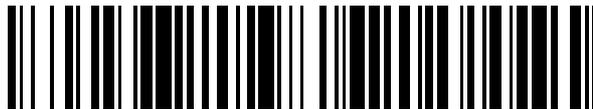


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 742**

51 Int. Cl.:

**A01P 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/EP2014/060408**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14725188 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2999333**

54 Título: **Formulaciones de mezcla de tanque**

30 Prioridad:

**23.05.2013 EP 13168920**

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

**19.10.2018**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**POPP, CHRISTIAN;  
BUCHHOLZ, ANKE y  
HATT, FABIENNE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 686 742 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).

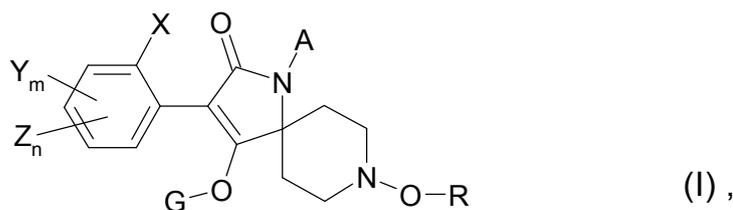
## DESCRIPCIÓN

Formulaciones de mezcla de tanque

5 Antecedentes de la invención

La invención se refiere al uso de aditivos en la preparación de mezclas de pulverización de composiciones para protección de cultivos, en particular como aditivos para mezclas de tanque de plaguicidas de ácido tetrámico específicos de acuerdo con la fórmula (I), mezclas de plaguicidas y composiciones de protección de cultivos que comprenden estos plaguicidas de ácido tetrámico.

Los plaguicidas de ácido tetrámico a los que se hace referencia en esta memoria son los plaguicidas de fórmula (I)



15 en donde X es metilo o metoxi, Y y Z, independientemente uno de otro, son metilo, etilo, metoxi, cloro o bromo; m y n, independientemente uno de otro, son 0, 1, 2 o 3 y m + n es 0, 1, 2 o 3; G es hidrógeno, metoxicarbonilo o propeniloxicarbonilo o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ ; R es metilo y A es hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, tetrahidrofuran-2-ilo o tetrahidrofuran-3-ilo,

20 o una sal agroquímicamente aceptable o un N-óxido del mismo.

Los compuestos de fórmula (I) anterior tienen propiedades insecticidas. Estos compuestos tienen un modo de acción sistémico. Penetran en la cutícula de la hoja y entran en el sistema vascular de la planta, moviéndose tanto hacia arriba como hacia abajo a través del floema y el xilema a nuevos tejidos de brotes, hojas y raíces. Esta "sistematicidad bidireccional" resulta en un control efectivo de las plagas ocultas en las partes de la planta por encima y por debajo del suelo y en un nuevo crecimiento. Los insectos ingieren el ingrediente activo al alimentarse de la planta. La eficacia de los compuestos de acuerdo con la fórmula (I), es decir, una captación aumentada, puede potenciarse cuando se formula el ingrediente activo en una composición adecuada para su aplicación en cultivos.

30 Un tipo de formulación utilizada a menudo para ingredientes activos agroquímicos son concentrados en suspensión. Las formulaciones de concentrado en suspensión son suspensiones estables de plaguicida(s) sólido(s) en un fluido habitualmente destinado a la dilución antes del uso. De manera ideal, la suspensión debe ser estable (es decir, no sedimentarse). Las formulaciones de concentrados en suspensión generalmente se diluyen con agua antes de la pulverización habitual a través de boquillas. Otros tipos comunes de formulaciones incluyen polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), concentrados emulsionables (EC) y concentrados dispersables (DC). Además de la(s) sustancia(s) activa(s) (o también denominadas ingrediente(s) activo(s)), también otros agentes auxiliares tales como tensioactivos, emulsionantes, dispersantes, agentes humectantes, anticongelantes, antiespumantes, biocidas, disolventes, estabilizadores, agentes antimicrobianos, pigmentos, tampones, sustancias tensioactivas, etc. pueden estar presentes en la formulación; este tipo de sustancias son conocidas por los expertos en la técnica de la formulación.

45 En la protección de cultivos, los aditivos, también denominados adyuvantes o penetrantes, se utilizan habitualmente para mejorar la eficacia de los ingredientes activos de la composición de protección de cultivos. Los adyuvantes son capaces de penetrar en la capa de cera sobre las hojas de la planta, permitiendo de este modo que los ingredientes activos sistémicos tengan un acceso incrementado a las células epidérmicas de la planta.

50 Estos se añaden a la mezcla de pulverización acuosa poco antes de pulverizar por separado a la composición de protección de cultivos (como adyuvantes de la mezcla de tanque) o se incorporan directamente en el concentrado de la composición de protección de cultivos junto con otros agentes auxiliares (una formulación incorporada).

55 Los adyuvantes de la mezcla de tanque se añaden al agua en el mismo tanque por separado, antes o después de la formulación de la composición de protección de cultivos y se distribuyen con toda la mezcla de pulverización mediante agitación.

La persona experta en la técnica de formulaciones agroquímicas conoce muchos tipos diferentes de adyuvantes de mezclas de tanque, p. ej., aceites minerales, aceites vegetales, aceites vegetales trans-esterificados, polisiloxanos,

tensioactivos orgánicos no iónicos, tensioactivos iónicos, agentes tamponantes (o acidificantes), o polímeros tales como Nufilm 17, que es un polímero formador de película emulsionable basado en Pinoleno natural u otros polímeros, basados en Terpenos. El problema estriba en encontrar el adyuvante correcto para una clase química específica de ingredientes activos.

La formulación de compuestos de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) implica más desafíos que la simple mejora de su eficacia con adyuvantes "conocidos". Una sobredosis de compuestos de ácido tetrámico (química ACCasa) podría conducir a reacciones fitotóxicas en especies vegetales sensibles. Es bien conocido que existen diferentes isoformas de acetil-CoA carboxilasa en las plantas superiores. La estructura completamente diferente de isoformas de ACCasa en gramíneas y plantas dicotiledóneas podría explicar, por ejemplo, diferentes sensibilidades frente a compuestos de ácido tetrámico (p. ej., herbicidas ACCasa) (véase Konishi *et al.* (1996) *Plant Cell Physiol.* 37, 117–122 y Schulte *et al.* (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci. EE.UU.* 94, 3456–3470). Pero también a través de cultivos dicotiledóneos podrían existir diferentes sensibilidades a través de las familias de plantas (p. ej., Brassicaceae; véase Price *et al.* (2003) *Biochem. J.* 375, 415–423).

Sin embargo, habitualmente cuando se aplican aditivos de mezcla de tanque conocidos para reducir la fitotoxicidad, la eficacia del compuesto de ácido tetrámico generalmente se ve comprometida. Cuando se aplican aditivos de mezcla de tanque que se sabe que aumentan la eficacia, es conocido que la fitotoxicidad habitualmente se correlaciona positivamente, es decir, cuanto mayor sea la eficacia, mayor será el riesgo de fitotoxicidad y viceversa.

Por lo tanto, el problema técnico a resolver es encontrar un adyuvante de mezcla de tanque adecuado que mejore la eficacia del ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I), al tiempo que simultáneamente reduzca cualquier riesgo potencial de fitotoxicidad del ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I).

La solución a este problema no era obvia, ya que la mayoría de los adyuvantes que aumentan la eficacia generalmente también provocarían un aumento en la fitotoxicidad de los compuestos. Además, la mezcla de tanque de los compuestos de fórmula (I) y los adyuvantes seleccionados deben asegurar que los compuestos de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) estén predominantemente en su forma cetona cuando se pulverizan en el campo. Se debe evitar una descomposición rápida en la diona.

Se ha encontrado que adyuvantes poliméricos son muy adecuados como adyuvantes de mezcla de tanque para los compuestos de ácido tetrámico de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, estos adyuvantes poliméricos resuelven los dos problemas principales de los ácidos tetrámicos arriba mencionados, es decir, una fitotoxicidad aceptable y una máxima eficacia. Otros adyuvantes conocidos por la persona experta no han podido resolver los dos problemas de forma adecuada.

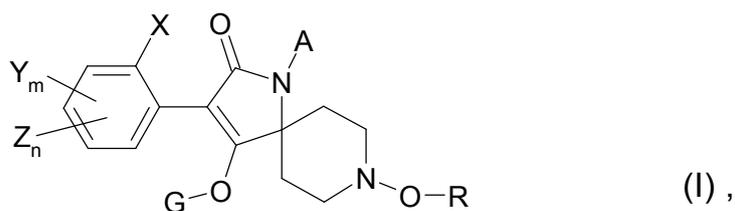
El uso de adyuvantes poliméricos tales como Heliosol®, Spodnam® y Nu-film® permite una mejora en la eficacia de los compuestos de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I), al tiempo que permite simultáneamente la reducción del riesgo de cualquier potencial de fitotoxicidad. No se conoce que dichos adyuvantes poliméricos aumenten la eficacia plaguicida y reduzcan simultáneamente los riesgos de fitotoxicidad de ingredientes activos utilizados en agricultura. Generalmente, estos adyuvantes se pueden utilizar para aumentar la resistencia a la lluvia o se pueden utilizar como adhesivos. Sin embargo, nunca se han utilizado para aumentar la eficacia.

El no experto supondrá quizás que todos los agentes humectantes o tensioactivos comerciales (p. ej., en usos cosméticos o como un componente de composiciones de limpieza doméstica) fomentarán la eficacia de los plaguicidas. Esto está mal y se ha demostrado en varias publicaciones, p. ej., en *Pesticide Formulation and Adjuvant Technology*, editado por Chester L. Foy y David W. Pritchard. CRC Press LLC, 1996, págs. 323-349).

Por lo tanto, todavía es sorprendente y no evidente que las sustancias de la presente invención puedan mejorar la eficacia de los plaguicidas de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) a la vez que reduzcan la fitotoxicidad de los ingredientes activos. Dentro del contexto de la invención, se sometieron a ensayo numerosos adyuvantes; de estos, sorprendentemente, específicamente solo adyuvantes poliméricos de acuerdo con la invención demostraron ser adecuados. En particular, los siguientes adyuvantes poliméricos se encontraron muy adecuados: Heliosol®, Nu-film® y Spodnam®.

#### Sumario de la invención

La invención es, por lo tanto, una composición que comprende un compuesto de ácido tetrámico de la fórmula (I)



en donde X es metilo o metoxi, Y y Z, independientemente uno de otro, son metilo, etilo, metoxi, cloro o bromo; m y n, independientemente uno de otro, son 0, 1, 2 o 3 y m + n es 0, 1, 2 o 3; G es hidrógeno, metoxicarbonilo o propeniloxicarbonilo o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ ; R es metilo y A es hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, tetrahidrofuran-2-ilo o tetrahidrofuran-3-ilo;

o una sal agroquímicamente aceptable o un N-óxido de fórmula (I);

y un adyuvante polimérico seleccionado de uno o más de

- derivados poliméricos de alcohol terpénico,
- derivados poliméricos de pinoleno, y
- polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno.

Los adyuvantes poliméricos preferidos son:

Heliosol® = derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

La invención cubre también un paquete combinado que comprende una combinación de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un adyuvante seleccionado de uno o más adyuvantes poliméricos, en donde un primer recipiente contiene el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un segundo recipiente contiene el/los adyuvante(s) polimérico(s).

Los adyuvantes poliméricos preferidos son:

Heliosol® = derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

Además, la invención cubre el uso de un adyuvante polimérico como un adyuvante de mezcla de tanque para una composición plaguicida que comprende un compuesto de ácido tetrámico de la fórmula (I).

Los adyuvantes poliméricos preferidos son:

Heliosol® = derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

Además, la invención cubre un método para aumentar la eficacia y reducir la fitotoxicidad de compuestos de ácido tetrámico activos como plaguicidas de acuerdo con la fórmula (I), añadiendo un adyuvante seleccionado de uno o más adyuvantes poliméricos a los compuestos de ácido tetrámico antes de aplicar los compuestos plaguicidamente activos a los cultivos.

Los adyuvantes poliméricos preferidos son:

Heliosol® = derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

5 La invención también cubre un método de combatir y controlar plagas, que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga una composición de acuerdo con la invención.

Adicionalmente, la invención cubre un método para combatir y controlar plagas, que comprende las siguientes etapas:

- 10 a) obtener un adyuvante polimérico y obtener un compuesto de ácido tetrámico formulado de acuerdo con la fórmula (I);
- 15 b) mezclar el compuesto de ácido tetrámico formulado de acuerdo con la fórmula (I) con el adyuvante polimérico para preparar una composición plaguicida para aplicación sobre un cultivo;
- c) aplicar la composición resultante a una plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga;

20 en donde preferiblemente el compuesto de ácido tetrámico en la etapa a se formula como un concentrado en suspensión, concentrado en emulsión, polvo humectable, dispersión oleosa, emulsión en agua, líquido soluble, gránulo dispersable en agua, gránulo soluble o polvo soluble.

25 En todas las realizaciones de la invención, el compuesto de ácido tetrámico de Fórmula (I) se puede formular como un concentrado en suspensión, concentrado en emulsión, polvo humectable, dispersión oleosa, emulsión en agua, líquido soluble, gránulo dispersable en agua, gránulo soluble o polvo soluble.

En todas las realizaciones de la invención, los adyuvantes poliméricos preferidos son:

30 Heliosol®= derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

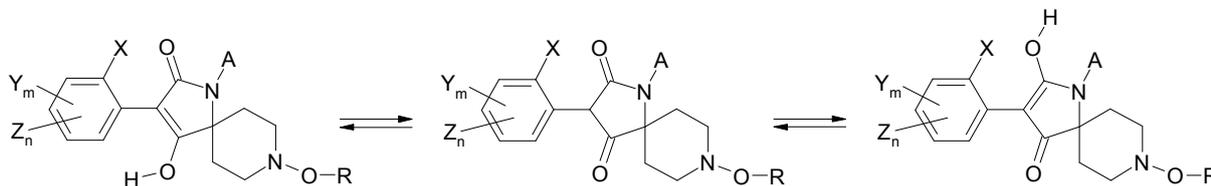
Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

35 Descripción Detallada de la Invención

Compuestos de fórmula (I)

40 Se prefiere que G sea hidrógeno, un metal, preferiblemente un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, o un grupo sulfonio o amonio, con especial preferencia por el hidrógeno.

45 Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas tautoméricas.



50 Esta invención abarca todos los isómeros y tautómeros, y mezclas de los mismos en todas las proporciones. Además, cuando los sustituyentes contienen dobles enlaces, pueden existir isómeros *cis* y *trans*. Estos isómeros, también, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula (I).

55 La invención se refiere también a las sales agrícolamente aceptables que los compuestos de fórmula (I) son capaces de formar con bases de metales de transición, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciarias.

Entre los formadores de sales de metales de transición, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, cabe destacar especialmente los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

60

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoniaco, así como alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>aminas primarias, secundarias y terciarias, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>aminas y alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alquil-aminas, por ejemplo, metilamina, etilamina, *n*-propilamina, *i*-propilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, *i*-amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*i*-propilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-*i*-amilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, *i*-propanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-*i*-opropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-*i*-butilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo, anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, *i*-propilamina y di-*i*-propilamina.

Bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales, corresponden, por ejemplo, a la fórmula  $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ , en donde R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> son, cada uno independientemente de los demás, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Se pueden obtener otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Bases de sulfonio terciario preferidas, adecuadas para la formación de sales, corresponden, por ejemplo, a la fórmula  $[SR_eR_fR_g]OH$ , en donde R<sub>e</sub>, R<sub>f</sub> y R<sub>g</sub> son cada uno independientemente de los demás alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Se prefiere especialmente el hidróxido de trimetilsulfonio. Bases de sulfonio adecuadas se pueden obtener a partir de la reacción de tioéteres, en particular sulfuros de dialquilo, con haluros de alquilo, seguida de la conversión en una base adecuada, por ejemplo, un hidróxido, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Los compuestos de la invención se pueden sintetizar mediante diversos métodos como los que se describen detalladamente, por ejemplo, en los documentos WO09/049851, WO10/063670 y WO10/066780.

Debe entenderse que en aquellos compuestos de fórmula (I), en donde G es un metal, amonio o sulfonio tal como se menciona arriba y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente se deslocaliza en gran medida a través de la unidad O-C=C-C=O.

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sal.

En una realización particular, en el compuesto de fórmula (I), cuando m es 1, Y está en una posición *orto* y X e Y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *iso*-propilo y *n*-propilo.

En otra realización, Z es cloro o metilo.

En otra realización, X e Y están en una posición *orto* y son metilo, y preferiblemente Z está en la posición *para* y es cloro o metilo.

En una realización, A es preferiblemente hidrógeno.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R es metilo, X es metilo o metoxi, Y y Z, independientemente uno del otro, son metilo, etilo, metoxi, cloro, o bromo, m es 1, n es 1, G es hidrógeno, metoxicarbonilo o propeniloxycarbonilo o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , y A es hidrógeno, metilo, etilo, metoximetilo, tetrahidrofurán-2-ilo o tetrahidrofurán-3-ilo.

En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es hidrógeno, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es metilo, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es metilo, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es metilo, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es metilo, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es metilo, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es etoxi, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es metilo, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

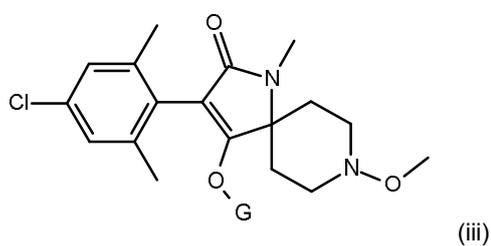
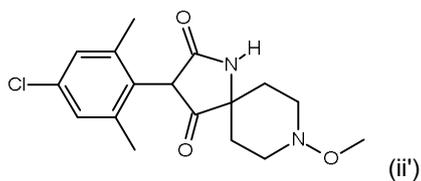
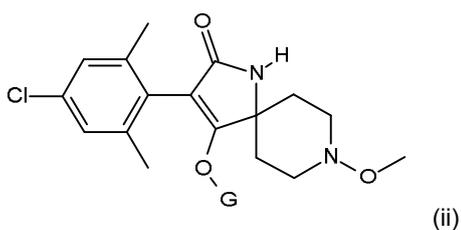
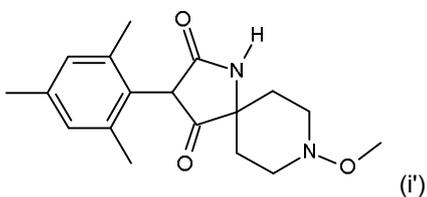
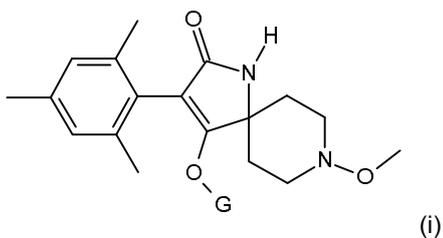
5 En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es hidrógeno, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es cloro, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

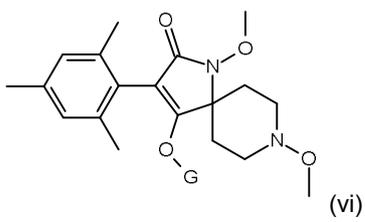
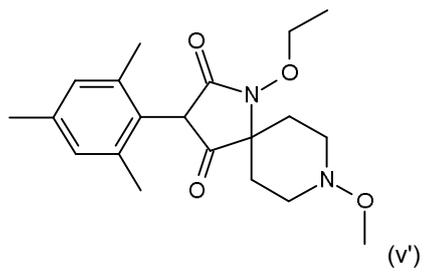
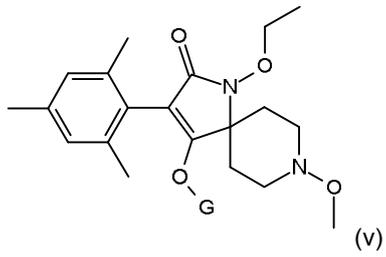
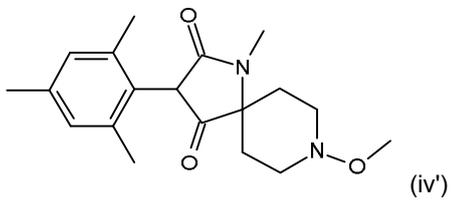
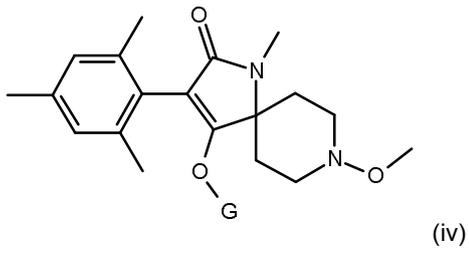
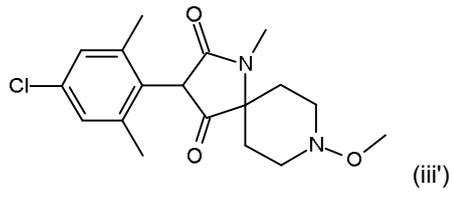
10 En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es metilo, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es cloro, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

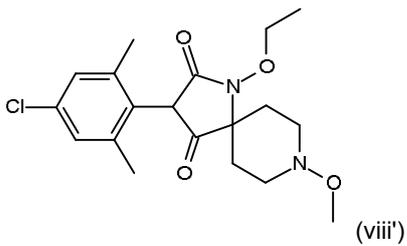
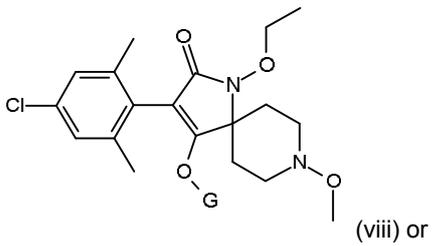
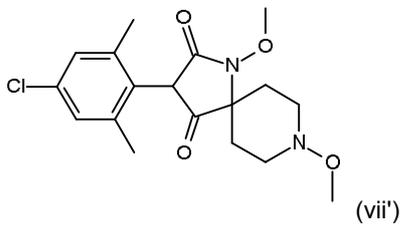
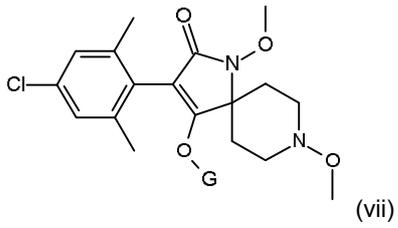
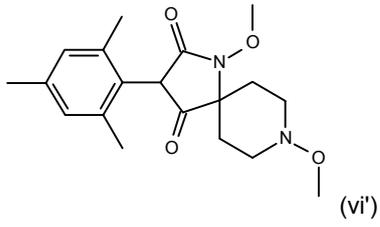
15 En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es metoxi, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es cloro, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

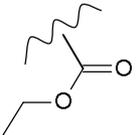
20 En un grupo más preferido de compuestos de la fórmula (I), A es etoxi, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es cloro, G es hidrógeno o  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) se seleccionan de:

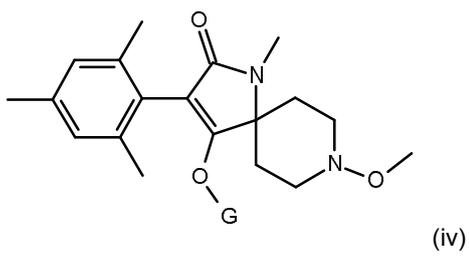
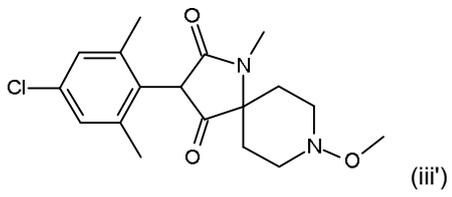
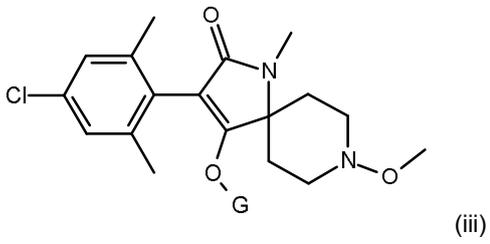
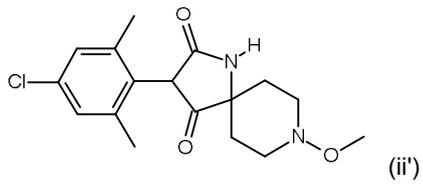
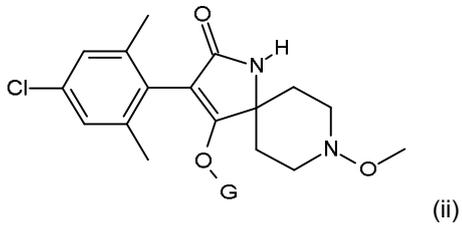
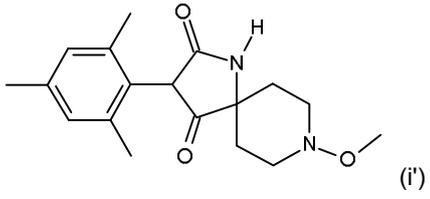
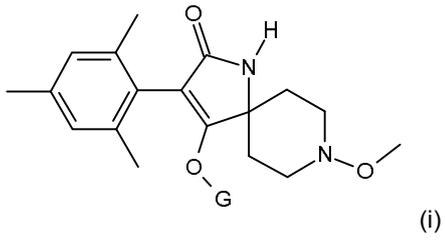


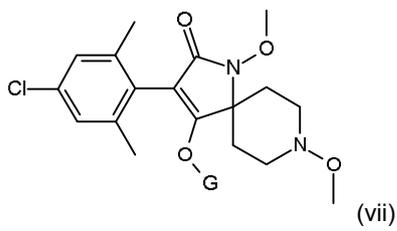
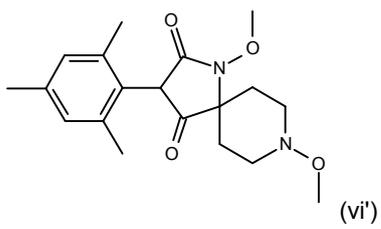
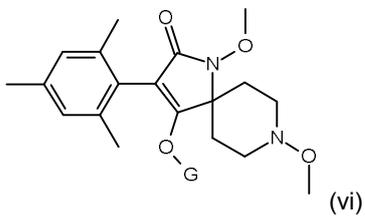
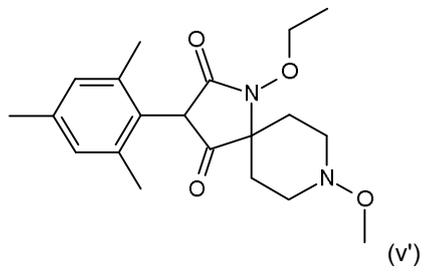
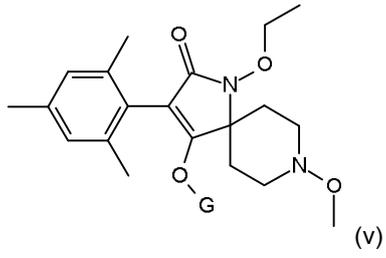
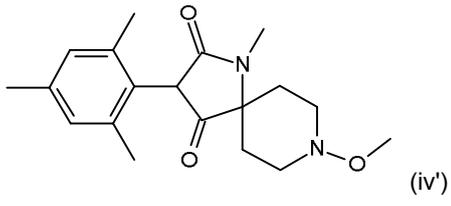


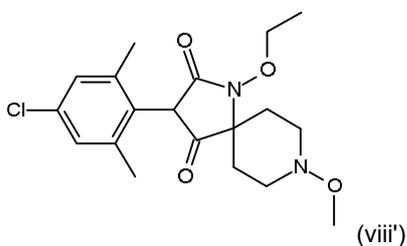
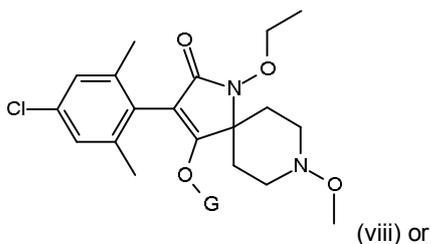
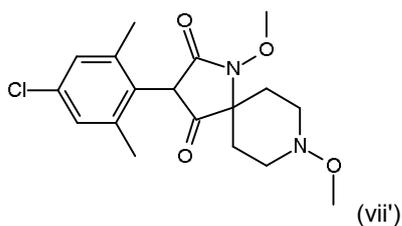


en donde G es  o H.

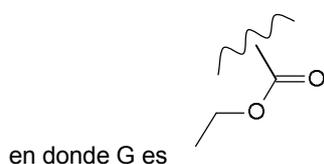
Más preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) se seleccionan de:







5



Los adyuvantes poliméricos

10

Los adyuvantes poliméricos son adyuvantes basados en compuestos poliméricos. Estos pueden ser polímeros naturales (p. ej., polímeros a base de terpeno) o polímeros sintéticos (p. ej., polímeros a base de ciclohexeno). Los adyuvantes poliméricos se seleccionan preferiblemente de uno de los siguientes:

15

derivados poliméricos de alcohol terpénico,

derivados poliméricos de pinoleno y

20

polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno, p. ej., homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

Ejemplos son:

25

Heliosol®= derivados poliméricos de alcohol terpénico, comercialmente disponibles de Omya AG

Spodnam®= derivados poliméricos de pinoleno, comercialmente disponibles de Taminco

30

Nu-Film®= homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno, comercialmente disponibles de Miller Chemical & Fertilizer Corp.

35

Por lo tanto, los adyuvantes poliméricos de acuerdo con la invención (en particular, correspondientes a la Fórmula II) pueden alcanzar, a concentraciones de uso de preferiblemente de 0,0001 a 10% en volumen, preferiblemente de 0,001 a 5% en volumen, y de manera particularmente preferida de 0,01 a 1% en volumen (correspondiente también a % en peso), eficacia mejorada, al tiempo que se reducen los riesgos de fitotoxicidad de los compuestos de acuerdo con la invención.

Los ingredientes activos formulados antes de mezclar en tanque

En estas "composiciones de premezcla", es decir, las composiciones antes de mezclar en tanque con el adyuvante de mezcla en tanque de acuerdo con la invención, el ingrediente activo se emplea en forma pura, un ingrediente activo sólido, por ejemplo, en un tamaño de partícula específico, o preferiblemente, junto con - al menos - uno de los agentes auxiliares utilizados convencionalmente en la técnica de la formulación, tales como extendedores, disolventes o compuestos tensioactivos (surfactantes). El compuesto de acuerdo con la fórmula (I) se puede utilizar como un concentrado en suspensión (SC), como un concentrado en emulsión (EC), emulsión en agua (EW), dispersión oleosa (OD), líquido soluble (SL) o como una formulación sólida destinada a la dispersión o dilución (gránulos dispersables en agua (WG), polvo humectable (WP), gránulos solubles en agua (SG), polvo soluble (SP)). En una realización, los compuestos se aplican como una dispersión, p. ej., una dispersión de formulaciones tales como un SC, WG o WP.

Ejemplos de disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferentemente las fracciones de C8 a C12 de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, dipropilenglicol-éter, etilenglicol o etilenglicol-monometil-éter o etilenglicol-monoetil-éter, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o alcohol diacetónico, disolventes fuertemente polares tales como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetilo o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales no epoxidados o epoxidados tales como aceites de colza, ricino, coco o soja y silicona no epoxidados o epoxidados.

Soportes sólidos que se utilizan, por ejemplo, para polvos espolvoreables y polvos dispersables son, por regla general, minerales naturales triturados tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir sílices altamente dispersos o polímeros absorbentes altamente dispersos. Soportes adsorbentes particulados adecuados para gránulos son tipos porosos tales como piedra pómez, arena de ladrillo, sepiolita o bentonita, y materiales de soporte no absorbentes adecuados son calcita o arena. Además, puede utilizarse un gran número de materiales granulados de naturaleza inorgánica u orgánica, en particular dolomita o residuos vegetales pulverizados. Otros posibles soportes son materiales hechos de hidratos de carbono tales como lactosa o almidón.

Los compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo del tipo de principio activo que se desee formular, surfactantes o mezclas de surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos que tienen buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los surfactantes que se mencionan a continuación deben considerarse solamente como ejemplos; en la bibliografía relevante se describe un gran número de surfactantes adicionales que se utilizan convencionalmente en la técnica de la formulación y que son adecuados de acuerdo con la invención.

Surfactantes no iónicos adecuados son, especialmente, derivados de poliglicoléter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o insaturados, o de alquilfenoles que pueden contener de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos de tipo glicoléter y de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical hidrocarbonado (ciclo)alifático, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el resto alquilo de los alquilfenoles. También son adecuados aductos solubles en agua de óxido de polietileno con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquilpolipropilenglicol que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en la cadena del alquilo y de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos de tipo etilenglicoléter y de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos de tipo propilenglicoléter. Normalmente, los compuestos mencionados anteriormente contienen de 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Ejemplos que se pueden mencionar son

nonilfenoxipolietoxietanol, aceite de ricino y poliglicoléter, aductos de polipropilenglicol/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u

octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán, tales como trioleato de polioxietilensorbitán.

Los surfactantes catiónicos son, especialmente, sales de amonio cuaternario que generalmente tienen al menos un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como sustituyentes y, como sustituyentes adicionales, radicales (no halogenados o halogenados) de alquilo inferior o hidroxialquilo o bencilo. Las sales se presentan preferentemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Ejemplos son cloruro de esteariltrimetilamonio y bromuro de bencilbis(2-cloroetil)etilamonio.

Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados son jabones solubles en agua o compuestos tensioactivos sintéticos solubles en agua. Ejemplos de jabones adecuados son las sales alcalinas, alcalinotérricas o amónicas (no sustituidas o sustituidas) de ácidos grasos que contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tales como las sales de sodio o potasio del ácido oleico o esteárico, o de mezclas de ácidos grasos naturales que pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de aceite de coco o de pino; también deben mencionarse los tauratos metílicos de ácidos grasos. Sin embargo, los surfactantes sintéticos se utilizan con más frecuencia, en particular sulfonatos grasos, sulfatos grasos, derivados de bencimidazol sulfonados o sulfonatos de alquilarilo. Por regla general, los

sulfonatos grasos y sulfatos grasos están presentes como sales alcalinas, alcalinotérreas o amónicas (sustituidas o no sustituidas) y generalmente tienen un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, también se debe sobreentender que alquilo incluye el resto alquilo de radicales acilo; ejemplos que pueden mencionarse son las sales de sodio o calcio del ácido lignosulfónico, del éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfatos de alcoholes grasos preparada a partir de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de los ésteres sulfúricos y ácidos sulfónicos de aductos de alcohol graso/óxido de etileno. Los derivados de bencimidazol sulfonados contienen preferentemente 2 grupos sulfonilo y un radical de ácido graso de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Ejemplos de alquilarilsulfonatos son las sales de sodio, calcio o trietanolamonio del ácido decilbencenosulfónico, del ácido dibutilnaftalenosulfónico, o de un condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído. También son posibles, además, fosfatos adecuados tales como sales del éster fosfórico de un aducto de p-nonilfenol/óxido de etileno (4-14), o fosfolípidos. Fosfatos adecuados adicionales son tris-ésteres de ácido fosfórico con alcoholes alifáticos o aromáticos y/o bis-ésteres de ácidos alquilsulfónicos con alcoholes alifáticos o aromáticos, que son un adyuvante de tipo oleoso de alto rendimiento. Estos tris-ésteres se han descrito, por ejemplo, en los documentos WO0147356, WO0056146, EP-A-0579052 o EP-A-1018299, o están comercialmente disponibles con su nombre químico. Tris-ésteres preferidos de ácido fosfórico para uso en las composiciones son fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de tris-n-octilo y fosfato de tris-butoxietilo, en donde el más preferido es el fosfato de tris-(2-etilhexilo). Bis-ésteres de los ácidos alquilsulfónicos adecuados son bis-(2-etilhexil)-(2-etilhexil) -fosfonato, bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato, fosfonato de dibutil-butilo y bis(2-etilhexil)-tripropileno-fosfonato, en que el bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato es particularmente preferido.

Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) se pueden formular adicionalmente para incluir un adyuvante incorporado que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de dichos aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite. La cantidad de adyuvante incorporado generalmente es de 0,01 a 50%, basado en la mezcla de pulverización. Por ejemplo, el adyuvante incorporado puede seleccionarse de aceites minerales o de un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza tales como ADIGOR® y MERO®, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc

Canada Inc.), ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, como el aceite de pescado o sebo de vaca. Adyuvantes incorporados preferidos son, p. ej., componentes activos esencialmente 80% en peso de ésteres alquílicos de aceites de pescado y 15% en peso de aceite de colza metilado, y también 5% en peso de emulsionantes habituales y modificadores del pH. Adyuvantes incorporados especialmente preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, siendo importantes, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Estos ésteres se conocen como laurato de metilo (CAS-111-82-0), palmitato de metilo (CAS-112-39-0) y oleato de metilo (CAS-112-62-9). Un derivado preferido de éster metílico de ácido graso es Emery® 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros adyuvantes incorporados también se conocen del Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª Edición, Southern Illinois University, 2000.

La aplicación y acción de los adyuvantes puede mejorarse aún más combinándolos con sustancias tensioactivas, tales como los surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. Se enumeran ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados en las páginas 7 y 8 del documento WO 97/34485. Las sustancias tensioactivas preferidas son surfactantes aniónicos del tipo dodecilsulfonato, especialmente sus sales de calcio, y también surfactantes no iónicos del tipo alcohol graso etoxilado. Se prefieren especialmente los alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados con un grado de etoxilación comprendido entre 5 y 40. Ejemplos de surfactantes comercialmente disponibles son los tipos Genapol (Clariant AG). La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total está comprendida generalmente entre un 1 y un 30% en peso. Ejemplos de aditivos oleosos constituidos por mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de estos con surfactantes son Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) y Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Además, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla de surfactantes puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) y Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de un 10 a un 80% en peso del peso total. Dichos aditivos oleosos, que pueden estar en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4 834 908. Un aditivo oleoso disponible en el mercado divulgado en el mismo se conoce por el nombre MERGE® (BASF Corporation). Un aditivo oleoso adicional que es preferido de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos oleosos arriba enumerados, para potenciar la actividad de las composiciones también es posible añadir formulaciones de alquilpirrolidonas (p. ej., Agrimax®) a la mezcla de pulverización. También se pueden utilizar formulaciones de látices sintéticos, tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (p. Ej., Bond®, Courier® o Emerald®). También se pueden mezclar soluciones que contienen ácido propiónico, por ejemplo, Eurogkem Pen-e-trate®, en la mezcla de pulverización como agentes potenciadores de la actividad.

Como regla general, las composiciones antes de la mezclado en tanque con el adyuvante de mezcla de tanque comprenden 0,1 a 99%, especialmente 0,1 a 95% de ingrediente activo, y de 5 a 99,9% de un tensioactivo (% en cada caso significa porcentaje en peso). A continuación se detallan los contenidos de los ingredientes activos, surfactante y, cuando corresponda, disolvente de formulaciones típicas de ingredientes activos.

Mientras que las composiciones concentradas de premezcla tienden a ser preferidas para los productos comerciales, el consumidor final utiliza como norma composiciones diluidas (que se preparan diluyendo los concentrados de SC con disolventes, tanto acuosos como no acuosos) que tienen concentraciones sustancialmente inferiores de ingrediente activo. Composiciones preferidas se componen, en particular, según se indica a continuación (% = porcentaje en peso):

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo:	5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%, más preferiblemente 10 a 40%
agua:	94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
surfactante:	1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo:	0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%, más preferiblemente 25 a 75%
surfactante:	0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
soporte sólido:	5 a 99%, preferiblemente 15 a 98%

Gránulos humectables

ingrediente activo:	0,5 a 30%, preferiblemente 3 a 25%, más preferiblemente 3 a 15%
soporte sólido:	99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	1 a 95%, preferiblemente 5 a 50%, más preferiblemente 5 a 20%
surfactante:	1 a 30%, preferentemente 10 a 20%
disolvente:	5 a 98%, preferiblemente 70 a 85%

Preferiblemente, la expresión "ingrediente activo" se refiere a uno de los compuestos de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I), en particular las fórmulas (i)-(v) y (i') a (v'). También se refiere a mezclas del compuesto de fórmula (I), en particular un compuesto seleccionado entre dichos (i) (v) y (i') a (v'), con otros insecticidas, fungicidas, herbicidas, protectores, adyuvantes y similares, cuyas mezclas se describen específicamente a continuación.

Las composiciones también pueden comprender agentes auxiliares sólidos o líquidos adicionales tales como estabilizantes, por ejemplo aceites vegetales no epoxidados o epoxidados (por ejemplo, aceite de coco epoxidado, aceite de colza o aceite de soja), antiespumantes, por ejemplo aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y/o agentes de pegajosidad; fertilizantes, en particular fertilizantes que contienen nitrógeno tales como nitratos de amonio y urea tal como se describe en el documento WO08/017388, que pueden potenciar la eficacia de los compuestos de la invención; u otros ingredientes activos para lograr efectos específicos, por ejemplo sales de amonio o fosfonio, en particular haluros, (hidrógeno)sulfatos, nitratos,

(hidrógeno)carbonatos, citratos, tartratos, formiatos y acetatos tal como se describe en los documentos WO07/068427 y WO07/068428, que también pueden potenciar la eficacia de los compuestos de la invención y que pueden utilizarse en combinación con potenciadores de la penetración tales como ácidos grasos alcoxlados; bactericidas, fungicidas, nematocidas, activadores de plantas, molusquicidas o herbicidas.

Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar las plagas del tipo arriba mencionado, tales como pulverización, atomización, aderezo, dispersión o vertido - que se han de seleccionar para adecuarse a los objetivos previstos de las circunstancias predominantes - y el uso de las composiciones para controlar plagas del tipo arriba mencionado también son objeto de la invención. Tasas típicas de concentración están entre 0,1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 0,1 y 500 ppm, de ingrediente activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular de 10 a 1000 g/ha, preferentemente de 10 a 600 g/ha.

Un método preferido de aplicación en el campo de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo posible seleccionar la frecuencia y la tasa de aplicación para que coincida con el peligro de infestación con la plaga en cuestión.

5

Con el fin de aplicar un compuesto de fórmula I como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula I habitualmente se formula en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula I, un diluyente o soporte inerte adecuado. La composición formulada se mezcla entonces en tanque con el adyuvante de mezcla en tanque de la invención, preferiblemente un adyuvante polimérico, más preferiblemente un adyuvante polimérico seleccionado de derivados poliméricos de alcohol terpénico (Heliosol®), derivados poliméricos de pinoleno (Spodnam®) y polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno, p. ej., homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil) - ciclohexeno (Nu-Film®), antes del tratamiento del cultivo.

10

15

Se prefiere que todas las composiciones (tanto formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, de 0,0001 a 95%, más preferiblemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula I. La composición se utiliza generalmente para el control de plagas de manera que se aplica un compuesto de fórmula I a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

20

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad insecticida, acaricida, nematocida o molusquicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, el adyuvante polimérico de mezcla en tanque de acuerdo con la invención y un vehículo o diluyente adecuado para ello.

25

En aún un aspecto adicional, la invención proporciona un método para combatir y controlar plagas en un lugar que comprende tratar las plagas o el lugar de las plagas con una cantidad insecticida, acaricida, nematocida o molusquicidamente eficaz de una composición que comprende un compuesto de fórmula I y uno o más adyuvantes de mezcla en tanque, preferiblemente poliméricos, más preferiblemente un adyuvante polimérico seleccionado de derivados de alcohol de terpeno poliméricos (Heliosol®), derivados poliméricos de pinoleno (Spodnam®) y polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno, p.ej., homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno (Nu-Film®).

30

Las composiciones se pueden elegir de un cierto número de tipos de formulación, que luego se dispersan o diluyen y se mezclan con el adyuvante polimérico de mezcla en tanque antes de la aplicación en el campo, p. ej., polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC) y concentrados en suspensión (SC). Preferiblemente, el compuesto de ácido tetrámico de fórmula (I) de acuerdo con la invención se formula como un concentrado en suspensión (SC).

35

40

Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula I con una o más sales inorgánicas hidrosolubles (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos hidrosolubles (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes, para mejorar su dispersabilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

45

Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula I con uno o más diluyentes o soportes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión, para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

50

Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula I en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicoléter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o evitar la cristalización en un tanque de pulverización).

55

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula I en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para emplear en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, por ejemplo, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de un ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) e hidrocarburos clorados. Un producto de tipo EC puede emulsionar espontáneamente al añadir agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización con un equipo adecuado. La preparación de un EW implica obtener un compuesto de

60

65

fórmula I como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionando el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, bajo alto cizallamiento, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presenten una solubilidad baja en agua.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I. Los SCs se pueden preparar moliendo con bolas o microesferas el compuesto sólido de fórmula I en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Como alternativa, se puede moler un compuesto de fórmula I en seco y añadirlo a agua, la cual contiene los agentes descritos previamente en esta memoria, para producir el producto final deseado.

Un concentrado en suspensión basado en aceites (OD) se puede preparar de forma similar suspendiendo partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I en un fluido orgánico (por ejemplo, al menos un aceite mineral o aceite vegetal). Los ODs pueden comprender, además, al menos un potenciador de la penetración (por ejemplo, un alcohol etoxilado o un compuesto relacionado), al menos un surfactante no iónico y/o al menos un surfactante aniónico, y opcionalmente al menos un aditivo del grupo de los emulsionantes, agentes inhibidores de espuma, conservantes, antioxidantes, tintes y/o materiales de relleno inertes. Un OD está diseñado y es adecuado para la dilución con agua antes del uso para producir una solución de pulverización con suficiente estabilidad para permitir la aplicación por pulverización a través del equipo apropiado.

Las composiciones de acuerdo con la invención se preparan de forma conocida per se, en ausencia de agentes auxiliares, por ejemplo, moliendo, tamizando y/o comprimiendo un ingrediente activo sólido y, en presencia de al menos un agente auxiliar, por ejemplo, mezclando íntimamente y/o moliendo el ingrediente activo con el agente auxiliar (agentes auxiliares). Estos procedimientos para la preparación de las composiciones y el uso de los compuestos I para la preparación de estas composiciones también son un objeto de la invención. Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I. Los SCs se pueden preparar moliendo con bolas o microesferas el compuesto sólido de fórmula I en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Como alternativa, se puede moler un compuesto de fórmula I en seco y añadirlo a agua, la cual contiene los agentes descritos previamente en esta memoria, para producir el producto final deseado.

Una composición de la presente invención puede incluir uno o más aditivos para mejorar el comportamiento de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en superficies, resistencia a la lluvia sobre superficies tratadas o absorción o movilidad de un compuesto de fórmula I). Estos aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFAs), aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo, determinados aceites minerales, aceites vegetales o aceites vegetales naturales (tales como el aceite de soja y de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden ayudar en o modificar la acción de un compuesto de fórmula I). Se puede conseguir un incremento del efecto de un compuesto de fórmula I, por ejemplo, añadiendo sales de amonio y/o de fosfonio, y/u opcionalmente al menos un potenciador de la penetración tal como alcoxilatos de alcoholes grasos (por ejemplo, éster metílico de aceite de ricino) o ésteres de aceites vegetales.

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser agentes tensioactivos (SFAs) de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

SFAs de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.

SFAs aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, butilnaftalensulfonato y mezclas de di-*isopropil*- y tri-*isopropil*-naftalensulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter alcohólicos (por ejemplo, laureth-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo, la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos de parafina u olefina.

SFAs de tipo anfótero adecuados incluyen betainas, propionatos y glicinatos.

SFAs de tipo no iónico adecuados incluyen productos de condensación de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas esponjosas (tales como bentonita o atapulgita).

Un compuesto de fórmula I puede aplicarse mediante cualquiera de los medios conocidos para la aplicación de compuestos plaguicidas. Por ejemplo, puede formularse como un SC, EC, WG, WP, SG, SP, SL, OD, EW diluido y mezclado con el adyuvante de mezcla de tanque polimérico y luego aplicarse a las plagas o al lugar de las plagas (tal como un hábitat de las plagas, o una planta en crecimiento susceptible de infestación por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluido el follaje, tallos, ramas o raíces, directamente o puede ser rociado, aplicado por inmersión, aplicado como un vapor o aplicado a través de la distribución o incorporación de una composición (tal como una composición empaquetada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un entorno acuoso.

Un compuesto de fórmula I también puede inyectarse en las plantas o pulverizarse sobre la vegetación utilizando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen.

Composiciones para uso como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, el concentrado se agrega al agua antes de su uso. Estos concentrados en la presente invención son un SC, EC, WG, WP, SG, SP, SL, OD, EW que a menudo requieren soportar el almacenamiento durante períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, ser capaces de añadirse al agua para formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitir su aplicación mediante un equipo de pulverización convencional. Estos preparados acuosos pueden contener diferentes cantidades de un compuesto de fórmula I (por ejemplo, de 0,0001 a 10% en peso), dependiendo del fin para el cual se vayan a utilizar.

#### Ingredientes activos adicionales

La composición o paquete de combinación de la invención puede comprender otro ingrediente que el compuesto de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) puede incluir, además, ingredientes activos adicionales. Otros ingredientes activos pueden incluir acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HE), insecticidas (IN), agentes para combatir caracoles y babosas (molusquicidas, MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST), viricidas (VI), reguladores del crecimiento (PG), agentes fortalecedores de plantas (PS), micronutrientes (MI) y macronutrientes (MA).

Plaguicidas preferidos son HB, FU, IN, PG, MI y particularmente HB, FU, IN.

Algunos ingredientes activos u organismos activos se enumeran, por ejemplo, en "The Pesticide Manual", 14ª edición, 2006, The British Crop Protection Council, o en "The Manual of Biocontrol Agents", 2004, The British Crop Protection Council.

La presente solicitud, sin embargo, no se limita a estos ingredientes activos enumerados en esta memoria, sino que también incluye ingredientes activos más modernos no citados aún en la monografía mencionada anteriormente. Todo lo siguiente se puede mezclar con los compuestos preferidos de la

invención de acuerdo con la fórmula (I), concretamente los compuestos (i) y (i') a (viii) y (viii').

El grupo de herbicidas incluye, a modo de ejemplo pero no limitados a éstas, productos con los siguientes ingredientes activos o mezclas de ingredientes activos: acetoclor, acifluorfen, aclonifen, acroleína, alaclor, ametrina, amitrol, asulam, atrazina, benazolin, bensulfuronmetilo, bentazon, benzofenap, bialafos, bifenox, bromacil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butaclor, butafenacil, clometoxifen, cloramben, ácido cloroacético, clorbromuron, clorimuron-etilo, clorotoluron, clomitrofen, clorotoluron, clortaldimetilo, clomazona, clodinafop, clopiralid, clomeprop, cianazina, 2,4-D, 2,4-DB, dimuron, dalapon, desmedifam, desmetrin, dicamba, diclobenil, dicloroprop, diclofop, difenzoquat, diflufenican, dimefuron, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, diquat, diuron, endotal, etametsulfuron-metilo, etofumesan, fenac, fenclorim, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, flamprop-metilo, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-p-butilo, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, fluoroglicofen, flumetsulam, flumeturon, flumioxazin, flupoxam, flupirsulfuron, flupropanato, fluridona, fluoroxipir, flurtamona, fomasafen, fosamina, glufosinato, glifosato y sus sales, (por ejemplo, sales de alquilamonio o de metales alcalinos), haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, yodosulfuron, ioxinil, isoproturon, isoxaben, isoxapirifop, lactofen, lenacil, linuron, MCPA, MCPB, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metazaclor, metabenzthiazuron, metalaclor, ácido metilarsénico, metolaclor, metobenzuron, metosulam, mesosulfuron,

metamitron, metsulfuron, naproanilida, naptalam, neburon, nicosulfuron, ácido nonanoico, norflurazon, orizalin, oxadiazon, oxifluorfen, paraquat, pendimetalin, fenmedifam, picloram, picolinafen, pretilaclor, prodiamine, prometon, prometrin, propaclor, propazina, propisoclor, propizamida, pirazolinato, pirazosulfuron-etilo, piributicarb, piridat, quinclorac, quizalofop-etilo, quizalofop-P, quinclorac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrin, ácido sulfámico, sulfonilurea, 2,3,6-TBA, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, ácido tricloroacético, triclopir, trietazina, tenilclor, tiazopir, tralcoxidim, trifuralin, tritosulfuron, y sales de los mismos y mezclas de los mismos.

En otra realización de la invención, los herbicidas son herbicidas ariloxifenoxipropiónicos que incluyen clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiaprop, fluziafop, fluziafop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafof, quizalofop, quizalofop-P, trifop y sales de los mismos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ingredientes activos de fungicidas activos que se combinan en productos de composición de protección de cultivos solos o en una mezcla con otros ingredientes activos son: azoxistrobina, benalaxil, benomil, bitertanol, bórax, bromocuanazol, sec-butilamina, captafol, captan, polisulfuro de calcio, carbendazima, quinometionato, clorotalonil, clozolinato, cobre y sus derivados, sulfato de cobre, ciprodinilo, ciproconazol, diclorofeno, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf, diniconazol, ditianon, epoxiconazol, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, fentin, fluazinam, fludioxonil, fluoroimida, fluquinconazol, flusulfamida, flutolanil, folpet, foseetil, furalaxil, guazatina, hexaclorobenceno, hexaconazol, sulfato de hidroxiquinolona, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprodiona, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, maneb, mfenoxam, mepanipirim, mepronil, cloruro de mercurio, metam, metalaxil, metconazol, metiram, nabam, bis(dimetilditiocarbamato de níquel), nuarimol, oxadixil, oxina-cobre, ácido oxolínico, penconazol, pencicurón, picoxistrobin, ftalida, polioxina B, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, pirifenox, piraclostrobina, piroquilon, quintozeno, espiroxamina, azufre, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tolcófos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazóxido, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, vinclozolina, zineb, ziram, sales de los mismos y mezclas de los mismos.

En otra realización de la invención, los fungicidas son estrobilurina y clases de fungicidas relacionados de compuestos químicos que incluyen azoxistrobina, enestrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, kresoxim-metilo, trifloxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobin, orisastrobina, famoxadona, fluoxastrobina, fenamidona, piribencarb, ciazofamida, amisulbrom y mezclas de los mismos; estos fungicidas y mezclas de los mismos se utilizan en cereales (trigo, cebada, centeno, triticale, arroz) para controlar las enfermedades de los cultivos.

Ejemplos de ingredientes activos (solos o en mezclas) de insecticidas son: abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, amitraz, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azociclina, bensultap, bifentrina, bromopropilato, buprofezina, butoxicarboxim, cartap, clorfenapir, clorfenona, clorfluazuron, clofentezina, coumafos, ciflutrina, beta-ciflutrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, teta-cipermetrina, ciromazina, DDT, deltametrina, diafentiuron, dicofol, dicrotofos, difentiuron, diflubenzuron, dimetoate, benzoato de emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etoxazol, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenoxicarb, fenpiroximato, fipronil, fluazuron, flucicloخور, flufenoxuron, tau-fluvalinato, formetanato, furatiocarb, halofenozida, gamma-HCH, hexaflumuron, hexitiazox, hidrametilnon, cianruo de hidrógeno, imidacloprid, lufenuron, metamidofos, methidation, metiocarb, metomil, metoxiclor, mevinfos, milbemectina, aceites minerales, monocrotofos, nicotina, nitenpiram, novaluron, ometoato, compuestos de organofósforo, oxamilo, oxidemeton-metilo, pentaclorofenol, ffosfamidon, pimetrozin, permetrina, profenofos, piridaben, aceite de colza, resmetrina, rotenona, spinosad, sulfuramida, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurona, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tiametoxam, tiociclam, tiodicarb, tralometrina, triclorfon, friflumuron, trimetacarb, vamidotona y sales de los mismos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ingredientes activos en productos del grupo de reguladores del crecimiento son: 6-bencilaminopurina, cloromequat, clorofonio, cimectacarb, clofencet, cloxifonac, cianamida, cicilanilida, daminozida, dikegulac, etefon, flumetralina, forclorfenuron, ácido giberílico, inabenfida, ácido indolilbutirónico, 2-(1-naftil)acetamida, mepiquat, paclobutrazol, ácido N-fenil-ftalaminico, tidiazuron, trinexapac-etiluniconzol, y sales de los mismos y mezclas de los mismos.

Los participantes en la mezcla del compuesto de fórmula I también pueden estar en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, p. ej., en The Pesticide Manual, 12ª Edición (BCPC), 2000.

Participantes en la mezcla adicionales para los compuestos de esta invención de acuerdo con la fórmula (I) se mencionan en las siguientes solicitudes: WO2009/049851, WO2010/066780, WO2010/063670 y se incorporan en esta memoria como referencia. Participantes en la mezcla particularmente preferidos se citan en los documentos PCT/EP2012/073890, PCT/EP2013/050790, PCT/EP2013/050792, PCT/EP2013/050793 y PCT/EP2013/050794 y también se incorporan en esta memoria como referencia.

Nutrientes vegetales y micronutrientes vegetales que se aplican en forma líquida en preparación líquida en formas muy diversas solos o en combinación con otros nutrientes o en combinación con composiciones de protección de cultivos son, por ejemplo, nitrógeno (en fertilizantes nitrogenados), fosfato, potasio, calcio, magnesio, manganeso, boro, cobre, hierro (en fertilizantes de hierro), selenio, cobalto, zinc, que también

pueden estar presentes, por ejemplo, como óxidos, sulfatos o carbonatos, y otros que se conocen bajo el nombre de micronutrientes.

5 Cuando se aplica a las plantas útiles, el compuesto de fórmula (I) se aplica generalmente a una tasa de 1 a 1000 g de i.a./ha y opcionalmente con 1 a 2000 g de i.a./ha, de un segundo ingrediente activo, dependiendo de la clase química de dicho segundo ingrediente activo. Preferiblemente, cuando se aplica a las plantas útiles, el compuesto de fórmula (I) se aplica generalmente a una tasa de 1 a 500 g de i.a./ha y opcionalmente de 1 a 1000 g de i.a./ha, de un segundo ingrediente activo, dependiendo de la clase química de dicho segundo ingrediente activo. Más  
10 preferiblemente, cuando se aplica a las plantas útiles, el compuesto de fórmula (I) se aplica generalmente a una tasa de 1 a 250 g de i.a./ha y opcionalmente de 1 a 500 g de i.a./ha, de un segundo ingrediente activo, dependiendo de la clase química de dicho segundo ingrediente activo.

### Usos

15 El paquete de combinación se refiere que comprende una combinación de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un adyuvante seleccionado de uno o más adyuvantes poliméricos, en donde un primer recipiente contiene el compuesto de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) y un segundo recipiente contiene el /los adyuvante(s). El compuesto de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) del primer recipiente y el adyuvante polimérico se mezclan juntos antes de la aplicación a los cultivos.

20 La composición se refiere al compuesto de ácido tetrámico formulado ya diluido mezclado con el adyuvante polimérico, listo para su aplicación en los cultivos.

25 La composición y el paquete de combinación de acuerdo con la invención se pueden utilizar en un cierto número de plantas para fijar como objetivo un número de plagas diferentes.

La presente invención también se refiere a un método para controlar insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga o a una planta susceptible al ataque de una plaga una combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico; semillas que comprenden una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico; y un método que comprende revestir una semilla con una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico.

35 Compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico se pueden proporcionar y/o utilizar en cantidades tales que sean capaces de un control de plagas eficaz sin provocar fitotoxicidad en las plantas. Por ejemplo, la presente invención incluye mezclas plaguicidas que comprenden un compuesto de fórmula (I) y uno o más adyuvantes poliméricos en cantidades relativas suficientes para aumentar la eficacia de fórmula (I) sola y la fitotoxicidad del compuesto; composiciones agrícolas que comprenden una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y adyuvante polimérico en cantidades relativas suficientes para aumentar la eficacia de fórmula (I) sola y la fitotoxicidad del compuesto; el uso de una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en cantidades efectivas para combatir plagas animales; un método de combatir plagas animales, que comprende poner en contacto las plagas animales, su hábito, caldo de cultivo, suministro de alimentos, planta, semilla, suelo, área, material o entorno en el cual las plagas animales están creciendo o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a proteger del ataque o infestación por animales con una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva; un método para proteger cultivos del ataque o la infestación por plagas de animales, que  
45 comprende poner en contacto un cultivo con una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva; un método para la protección de semillas de insectos del suelo y de las raíces y brotes de plántulas del suelo y de insectos foliares, que comprende poner en contacto las semillas antes de la siembra y/o después de la pre-germinación con una mezcla de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva; un método para controlar insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar a una  
50 plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga una combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva. Mezclas de A y B se aplicarán normalmente en una cantidad insecticida, acaricida, nematocida o molusquicidamente efectiva. En la aplicación, los compuestos de fórmula (I) y el adyuvante polimérico se pueden aplicar simultáneamente o por separado.

55 Las mezclas de la presente invención pueden usarse para controlar infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera,

Siphonaptera, Hymenoptera e Isoptera y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo, plagas de ácaros, nematodos y moluscos. Insectos, ácaros, nematodos y moluscos se denominan colectivamente en esta memoria como plagas. Las plagas que pueden controlarse mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen las plagas asociadas con la agricultura (término que incluye el crecimiento de cultivos para alimentación y productos de fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como fruto, grano y madera); las plagas asociadas con el daño de las estructuras hechas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y los animales; y también plagas molestas (como moscas).  
60 Las mezclas de la invención son particularmente eficaces contra insectos, ácaros y/o nematodos.  
65

De acuerdo con la invención, "plantas útiles" con las que se puede aplicar la mezcla de acuerdo con la invención, comprenden típicamente las siguientes especies de plantas: vides; cereales tales como trigo, cebada, centeno o avena; remolacha tal como remolacha azucarera o remolacha forrajera; frutos tales como frutos de pepita, frutos de hueso o frutos rojos, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas o moras, plantas leguminosas tales como habas, lentejas, guisantes o soja; plantas oleaginosas tales como colza, mostaza, amapola, aceitunas, girasoles, coco, plantas de aceite de ricino, granos de cacao o cacahuetes; plantas cucurbitáceas tales como calabacines, pepinos o melones; plantas de fibra tales como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras tales como espinacas, lechugas, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, cucurbitáceas o pimentón; lauráceas tales como aguacates, canela o alcanfor; maíz; tabaco; nueces; café; caña de azúcar; té; vides; lúpulo; durián; plátanos; plantas de caucho natural; césped o plantas ornamentales tales como flores, arbustos, árboles de hoja ancha o árboles de hoja perenne, por ejemplo, coníferas. Esta lista no representa limitación alguna.

La expresión "plantas útiles" debe entenderse que incluye también plantas útiles que se han vuelto tolerantes a herbicidas tales como bromoxinilo o clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ACCasa, inhibidores de ALS, por ejemplo primisulfuron, prosulfuron y trifloxisulfuron, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa)) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis) es colza Clearfield® (Canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Roundup Ready®, Herculex I® y LibertyLink®.

La expresión "plantas útiles" debe entenderse que incluye también plantas útiles que se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que son capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, a partir de bacterias productoras de toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

Toxinas que pueden expresarse mediante plantas transgénicas de este tipo incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis* tales como  $\delta$ -endotoxinas, p. ej., Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), p. ej., Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp. tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas tales como lectinas de guisantes, lectinas de cebada o lectinas de campanillas de invierno; aglutininas; inhibidores de proteasas tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina, inhibidores de papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP) tales como ricina, RIP de maíz, abrina, luffin, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides tales como 3-hidroxiesteroxidasa, ecdiesteroido-UDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de canales de iones tales como bloqueadores de canales de sodio o calcio, hormona esterasa juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbena sintasa, bibencil sintasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención, debe entenderse por  $\delta$ -endotoxinas, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb<sup>o</sup> o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo Vip1, Vip2, Vip3, o Vip3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen de manera recombinante mediante una nueva combinación de diferentes dominios de esas proteínas (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Un ejemplo de una toxina truncada es una Cry1Ab truncada, que se expresa en el maíz Bt11 de Syngenta Seed SAS tal como se describe más adelante. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina que se produce de forma natural. En dichos reemplazos de aminoácidos, preferiblemente se insertan en la toxina secuencias de reconocimiento de proteasas no presentes de forma natural tales como, por ejemplo, en el caso de Cry3A055, una secuencia de reconocimiento de catepsina-G se inserta en una toxina Cry3A (véase el documento WO 03/018810).

Ejemplos de tales toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073.

Los procedimientos para la preparación de tales plantas transgénicas son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones arriba mencionadas. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación son conocidos, por ejemplo, por los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas imparte a las plantas tolerancia a los insectos dañinos. Insectos de este tipo pueden aparecer en cualquier grupo taxonómico de insectos, pero se encuentran habitualmente, en especial, en los escarabajos (coleópteros), insectos de dos alas (dípteros) y mariposas (lepidópteros).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas y algunas de ellas están disponibles comercialmente. Ejemplos de plantas de este tipo son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab) ; YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9c); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Fa2 y la enzima fosfinotricina N-acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una toxina Cry2Ab); VipCOT® (variedad de algodón que expresa una toxina Vip3A y una toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de patata que expresa una toxina Cry3A); NatureGard® y Protecta®.

Ejemplos adicionales de cultivos transgénicos de este tipo son:

1. **Bt11 Maize** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina Cry1Ab truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

2. **Bt176 Maize** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

3. **MIR604 Maize** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha vuelto resistente a los insectos mediante la expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055, modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de catepsina-G-proteasa. La preparación de plantas de maíz transgénicas de este tipo se describe en el documento WO 03/018810.

4. **MON 863 Maize** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina Cry3Bb1 y tiene resistencia a determinados insectos coleópteros.

5. **IPC 531 Cotton** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **1507 Maize** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz modificado genéticamente para la expresión de la proteína Cry1F para lograr resistencia a determinados insectos lepidópteros y de la proteína PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

7. **NK603 × MON 810 Maize** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades híbridas de maíz cultivadas convencionalmente cruzando las variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de la cepa CP4 de *Agrobacterium sp.*, la cual confiere tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también expresa una toxina Cry1Ab obtenida a partir de *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, la cual proporciona tolerancia a ciertos lepidópteros, incluido el gusano barrenador del maíz europeo.

Los cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos también se describen en BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basilea, Suiza). Informe 2003, (<http://bats.ch>).

La expresión "plantas útiles" debe entenderse que incluye también plantas útiles que se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que son capaces de sintetizar sustancias antipatogénicas que tienen una acción selectiva, tales como las denominadas, por ejemplo, "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRPs, véase, p. ej., el documento EP-A-0 392 225). Ejemplos de tales sustancias antipatogénicas y plantas transgénicas capaces de sintetizar tales sustancias antipatogénicas son conocidas, por ejemplo, por los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los métodos de producir plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones arriba mencionadas.

Sustancias antipatógenas que pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio y calcio, por ejemplo, las toxinas víricas KP1, KP4 o KP6; estilbeno-sintasas; bibencil-sintasas; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas

relacionadas con la patogénesis" (PRP; véase, p. ej., el documento EP-A-0 392 225); sustancias antipatógenas producidas por microorganismos, por ejemplo, antibióticos peptídicos o antibióticos heterocíclicos (véase, p. ej., el documento WO 95/33818) o factores proteicos o polipeptídicos implicados en la defensa de la planta contra patógenos (los denominados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", tal como se describe en el documento WO 03/000906).

Plantas útiles de interés elevado en relación con la presente invención son cereales; habas de soja; maíz; algodón; arroz; semilla de aceite de colza; girasoles; caña de azúcar; frutos de pepita; frutos de hueso; frutos cítricos; cacahuètes, patatas; café; té; fresas; césped; vides y vegetales tales como tomates, cucurbitáceas y lechuga.

El término "lugar" de una planta útil, tal como se utiliza en esta memoria, pretende abarcar el lugar en donde crecen las plantas útiles, en donde se siembran los materiales de propagación de las plantas útiles o en donde se colocarán los materiales de propagación de las plantas útiles en el suelo. Un ejemplo para un lugar de este tipo es un campo en el que crecen las plantas de cultivo.

La expresión "material de propagación vegetal" se entiende que designa partes generativas de una planta, tales como semillas, que pueden utilizarse para la multiplicación de esta última, y material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Se pueden mencionar, por ejemplo, semillas (en sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se pueden mencionar plantas germinadas y plantas jóvenes que se han de trasplantar después de la germinación o después del brote del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferiblemente, se entiende que "material de propagación vegetal" designa semillas. Insecticidas que son de particular interés para tratar semillas incluyen tiametoxam, imidacloprid y clotianidina.

Un aspecto adicional de la presente invención es un método para proteger sustancias naturales de origen vegetal y/o animal, que se han tomado del ciclo de vida natural, y/o sus formas procesadas contra el ataque de plagas, que comprende aplicar a dichas sustancias naturales de origen vegetal y/o animal o sus formas procesadas una combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "sustancias naturales de origen vegetal, que se han tomado del ciclo de vida natural" designa plantas o partes de las mismas que se han cosechado del ciclo de vida natural y que están en la forma recién recolectada. Ejemplos de tales sustancias naturales de origen vegetal son tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutos o granos. De acuerdo con la presente invención, la expresión "forma procesada de una sustancia natural de origen vegetal" se entiende que designa una forma de sustancia natural que es el resultado de un proceso de modificación. Procesos de modificación de este tipo se pueden utilizar para transformar la sustancia natural de origen vegetal en una forma de almacenamiento más estable de una sustancia de este tipo (un producto de almacenamiento). Ejemplos de tales procesos de modificación son pre-secado, humectación, machacamiento, trituración, molienda, compresión o tostado. También cae dentro de la definición de una forma procesada de una sustancia natural de origen vegetal la madera, ya sea en forma de madera en bruto tal como madera de construcción, postes de electricidad y barreras, o en forma de artículos terminados tales como muebles u objetos hecho de madera.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "sustancias naturales de origen animal, que se han tomado del ciclo de vida natural y/o sus formas procesadas" se entiende que designa material de origen animal tal como piel, pellejos, cuero, pelajes, pelos. y similares.

Una realización preferida es un método para proteger sustancias naturales de origen vegetal, que se han tomado del ciclo de vida natural, y/o sus formas procesadas contra el ataque de plagas, que comprende aplicar a dichas sustancias naturales de origen vegetal y/o animal o sus formas procesadas una combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva para aumentar la eficacia y reducir la fitotoxicidad de compuestos de acuerdo con la fórmula (I).

Una realización preferida adicional es un método para proteger frutos, preferiblemente de pepita, frutos de hueso, frutos blandos y frutos cítricos, que se han tomado del ciclo de vida natural, y/o sus formas procesadas, que comprende aplicar a dichos frutos y/o sus formas procesadas una combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva.

La composición y los paquetes de combinación de acuerdo con la presente invención son, además, particularmente eficaces contra las siguientes plagas: *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsidos), *Dysdercus* spp. (cápsidos), *Nilaparvata lugens* (saltador de plantas), *Nephotettix incticeps* (saltahojas), *Nezara* spp. (chinchas hediondas), *Euschistus* spp. (chinchas hediondas), *Leptocorisa* spp. (chinchas hediondas), *Frankliniella occidentalis* (arañuelas), *Thrips* spp. (arañuelas), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo del algodón), *Aonidiella* spp. (Insectos escama), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja de algodón), *Heliothis virescens* (oruga del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano del algodón), *Sylepta derogata* (rodillo de hoja de algodón), *Pieris brassicae* (mariposa

blanca), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis* spp. (Gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (ácaros rojos europeos), *Panonychus citri* (ácaros rojos de cítricos), *Tetranychus urticae* (ácaro araña con dos manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (ácaro araña carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del moho de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro ancho), *Brevipalpus* spp. (ácaro plano), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americana), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (minador de hojas), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscardones), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), las Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), las Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y las Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga colorada), *Monomorium pharaonis* (hormiga del faraón), *Damalinea* spp. y *Linognathus* spp. (piojos picadores y chupadores), *Meloidogyne* spp. (nematodos de la raíz), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nematodos del quiste), *Pratylenchus* spp. (nematodos lesionados), *Rhodopholus* spp. (nematodos barrenadores del banano), *Tylenchulus* spp. (nematodos de cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano barbero), *Caenorhabditis elegans* (nematodos del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa), *Diaphorina* spp (psílidos), *Cacopsylla* spp (psílidos) y *Paratrioza* o *Bacteriocera* (psílidos).

En otra realización, la composición y los paquetes de combinación de acuerdo con la presente invención son también particularmente eficaces contra las siguientes plagas:

del orden Acarina, por ejemplo,

*Acalitus* spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus siro*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitrimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonemus latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Phytonemus* spp, *Polyphagotarsonemus* spp, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Steneotarsonemus* spp, *Tarsonemus* spp. and *Tetranychus* spp.;

del orden Anoplura, por ejemplo,

*Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp. and *Phylloxera* spp.;

del orden Coleoptera, por ejemplo,

*Agriotes* spp., *Amphimallon majale*, *Anomala orientalis*, *Anthonomus* spp., *Aphodius* spp, *Astylus atromaculatus*, *Ataenius* spp, *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cerotoma* spp, *Conoderus* spp, *Cosmopolites* spp., *Cotinis nitida*, *Curculio* spp., *Cyclocephala* spp, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Diloboderus abderus*, *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Heteronychus arator*, *Hypothenemus hampei*, *Lagria vilosa*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Liogenys* spp, *Maecolaspis* spp, *Maladera castanea*, *Megascelis* spp, *Melighetes aeneus*, *Melolontha* spp., *Myochrous armatus*, *Orycaephilus* spp., *Otiorynchus* spp., *Phyllophaga* spp, *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhyssomatus aubtilis*, *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Somaticus* spp, *Sphenophorus* spp, *Sternechus subsignatus*, *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. and *Trogoderma* spp.;

del orden Diptera, por ejemplo,

*Aedes* spp., *Anopheles* spp, *Antherigona soccata*, *Bactrocea oleae*, *Bibio hortulanus*, *Bradysia* spp, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Delia* spp, *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Geomyza tripunctata*, *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis* spp, *Rivelia quadrifasciata*, *Scatella* spp, *Sciara* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. and *Tipula* spp.;

del orden Hemiptera, por ejemplo,

*Acanthocoris scabrator*, *Acrosternum* spp, *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathycoelia thalassina*, *Blissus* spp, *Cimex* spp., *Clavigralla tomentosicollis*, *Creontiades* spp, *Distantiella theobroma*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus* spp., *Edessa* spp, *Euchistus* spp., *Eurydema pulchrum*, *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Horcias nobillellus*, *Leptocoris* spp., *Lygus* spp, *Margarodes* spp, *Murgantia histrionic*, *Neomegalotomus* spp, *Nesidiocoris tenuis*, *Nezara* spp., *Nysius simulans*, *Oebalus insularis*, *Piesma* spp., *Piezodorus* spp, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophara* spp. , *Thyanta* spp , *Triatoma* spp., *Vatiga illudens*;

*Acyrtosium pisum*, *Adalges* spp, *Agalliana ensigera*, *Agonosцена targionii*, *Aleurodicus* spp, *Aleurocanthus* spp, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Amarasca biguttula*, *Amritodus atkinsoni*,

5 Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Aulacorthum solani, Bactericera cockerelli, Bemisia spp, Brachycaudus spp, Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp, Cavariella aegopodii Scop., Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Cicadella spp, Cofana spectra, Cryptomyzus spp, Cicadulina spp, Coccus hesperidum, Dalbulus maidis, Dialeurodes spp, Diaphorina citri, Diuraphis noxia, Dysaphis spp, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytrae , Unaspis citri, 15 Zyginia flammigera, Zyginidia scutellaris, ;

del orden Hymenoptera, por ejemplo,

20 Acromyrmex, Arge spp, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp, Slenopsis invicta, Solenopsis spp. and Vespa spp.;

del orden Isoptera, por ejemplo,

25 Coptotermes spp, Cornitermes cumulans, Incisitermes spp, Macrotermes spp, Mastotermes spp, Microtermes spp, Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate

del orden Lepidoptera, por ejemplo,

30 Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatilis, Archips spp., Argyresthia spp, Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp, Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp, Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculifera, Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliolithis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp, Noctua spp, Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaiperna nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp, Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni , Tuta absoluta, and Yponomeuta spp.;

45 del orden Mallophaga, por ejemplo,

Damalinea spp. and Trichodectes spp.;

50 del orden Orthoptera, por ejemplo,

Blatta spp., Blattella spp., Grylotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp. , Scapteriscus spp, and Schistocerca spp.;

55 del orden Psocoptera, por ejemplo,

Liposcelis spp.;

del orden Siphonaptera, por ejemplo,

60 Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. and Xenopsylla cheopis;

del orden Thysanoptera, por ejemplo,

65 Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliethrips spp, Hercinothrips spp., Parthenothrips spp, Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp.;

del orden Thysanura, por ejemplo,

Lepisma saccharina.

5 Los ingredientes activos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para controlar, es decir, contener o destruir plagas del tipo arriba mencionado que se manifiestan particularmente en plantas, especialmente en plantas útiles y ornamentales en agricultura, en horticultura y en bosques, o en órganos, tales como frutos, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces de dichas plantas y, en algunos casos, incluso los órganos de las plantas que se forman posteriormente se mantienen protegidos contra estas plagas.

15 Las mezclas de la invención pueden utilizarse para el control de plagas en diversas plantas, incluyendo soja, alfalfa, brassicas (p. ej., brócoli, repollo, coliflor) o cultivos oleaginosos, tales como colza, mostaza, canola, amapolas, aceitunas, girasoles, coco, ricino, cacao o nueces molidas, o patatas (incluidas las batatas), almendras, verduras de fruto (p. ej., tomates, pimiento, chile, berenjena, etc.), verduras de hoja (lechuga, espinaca), vegetales de bulbo (p. ej., cebolla, puerro, etc.), uvas, frutos, por ejemplo, frutos de pepitas, frutos de hueso o fruto blando (p.ej., manzanas, peras, ciruelas, melocotones, nectarinas, almendras, cerezas, etc.) o bayas, por ejemplo, fresas, frambuesas o moras.

20 Otros cultivos objetivo adecuados son, en particular, cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha tal como remolacha azucarera o remolacha forrajera; cultivos leguminosos tales como habas, lentejas, guisantes, cacahuete o soja; cucurbitáceas tales como calabazas, pepinos, calabacines o melones; plantas de fibra tales como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras tales como espinaca, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas o pimientos; Lauraceae tales como aguacate, Cinnamomum o alcanfor; y también tabaco, nueces (p. ej., nueces pecanas, nuez), café, caña de azúcar, té, pimienta, vides, frutas tropicales (p. ej., papaya, mango), lúpulo, la familia de los plátanos, plantas de látex y plantas ornamentales. Las mezclas de la invención también se pueden aplicar en césped, hierba y pastos.

30 Las mezclas de la invención se pueden utilizar en soja para controlar, por ejemplo, *Elasmopalpus lignosellus*, *Diloboderus abderus*, *Diabrotica speciosa*, *Sternechus subsignatus*, *Formicidae*, *Agrotis ypsilon*, *Julus ssp.*, *Anticarsia gemmatalis*, *Megascelis ssp.*, *Procornitermes ssp.*, *Gryllotalpidae*, *Nezara viridula*, *Piezodorus spp.*, *Acrosternum spp.*, *Neomegalotomus spp.*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Edessa spp.*, *Liogenys fuscus*, *Euchistus heros*, stalk borer, *Scaptocoris castanea*, *phyllophaga spp.*, *Pseudoplusia includens*, *Spodoptera spp.*, *Bemisia tabaci*, *Agriotes spp.* *Aphis sp.* (p. ej. *Aphis glycines*). Las mezclas de la invención se utilizan en soja para controlar *Diloboderus abderus*, *Diabrotica speciosa*, *Nezara viridula*, *Piezodorus spp.*, *Acrosternum spp.*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Euchistus heros*, *phyllophaga spp.*, *Agriotes sp.*, *Aphis sp.*

40 Las mezclas de la invención se pueden utilizar en maíz para controlar, por ejemplo, *Euchistus heros*, *Dichelops furcatus*, *Diloboderus abderus*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Spodoptera frugiperda*, *Nezara viridula*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Agrotis ypsilon*, *Diabrotica speciosa*, *Heteroptera*, *Procornitermes ssp.*, *Scaptocoris castanea*, *Formicidae*, *Julus ssp.*, *Dalbulus maidis*, *Diabrotica virgifera*, *Mocis latipes*, *Bemisia tabaci*, *heliopsis spp.*, *Tetranychus spp.*, *thrips spp.*, *phyllophaga spp.*, *scaptocoris spp.*, *Liogenys fuscus*, *Spodoptera spp.*, *Ostrinia spp.*, *Sesamia spp.*, *Agriotes spp.*, *Aphis sp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en maíz para controlar *Euchistus heros*, *Dichelops furcatus*, *Diloboderus abderus*, *Nezara viridula*, *Cerotoma trifurcata*, *Popillia japonica*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Tetranychus spp.*, *thrips spp.*, *phyllophaga spp.*, *scaptocoris spp.*, *Agriotes spp.*, *Aphis sp.*

50 Las mezclas de la invención se pueden utilizar en caña de azúcar para controlar, por ejemplo, *Sphenophorus spp.*, termitas, *Mahanarva spp.*. Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en caña de azúcar para controlar termitas, *Mahanarva spp.*

55 Las mezclas de la invención se pueden utilizar en alfalfa para controlar, por ejemplo, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Colias eurytheme*, *Collops spp.*, *Empoasca solana*, *Epitrix*, *Geocoris spp.*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Spissistilus spp.*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*. Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en alfalfa para controlar *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Empoasca solana*, *Epitrix*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Trichoplusia ni*.

60 Las mezclas de la invención se pueden usar en brassicas para controlar, por ejemplo, *Plutella xylostella*, *Pieris spp.*, *Mamestra spp.*, *Plusia spp.*, *Trichoplusia ni*, *Phyllotreta spp.*, *Spodoptera spp.*, *Empoasca solana*, *thrips spp.*, *Spodoptera spp.*, *Delia spp.* *Brevicoryne sp.*, *Macrosiphum sp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en brassicas para controlar *Plutella xylostella* *Pieris spp.*, *Plusia spp.*, *Trichoplusia ni*, *Phyllotreta spp.*, *thrips sp.*

65 Las mezclas de la invención se pueden utilizar en aceite de semilla de colza, p. ej. canola, para controlar, por ejemplo, *Meligethes spp.*, *Ceutorhynchus napi*, *Psylliodes spp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en patatas, incluyendo batatas, para controlar, por ejemplo *Empoasca spp.*, *Leptinotarsa spp.*, *Diabrotica speciosa*, *Phthorimaea spp.*, *Paratrioza spp.*, *Maladera matrida*, *Agriotes spp.*, *Bemisia sp*, *Myzus sp.*, *Macrosiphum sp.* *Aphis sp*, *Aulacorthum sp.* *Rhopalosiphum sp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en patatas, incluyendo batatas, para controlar *Empoasca spp.*,  
 5 *Leptinotarsa spp.*, *Diabrotica speciosa*, *Phthorimaea spp.*, *Paratrioza spp.*, *Agriotes spp.*, *Bemisia sp*, *Myzus sp.*, *Macrosiphum sp.* *Aphis sp*, *Aulacorthum sp.* *Rhopalosiphum sp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en algodón para controlar, por ejemplo, *Aphis gossypii*,  
 10 *Anthonomus grandis*, *Pectinophora spp.*, *heliothis spp.*, *Spodoptera spp.*, *Tetranychus spp.*, *Empoasca spp.*, *thrips spp.*, *Bemisia tabaci*, *Lygus spp.*, *phyllophaga spp.*, *Scaptocoris spp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en algodón para controlar *Aphis gossypii*, *Anthonomus grandis*, *Tetranychus spp.*, *Empoasca spp.*, *thrips spp.*, *Lygus spp.*, *phyllophaga spp.*, *Scaptocoris spp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en arroz para controlar, por ejemplo, *Nilaparvata lugens*,  
 15 *Leptocorisa spp.*, *Cnaphalocrosis spp.*, *Chilo spp.*, *Scirpophaga spp.*, *Lissorhoptrus spp.*, *Oebalus pugnax*. Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en arroz para controlar *Nilaparvata lugens*, *Leptocorisa spp.*, *Lissorhoptrus spp.*, *Oebalus pugnax*.

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en café para controlar, por ejemplo, *Brevipalpus sp*,  
 20 *Hypothenemus Hampei*, *Perileucoptera Coffeella*, *Tetranychus spp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en café para controlar *Hypothenemus Hampei*, *Perileucoptera Coffeella*, *Brevipalpus sp*, Las mezclas de la invención se pueden utilizar en cítricos para controlar, por ejemplo, *Panonychus citri*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Brevipalpus spp.*, *Diaphorina citri*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Unaspis spp.*, *Ceratitidis capitata*, *Phyllocnistis spp.*, *Brevipalpus sp.* *Aonidiella sp*, *Parlatoria sp*, *Ceroplastes sp*, *Planococcus sp*, *Pseudococcus sp.*,  
 25 *Tetranychus sp.* *Aphis sp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en cítricos para controlar *Panonychus citri*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Brevipalpus spp.*, *Diaphorina citri*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Phyllocnistis spp.*, *Brevipalpus sp.* *Aonidiella sp*, *Parlatoria sp*, *Ceroplastes sp*, *Planococcus sp*, *Pseudococcus sp.*, *Tetranychus sp.*, *Aphis sp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en almendras para controlar, por ejemplo, *Amyelois transitella*, *Tetranychus spp.*  
 30

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en verduras de fruto, incluyendo tomates, pimiento, chile, berenjena, pepino, calabacín, etc., para controlar *Myzus sp*, *Aphis sp*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*,  
 35 *Polyphagotarsonemus spp.*, *Aculops spp.*, *Empoasca spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.*, *Tuta absoluta*, *Liriomyza spp.*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes spp.*, *Paratrioza spp.*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella spp.*, *Anthonomus spp.*, *Phyllotreta spp.*, *Amrasca spp.*, *Epilachna spp.*, *Halyomorpha spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Leucinodes spp.*, *Neoleucinodes spp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en verduras de fruto, incluyendo tomates, pimiento, chile, berenjena, pepino, calabacín, etc., para controlar, por ejemplo, *Myzus sp*, *Aphis sp*, *thrips spp.*,  
 40 *Tetranychus spp.*, *Polyphagotarsonemus spp.*, *Aculops spp.*, *Empoasca spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.*, *Tuta absoluta*, *Liriomyza spp.*, *Paratrioza spp.*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella spp.*, *Amrasca spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Leucinodes spp.*, *Neoleucinodes spp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en té para controlar, por ejemplo, *Pseudaulacaspis spp.*,  
 45 *Empoasca spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Caloptilia theivora* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en té para controlar *Empoasca spp.*, *Scirtothrips spp.*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en vegetales de bulbo, incluyendo cebolla, puerro, etc., para controlar, por ejemplo, *thrips spp.*, *Spodoptera spp.*, *heliothis spp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en vegetales de bulbo, incluyendo cebolla, puerro, etc., para controlar *thrips spp.*  
 50

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en uvas para controlar, por ejemplo, *Empoasca spp.*,  
 55 *Lobesia spp.*, *Frankliniella spp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Rhipiphorothers Cruentatus*, *Eotetranychus Willamettei*, *Erythroneura Elegantula*, *Scaphoides spp.*, *Pseudococcus sp*, *Planococcus sp* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en uvas para controlar *Frankliniella spp.*, *thrips spp.*, *Tetranychus spp.*, *Rhipiphorothers Cruentatus*, *Scaphoides spp.*, *Pseudococcus sp*, *Planococcus sp*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en frutos de pepita, incluyendo manzanas, peras, etc., para controlar, por ejemplo, *Cacopsylla spp.*, *Psylla spp.*, *Panonychus ulmi*, *Cydia pomonella*, *Quadraspidiotus sp*,  
 60 *Lepidosaphes sp*, *Aphis sp*, *Dysaphis sp*, *Eriosoma sp.* Las mezclas de la invención se utilizan preferiblemente en frutos de pepita, incluyendo manzanas, peras, etc., para controlar *Cacopsylla spp.*, *Psylla spp.*, *Panonychus ulmi* *Quadraspidiotus sp*, *Lepidosaphes sp*, *Aphis sp*, *Dysaphis sp*, *Eriosoma sp*

Las mezclas de la invención se pueden utilizar en frutos de hueso para controlar, por ejemplo, *Grapholita molesta*, *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Frankliniella spp.*, *Tetranychus spp.*, *Myzus sp* Las mezclas de la invención se  
 65

utilizan preferiblemente en frutos de hueso para controlar *Scirtothrips spp.*, *thrips spp.*, *Frankliniella spp.*, *Tetranychus spp.*, *Myzus sp.*

5 La cantidad de una composición y paquete de combinación de la invención a aplicar dependerá de diversos factores tales como los compuestos empleados; el sujeto de tratamiento tal como, por ejemplo, plantas, suelo o semillas; el tipo de tratamiento tal como, por ejemplo, fumigación, espolvoreo o aderezo de semillas; el propósito del tratamiento tal como, por ejemplo, profiláctico o terapéutico; el tipo de plaga a controlar o el tiempo de aplicación.

10 La invención también proporciona mezclas adecuadas para la gestión de la resistencia. En particular, las mezclas de acuerdo con la invención son adecuadas para controlar insectos, por ejemplo de orden Hemiptera, tales como áfidos (p. ej., *Myzus spp.*), que son resistentes a insecticidas neonicotinoides. El método comprende aplicar a dichos insectos resistentes a neonicotinoides una mezcla de acuerdo con la invención.

15 Las mezclas de la invención son particularmente aplicables al control de insectos resistentes a neonicotinoides (y resistencia neonicotinoide en insectos) del orden Hemiptera, tal como: *Acyrtosiphum pisum*, *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis frangulae*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis nasturtii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraecola*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brevicoryne brassicae*, *Diuraphis noxia*, *Dysaphis devector*, *Dysaphis plantaginea*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus pruni*, *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Myzus cerasi* F., *Myzus nicotianae*, *Myzus persicae*, *Nasonovia ribisnigri*,  
20 *Pemphigus bursarius*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum insertum* Wa, *Rhopalosiphum maidis* Fitch, *Rhopalosiphum padi* L., *Schizaphis graminum* Rond., *Sitobion avenae*, *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricola*, *Phylloxera vitifoliae*, *Acyrtosiphon dirhodum*, *Acyrtosiphon solani*, *Aphis forbesi*, *Aphis grossulariae*, *Aphis idaei*, *Aphis illinoisensis*, *Aphis maidiradicis*, *Aphis ruborum*, *Aphis schneideri*, *Brachycaudus persicaecola*, *Cavariella aegopodii* Scop., *Cryptomyzus galeopsidis*, *Cryptomyzus ribis*, *Hyadaphis pseudobrassicae*, *Hyalopterus amygdali*, *Hyperomyzus pallidus*, *Macrosiphoniella sanborni*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus malisuctus*, *Myzus varians*, *Neotoxoptera sp.*,  
25 *Nippolachnus piri* Mats., *Oregma lanigera* Zehnter, *Rhopalosiphum fitchii* Sand., *Rhopalosiphum nymphaeae*, *Rhopalosiphum sacchari* Ze, *Sappaphis pircicola* Okam. + T, *Schizaphis pircicola*, *Toxoptera theobromae* Sch, and *Phylloxera coccinea*,

30 *Aleurodicus dispersus*, *Aleurocanthus spiniferus*, *Aleurocanthus woglumi*, *Aleurodicus cocois*, *Aleurodicus destructor*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus floccosus*, *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolli*, *Dialeurodes citri*, *Dialeurodes citrifolli*, *Parabemisia myricae*, *Trialeurodes packardi*, *Trialeurodes ricini*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trialeurodes variabilis*,

35 *Agonoscena targionii*, *Bactericera cockerelli*, *Cacopsylla pyri*, *Cacopsylla pyricola*, *Cacopsylla pyrisuga*, *Diaphorina citri*, *Glycaspis brimblecombei*, *Paratrioza cockerelli*, *Troza erytraea*,

40 *Amarasca biguttula biguttula*, *Amritodus atkinsoni*, *Cicadella viridis*, *Cicadulina mbila*, *Cofana spectra*, *Dalbulus maidis*, *Empoasca decedens*, *Empoasca biguttula*, *Empoasca fabae*, *Empoasca vitis*, *Empoasca papaya*, *Idioscopus clypealis*, *Jacobiasca lybica*, *Laodelphax striatellus*, *Myndus crudus*, *Nephotettix virescens*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella saccharicida*, *Perkinsiella vastatrix*, *Recilia dorsalis*, *Sogatella furcifera*, *Tarophagus Proserpina*, *Zygina flammigera*,

45 *Acanthocoris scabrator*, *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathycoelia thalassina*, *Blissus leucopterus*, *Clavigralla tomentosicollis*, *Edessa mediatubunda*, *Eurydema pulchrum*, *Eurydema rugosum*, *Eurygaster Maura*, *Euschistus servus*, *Euschistus tristigmus*, *Euschistus heros* *Helopeltis antonii*, *Horcias nobilellus*, *Leptocorisa acuta*, *Lygus lineolaris*, *Lygus hesperus*, *Murgantia histrionic*, *Nesidiocoris tenuis*, *Nezara viridula*, *Oebalus insularis*, *Scotinophara coarctata*,

50 Ejemplos específicos de Hemiptera resistentes a neonicotinoides incluyen *Bemisia tabaci*, *Myzus persicae*, *Nilaparvata lugens*, *Aphis gossypii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Bactericera cockerelli*.

Preferiblemente, los insectos resistentes a neonicotinoides son uno o más de, como ejemplo, *Acyrtosiphum pisum*, *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis frangulae*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis nasturtii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraecola*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brevicoryne brassicae*, *Diuraphis noxia*, *Dysaphis devector*, *Dysaphis plantaginea*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus pruni*, *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Myzus cerasi* F., *Myzus nicotianae*, *Myzus persicae*, *Nasonovia ribisnigri*, *Pemphigus bursarius*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum insertum* Wa, *Rhopalosiphum maidis* Fitch, *Rhopalosiphum padi* L., *Schizaphis graminum* Rond., *Sitobion avenae*, *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricola*, *Phylloxera vitifoliae*, *Bemisia tabaci*, *Myzus persicae*, *Nilaparvata lugens*, *Aphis gossypii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Bactericera cockerelli*.

Más preferiblemente, los insectos resistentes a neonicotinoides son uno o más de, como ejemplo, *Bemisia tabaci*, *Myzus persicae*, *Nilaparvata lugens*, *Aphis gossypii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Bactericera cockerelli*.

65

El método de la invención comprende aplicar a las plantas útiles, el lugar de las mismas o material de propagación, en mezcla o por separado, una cantidad total efectiva de un compuesto de fórmula (I) y uno o más adyuvantes poliméricos.

- 5 Las combinaciones de acuerdo con la invención tienen una acción sistémica y se pueden utilizar como plaguicidas para el tratamiento foliar y del suelo.

10 Con la composición y el paquete de combinación de acuerdo con la invención es posible inhibir o destruir las plagas que se producen en las plantas o en partes de las plantas (frutos, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) en diferentes plantas útiles, mientras que al mismo tiempo las partes de las plantas que crecen más tarde también están protegidas contra el ataque de plagas.

15 La composición y el paquete de combinación de la presente invención son de particular interés para controlar plagas en diversas plantas útiles o sus semillas, especialmente en cultivos de campo tales como patatas, tabaco y remolacha azucarera, y trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, algodón, soja, colza, cultivos de leguminosas, girasol, café, caña de azúcar, frutos y plantas ornamentales en horticultura y viticultura, en vegetales como pepinos, habas y cucurbitáceas.

20 La composición y el paquete de combinación de acuerdo con la invención se aplican tratando las plagas, las plantas útiles, el lugar de las mismas, el material de propagación de las mismas, las sustancias naturales de origen vegetal y/o animal, que se han extraído del ciclo de vida natural, y/o sus formas procesadas, o los materiales industriales amenazados por plagas, atacan con una composición y combinación de compuestos de fórmula (I) y adyuvante polimérico en una cantidad efectiva.

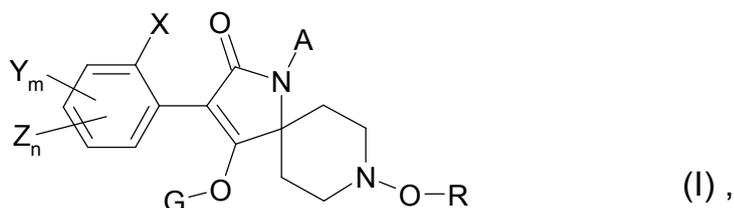
25 La composición o el paquete de combinación de acuerdo con la invención se puede aplicar antes o después de la infección o contaminación de las plantas útiles por las plagas, el material de propagación de las mismas, las sustancias naturales de origen vegetal y/o animal que se han extraído del ciclo de vida natural, y/o sus formas procesadas, o los materiales industriales.

30 La composición o el paquete de combinación de acuerdo con la invención puede utilizarse para controlar, es decir, contener o destruir plagas del tipo arriba mencionado que se manifiestan en plantas útiles en agricultura, en horticultura y en bosques, o en órganos de plantas útiles, tales como frutos, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces y, en algunos casos, incluso los órganos de las plantas que se forman posteriormente se mantienen protegidos contra estas plagas.

35 Las formulaciones de acuerdo con la invención y el procedimiento para su preparación se describen a modo de ejemplo a continuación.

#### 40 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se ejecutan con un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) de la invención



45 en donde A es metilo, m es 1, n es 1, X es metilo, Y está en la posición *orto* y es metilo, Z está en la posición *para* y es cloro, G es  $-(C=O)OCH_2CH_3$ , R es metilo. A este compuesto se le alude como Compuesto (C) a continuación.

#### 50 1. Sistema de Ensayo 'Eficacia del – control del áfido (*Myzus persicae*) en col china'

55 En este ensayo se evaluaron las eficacias del Compuesto (C) formulado como formulación SC en combinación con diferentes adyuvantes disponibles comercialmente. El ensayo se configuró como "ensayo translaminar", es decir, hojas maduras y expuestas horizontalmente de plantas de col china se pulverizaron en la parte superior a una tasa de 20 g de IA/ha. Inmediatamente después de la aplicación (2 h AA) se infestó una población mixta de *Myzus persicae* en el envés de las hojas aplicadas. Tres plantas por tratamiento se mantuvieron en condiciones de invernadero (22 °C, 14 h de régimen de luz, aprox. 60% de h.r.). La eficacia translaminar (mortalidad del áfido) se calculó con la ayuda de la fórmula 6 DAA de Abbott. Los resultados (media de 3 réplicas) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Eficacia translaminar de compuesto (C) con diferentes adyuvantes 6 DAA

Adyuvante de mezcla de tanque	mg ady / L	% Mortalidad., corr.	DESV. EST.
Comprobación		0.0	0.0
Sin adyuvante		36.7	32.1
EW400	200	97.8	1.5
Aplus 463®	500	99.0	0.5
Aplus 463®	1000	99.3	0.8
Actirob B®	500	98.8	0.8
Actirob B®	1000	98.7	0.6
Heliosol®	2000	99.5	0.5
Spodnam®	2000	98.5	0.5
Nu- Film®	500	98.0	1.3

EW400 = emulsión de éster metílico de aceite de semilla de colza (aceite vegetal esterificado). Esto se utiliza aquí como el patrón.

5 Aplus 463® = 60% de aceite de parafina, 40% de POE-oleato de sorbitol, POE-alcohol tridecílico (aceites minerales)

Actirob B® = 95,2% p/p de éster metílico de aceite de semilla de colza (aceite vegetal esterificado)

10 Heliosol®= derivados poliméricos de alcohol terpénico

Spodnam® = derivados poliméricos de pinoleno

Nu-film® = homopolímero de 1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexeno

15 En ausencia de un adyuvante, el control del áfido translaminar era deficiente, mientras que la adición de un adyuvante dio como resultado el control total del áfido con todos los adyuvantes. Por lo tanto, se puede observar que para el control de áfidos que se alimentan en el envés de las hojas, son necesarios adyuvantes para mejorar la eficacia translaminar del compuesto activo.

## 20 2. Sistema de Ensayo 'Repollo - seguridad de los cultivos (fitotoxicidad)'

La seguridad del cultivo del Compuesto (C) formulado como formulación SC en combinación con diferentes adyuvantes disponibles comercialmente se evaluó en plantas de col china. Este ensayo se realizó en paralelo al ensayo 1 y las plantas eran de idéntica calidad. Se rociaron plantas enteras con las soluciones de ensayo respectivas a una tasa de 200 g de IA/ha, que es diez veces mayor que la tasa de eficacia en el ensayo 1. También se evaluó la seguridad de los cultivos de los adyuvantes solos (sin ingrediente activo) para demostrar que estos no provocan intrínsecamente reacciones fitotóxicas en la planta. La tasa de adyuvante en la formulación en blanco (sin ingrediente activo) se ajustó a la tasa de IA respectiva. El follaje tratado se evaluó con 7 DAA y 14 DAA para detectar signos de fitotoxicidad. Durante este periodo, tres plantas por tratamiento se mantuvieron en condiciones de invernadero (25 °C, 14 h de régimen de luz, aprox. 60% de h.r.). La fitotoxicidad se evaluó como el área por hoja afectada: 0% significa que no se detectaron síntomas fitotóxicos y 50% significa que la mitad del área de la hoja demostró reacciones fitotóxicas tales como lesiones, etc.

Los resultados medios de la fitotoxicidad de los adyuvantes de mezcla de tanque solos se muestran en la Tabla 2.

35 *Tabla 2 Seguridad de los cultivos de adyuvantes de mezcla de tanque solo en col china 7 y 14 DAA*

Adyuvante de mezcla de tanque	mg ady / L	% Fito	
		7 DAA	14 DAA
Comprobación		0.0	0.0
EW400	200	0.0	0.0
Aplus 463	500	0.0	0.0
Aplus 463	1000	0.0	0.0
Actirob B	500	0.0	0.0
Actirob B	1000	0.0	0.0
Heliosol	2000	0.0	0.0
Spodnam	2000	0.0	0.0
Nu- Film	500	0.0	0.0

En la Tabla 2 se demuestra que los adyuvantes solos no provocan reacciones fitotóxicas en las plantas.

5 Los resultados medios de la fitotoxicidad de los diferentes adyuvantes de mezcla de tanque mezclados con Compuesto (C) se muestran en la Tabla 3.

*Tabla 3 Seguridad de cultivo de diferentes adyuvantes de mezcla de tanque con Compuesto (C)*

Adyuvante de mezcla tanque	mg ady / L	% Fito	
		7 DAA	14 DAA
Comprobación		0	0
Sin adyuvante		0.0	1.3
EW400	200	30.0	30.0
Atplus 463	1000	30.0	30.0
Actirob B	1000	31.7	33.3
Heliosol	2000	26.7	23.3
Spodnam	2000	11.7	15.0
Nu- Film	500	20.0	20.0

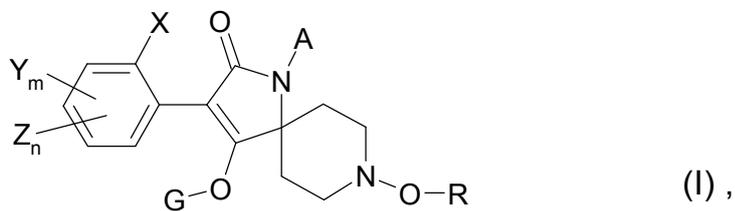
10 Sorprendentemente, en la alta tasa de 200 g de IA/ha todas las composiciones mostraron un nivel inaceptable de fitotoxicidad sobre estas plantas crecidas en invernadero, excepto las composiciones de la invención con los adyuvantes poliméricos Heliosol®, Spodnam® y Nu-film®. Esto es muy sorprendente, ya que como se muestra arriba en el ejemplo 1, la combinación de adyuvantes poliméricos y el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) no solo mostraron casi ninguna fitotoxicidad, sino que también proporcionaron simultáneamente una excelente eficacia

15 contra las plagas (Tabla 1). Se habría esperado, como se ha observado con los otros adyuvantes, que una eficacia incrementada se traduciría también en un riesgo incrementado de fitotoxicidad. El incremento en la seguridad de los cultivos de estas composiciones muy eficaces es realmente notable y no podría haber sido previsto por la persona experta en la técnica.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición plaguicida que comprende un compuesto de ácido tetrámico de la fórmula (I)



en donde

X es metilo o metoxi, Y y Z, independientemente uno de otro, son metilo, etilo, metoxi, cloro o bromo;

m y n son, independientemente uno del otro, 0, 1, 2 o 3 y m+n es 0, 1, 2 o 3;

G es hidrógeno, metoxicarbonilo o propeniloxicarbonilo o  $-(C=O)OCH_2CH_3$

R es metilo, y

A es hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, tetrahidrofuran-2-ilo o tetrahidrofuran-3-ilo;

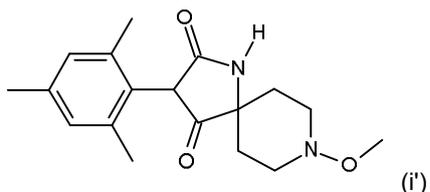
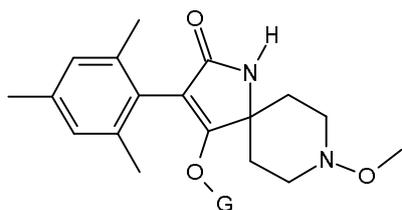
o una sal agroquímicamente aceptable o un N-óxido de fórmula (I);

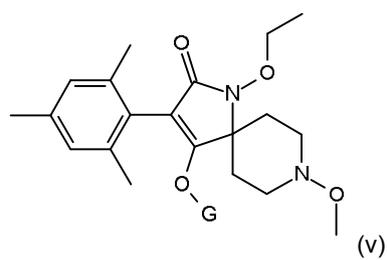
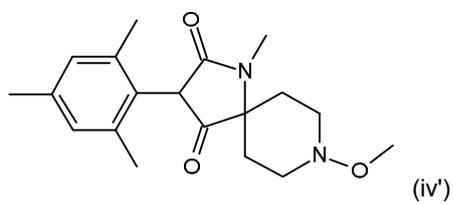
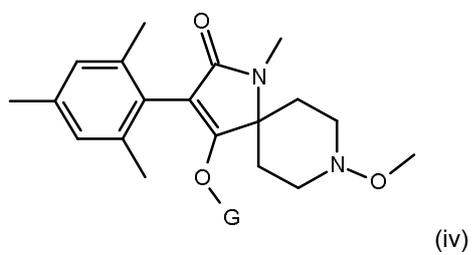
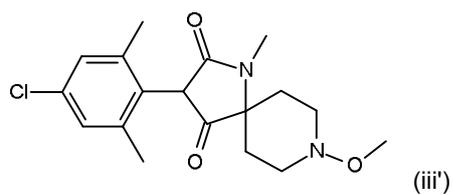
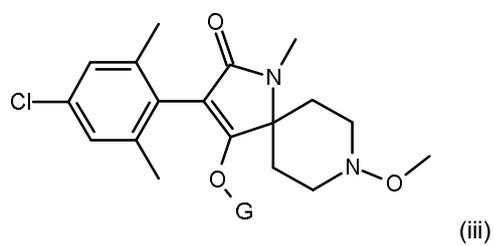
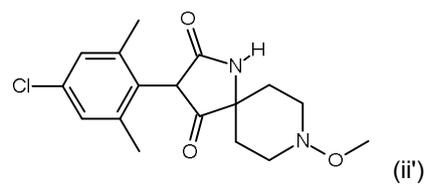
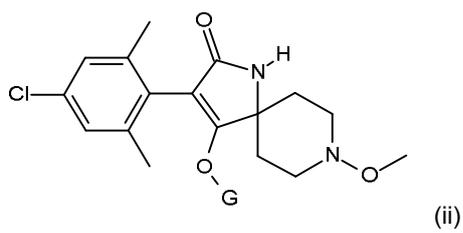
y un adyuvante polimérico seleccionado de uno o más de

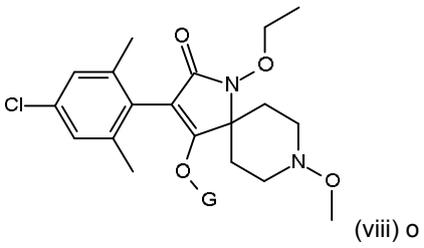
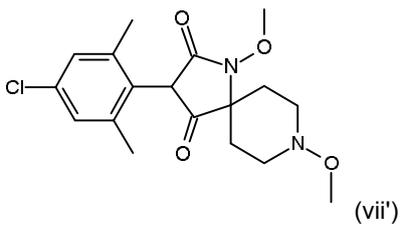
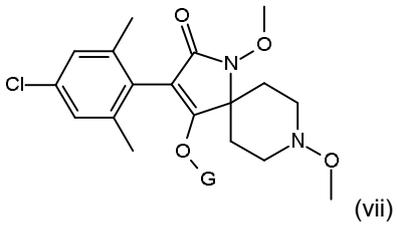
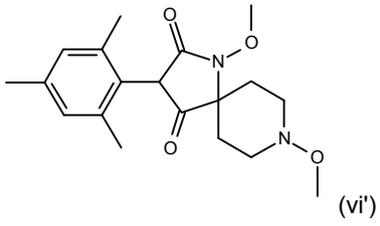
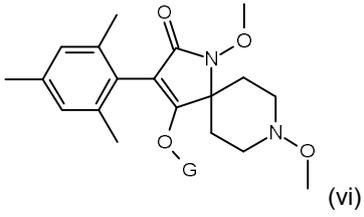
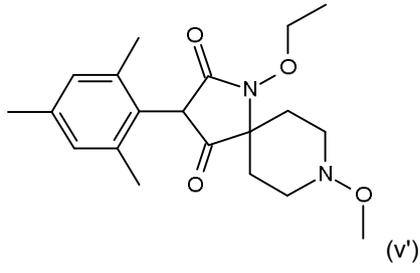
- derivados poliméricos de alcohol terpénico,
- derivados poliméricos de pinoleno, y
- polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno.

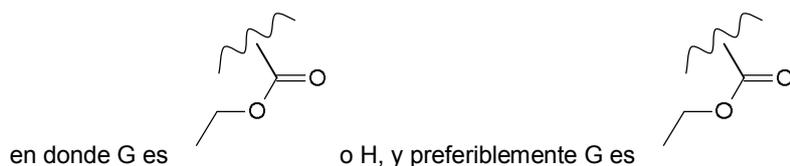
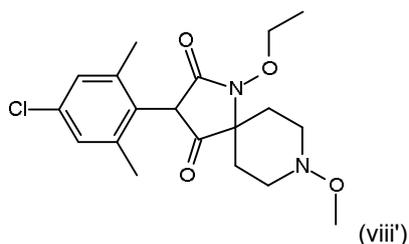
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula (I) se selecciona de compuestos en donde m es 1 y n es 1 e Y está en la posición *orto* y Z está en la posición *para*.

3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de fórmula (I) se selecciona de uno o más de









5 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) se formula como un concentrado en suspensión, concentrado en emulsión, polvo humectable, gránulo dispersable en agua, líquido soluble, emulsión en agua, dispersión oleosa, gránulo soluble o polvo soluble.

10 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el adyuvante polimérico se selecciona de derivados poliméricos de pinoleno.

15 6. Un paquete de combinación que comprende una combinación de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un adyuvante polimérico seleccionado de uno o más de

- derivados poliméricos de alcohol terpénico,
- derivados poliméricos de pinoleno y
- polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno

25 en donde un primer recipiente contiene el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un segundo recipiente que contiene dicho adyuvante.

7. El paquete de combinación de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el adyuvante se selecciona de derivados poliméricos de pinoleno.

30 8. Uso de uno o más de:

- derivados poliméricos de alcohol terpénico,
- derivados poliméricos de pinoleno y
- polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno

35 como un adyuvante de mezcla de tanque para una composición plaguicida que comprende un compuesto de ácido tetrámico de la fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 .

40 9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el adyuvante polimérico se selecciona de derivados poliméricos de pinoleno.

45 10. El uso de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde el adyuvante polimérico aumenta la eficacia del compuesto de ácido tetrámico de acuerdo con la fórmula (I) en comparación cuando dicho compuesto de ácido tetrámico se utiliza solo.

50 11. Un método no terapéutico de aumentar la eficacia y reducir la fitotoxicidad de compuestos de ácido tetrámico plaguicidamente activos de acuerdo con la fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en comparación cuando dicho compuesto de ácido tetrámico se utiliza solo, añadiendo un adyuvante seleccionado de:

- derivados poliméricos de alcohol terpénico,

- derivados poliméricos de pinoleno y
- polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno

5 a los compuestos de ácido tetrámico antes de aplicar a los cultivos los compuestos plaguicidamente activos.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el adyuvante polimérico se selecciona de derivados poliméricos de pinoleno.

10 13. Un método no terapéutico de combatir y controlar plagas, que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

15 14. Un método no terapéutico para combatir y controlar plagas, que comprende las siguientes etapas:

a) obtener un adyuvante polimérico seleccionado de

derivados poliméricos de alcohol terpénico,

20  derivados poliméricos de pinoleno y

polímeros que comprenden derivados de ciclohexeno

25 y obtener un compuesto de ácido tetrámico formulado de acuerdo con la fórmula (I) según se define en la reivindicación 4;

b) mezclar el compuesto de ácido tetrámico formulado de acuerdo con la fórmula (I) con el adyuvante polimérico para preparar una composición plaguicida para aplicación sobre un cultivo;

30 c) aplicar la composición resultante a una plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga,

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el adyuvante polimérico se selecciona de derivados poliméricos de pinoleno.

35