 16. Uso según la reivindicación 13, para la protección de material no vivo frente al ataque o la infestación por plagas de insectos.