

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 980**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 47/02 (2006.01)
A01N 47/24 (2006.01)
A01N 53/00 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2015 PCT/EP2015/070039**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034618**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2015 E 15756666 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3188597**

54 Título: **Microemulsión acuosa de pesticida**

30 Prioridad:

02.09.2014 US 201462044464 P

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

18.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TARANTA, CLAUDE;
SCHLEHUBER, STEFFEN;
THOMPSON, SARAH;
MEIER, WOLFGANG;
SCHREIECK, JOCHEN;
MÜLLER, HELMUT y
QUEIROZ, PAULO CESAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 724 980 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

Microemulsión acuosa de pesticida

La presente invención se refiere a una formulación de microemulsión acuosa de pesticida que comprende al menos un compuesto pesticida orgánico que es escasamente soluble en agua.

5 Antecedentes de invención

A menudo se aplican compuestos pesticidas orgánicos en forma de una composición acuosa diluida con el fin de lograr una buena interacción con los organismos diana. Sin embargo, la mayoría de los compuestos pesticidas orgánicos sólo son escasamente solubles o incluso insolubles en agua. Por tanto, los formuladores a menudo se enfrentan con dificultades a la hora de formular compuestos pesticidas en formulaciones acuosas que pueden diluirse fácilmente con agua.

Los pesticidas orgánicos que tienen una solubilidad limitada en agua a menudo se formulan como polvos o gránulos humectables, como concentrados emulsionables (EC) o como concentrados en suspensión (SC) acuosa que pueden diluirse con agua para su uso en el campo.

Los concentrados en suspensión son formulaciones, en los que el componente activo está presente en forma de partículas sólidas finamente divididas que están suspendidas en medio dispersante acuoso utilizando compuestos de superficie activa (tensioactivos), tales como agentes humectantes, dispersantes y adyuvantes reológicos o de suspensión para estabilizar las partículas de componente activo en el medio dispersante. Sin embargo, a menudo se encuentra problemas con los SC como resultado de la sedimentación durante el almacenamiento prolongado o el almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de las partículas sedimentadas a la resuspensión y la formación de material cristalino tras el almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones son difíciles de manejar y la bioeficacia puede ser irregular, lo que es problemático en particular para los pesticidas actuales altamente activos tales como los pesticidas de fenilpirazol o los piretroides. Además, los SC se limitan a componentes activos que tienen un punto de fusión relativamente alto. La mayoría de los compuestos agroquímicos son escasamente solubles en agua y se “desactivan” parcialmente con agua cuando se formulan en un SC acuoso.

En los polvos o gránulos humectables, el compuesto pesticida está presente en forma de partículas. Cuando los polvos o gránulos humectables se diluyen en agua para su aplicación en el campo, las partículas del polvo o los gránulos tienen que disgregarse en agua para lograr una distribución uniforme del compuesto pesticida en la dilución acuosa. Desgraciadamente, la disgregación de las partículas a menudo se dificulta si la formulación sólida se ha almacenado durante un tiempo prolongado o en paquetes abiertos. La disgregación dificultada puede dar como resultado una bioeficacia irregular.

Los concentrados emulsionables son formulaciones líquidas no acuosas, donde el compuesto pesticida se disuelve en una mezcla de disolventes orgánicos no polares y emulsionantes. Tras la dilución de los concentrados emulsionables con agua, se forma una emulsión de aceite en agua. Desgraciadamente, los concentrados emulsionables tienden a ser inestables con el almacenamiento, ya que los tensioactivos y los disolventes pueden experimentar separación de fases. Como resultado, la emulsificación en agua puede dificultarse, lo que de nuevo puede dar como resultado bioeficacia irregular. Además de esto, las grandes cantidades de disolventes no polares pueden ser indeseables desde el punto de vista de la higiene, la seguridad medioambiental y la protección de la salud en el lugar de trabajo.

Las formulaciones acuosas multifásicas, en las que el compuesto pesticida se disuelve en una fase orgánica, tales como las microemulsiones, eluden principalmente algunas de las desventajas mencionadas anteriormente. Las microemulsiones son sistemas multifásicos que pueden comprender una fase dispersa y una fase continua o que pueden tener estructuras bicontinuas con canales intrincados de fases oleosas y acuosas. Debido al pequeño tamaño de partícula (tamaño de gotita) de la fase dispersa, o a los canales intrincados, las microemulsiones tienen un aspecto translúcido. A diferencia de las macroemulsiones, la distancia promedio de los límites de fase adyacentes, por ejemplo el tamaño de gotita de la fase o el diámetro de los canales ($Z = \text{diámetro promedio tal como se determina mediante dispersión de luz}$) es al menos 5 veces más pequeño que en las macroemulsiones y generalmente no supera 200 nm, mientras que el diámetro promedio de las gotitas en las macroemulsiones está en el rango de μm .

Las formulaciones de microemulsión, también denominadas formulaciones de ME, de compuestos pesticidas orgánicos son a base de agua y además de agua, contienen al menos un disolvente orgánico de solubilidad en agua limitada, en particular un disolvente hidrocarbonado y al menos un tensioactivo. Mediante el uso de formulaciones de ME se reducen riesgos tales como inflamabilidad y toxicidad, problemas medioambientales y costes, en comparación con las técnicas con concentrado emulsionable (EC), porque el agua reemplaza una parte significativa del disolvente orgánico. Debido al pequeño tamaño de los dominios de fase, las formulaciones de ME pueden diluirse con agua muy fácilmente y en ocasiones puede lograrse la formación espontánea de una distribución muy fina de los constituyentes orgánicos de las formulaciones en la fase acuosa. Sin embargo, es difícil lograr buena estabilidad en almacenamiento de las formulaciones de ME de algunos compuestos pesticidas con respecto a la homogeneidad de la formulación y puede producirse la cristalización del componente activo. Además, puede ser difícil lograr buena estabilidad en dilución y formación de una distribución nanodispersa de la fase orgánica y también lograr estabilidad del tamaño de gotita de

la dilución acuosa. Sin embargo, un tamaño de gotita estable tras la dilución, es decir mantener un tamaño de gotita pequeño, es importante para lograr actividades biológicas estables. Por tanto, es necesario mucho esfuerzo con el fin de desarrollar formulaciones de microemulsión a base de agua estables de compuestos pesticidas.

5 El documento WO 2009/019299 describe formulaciones de ME de compuestos insecticidas escasamente solubles en agua que, además de agua y el compuesto insecticida, contienen al menos un disolvente orgánico polar seleccionado de cetonas, ésteres, amidas y éteres, que tienen cada uno desde 6 hasta 8 átomos de carbono, al menos un alcohol que tiene de 6 a 8 átomos de carbono, un disolvente miscible en agua y uno o más tensioactivos.

10 El documento WO 2009/133166 describe formulaciones de ME de compuestos pesticidas que, además de agua y el pesticida, contienen al menos un disolvente orgánico que es completamente miscible con agua, al menos un disolvente orgánico que es parcialmente miscible con agua, en particular una amida de ácidos grasos y al menos un tensioactivo no iónico que habitualmente incluye al menos dos tensioactivos diferentes que tienen un grupo éter de polialquilenos C₂-C₄.

15 El documento WO 2010/040834 describe formulaciones de ME que, además del compuesto pesticida y agua, contienen al menos un disolvente orgánico miscible con una solubilidad en agua, al menos un codisolvente que es solo parcialmente miscible con agua, al menos un disolvente orgánico que es escasamente soluble o incluso insoluble en agua, al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico. Aunque este tipo de formulación es particularmente adecuada para formular determinados compuestos fungicidas, no es particularmente útil para formular insecticidas de fenilpirazol o piretroides. Se conocen formulaciones similares del documento WO 2010/040835 que contiene piraclostrobina como componente activo.

20 El documento WO 2007/028538 describe el uso de lactatos de alquilo, en particular lactato de 2-etilhexilo, como aditivo para mejorar la bioeficacia de los pesticidas. El documento WO 2007/028538 no describe formulaciones de ME.

25 Desgraciadamente, la estabilidad de las formulaciones de ME de la técnica anterior no siempre es satisfactoria y puede producirse la separación y cristalización del pesticida. Además, la estabilidad en dilución de las formulaciones de ME en ocasiones es insuficiente, es decir el componente pesticida escasamente soluble en agua tiende a segregar con o tras la dilución con agua, en particular, cuando la formulación está altamente cargada con el componente pesticida. Otro problema es que algunos disolventes o combinaciones de disolventes ejercen actividad repelente contra insectos, lo que produce problemas si la formulación se desea para formular compuestos insecticidas, en particular los que tienen una acción retardada. Un problema adicional es que determinados tipos de disolventes que proporcionan formulaciones de ME estables, pueden ser problemáticos en vista de los requisitos medioambientales y la higiene en el trabajo. Además, algunos de estos disolventes pueden producir irritación de la piel o los ojos.

Sumario de invención

Se encontró sorprendentemente que los problemas asociados con las formulaciones de compuestos pesticidas de la técnica anterior pueden superarse usando una mezcla de disolventes orgánicos que comprende:

- al menos un disolvente orgánico LM1 que se selecciona de lactatos de alquilo C₂-C₄;
- 35 - al menos un disolvente orgánico LM2 que se selecciona de lactatos de alquilo C₅-C₁₂;
- al menos un disolvente orgánico LM3 que se selecciona de N-(alquil C₄-C₁₂)-pirrolidonas.

40 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un uso de la mezcla de disolventes orgánicos que comprende al menos un disolvente orgánico LM1 tal como se define en el presente documento, al menos un disolvente orgánico LM2 tal como se define en el presente documento y al menos un disolvente orgánico LM3 tal como se define en el presente documento para preparar una formulación de microemulsión acuosa de un compuesto pesticida orgánico que tiene una solubilidad de como máximo 1 g/l en agua desionizada a 20°C y 1 bar.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a una formulación de microemulsión acuosa de pesticida, que comprende

- 45 a) al menos un compuesto pesticida orgánico P, que tiene una solubilidad de como máximo 1 g/l en agua desionizada a 20°C y 1 bar que está presente en la formulación en forma disuelta;
- b) al menos un disolvente orgánico LM1 que se selecciona de lactatos de alquilo C₁-C₄;
- c) al menos un disolvente orgánico LM2 que se selecciona de lactatos de alquilo C₅-C₁₂;
- d) al menos un disolvente orgánico LM3 que se selecciona de N-(alquil C₄-C₁₂)-pirrolidonas;
- 50 e) al menos un tensioactivo S seleccionado de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos y mezclas de los mismos; y

f) agua, que está presente preferiblemente en cantidades de al menos el 5% en peso, en particular al menos el 10% en peso, por ejemplo desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 10 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de la formulación.

5 Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de una mezcla de disolventes tal como se describe en el presente documento que comprende

- al menos un disolvente orgánico LM1 que se selecciona de lactatos de alquilo C₂-C₄;
- al menos un disolvente orgánico LM2 que se selecciona de lactatos de alquilo C₅-C₁₂;
- al menos un disolvente orgánico LM3 que se selecciona de N-(alquil C₄-C₁₂)-pirrolidonas;

10 para preparar una formulación de microemulsión acuosa de un compuesto pesticida orgánico que tiene una solubilidad de como máximo 1 g/l en agua desionizada a 20°C y 1 bar.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere al uso de una formulación tal como se describe en el presente documento para combatir plagas dañinas para las plantas, para la protección de plantas o la protección de semillas o para la protección de material no vivo contra el ataque o la infestación por plagas dañinas para las plantas.

15 Un quinto aspecto de la invención se refiere a un método para combatir plagas dañinas para las plantas, tales como insectos dañinos para las plantas, hongos dañinos para las plantas o vegetación dañina para las plantas, que comprende poner en contacto dichas plagas dañinas para las plantas, su hábitat, terreno de reproducción, suministro de alimento, planta, semilla, suelo, zona, material o entorno en que están creciendo o pueden crecer dichas plagas dañinas para las plantas, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que van a protegerse del ataque o la infestación por dichas plagas con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento.

20 Las formulaciones acuosas de pesticida de la presente invención son formulaciones ópticamente transparentes o translúcidas que son prácticamente homogéneas. Son estables tanto con respecto a la separación de fases como a la degradación química de los compuestos pesticidas, incluso tras el almacenamiento a temperatura elevada, tras el almacenamiento a temperatura baja o tras el almacenamiento a temperaturas cambiantes. Las formulaciones de la presente invención permanecen líquidas incluso a temperaturas bajas de -10°C y proporcionan buena estabilidad en almacenamiento a temperatura elevada, tanto con respecto a la estabilidad física como a la estabilidad química de los componentes. Además, los disolventes contenidos en ellas no pueden producir irritación de los ojos o la piel.

25 Las formulaciones de la presente invención pueden diluirse fácilmente con agua, formando de ese modo una emulsión azulada o incluso transparente, lo que indica que las gotitas/partículas dispersas en ella son de tamaño muy pequeño. El diámetro medio de partícula de las gotitas/partículas habitualmente no superará 1000 nm, en particular 500 nm. El pequeño tamaño de partícula se mantiene incluso tras el almacenamiento durante un periodo de tiempo prolongado, por ejemplo tras el almacenamiento durante 24 h a temperatura ambiente con un aumento en el tamaño de partícula generalmente de menos del 10%. El tamaño medio de partícula, tal como se hace referencia en el presente documento, son diámetros medios de partícula Z que pueden determinarse mediante dispersión dinámica de la luz. Un experto está familiarizado con estos métodos que se describen por ejemplo en H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Wässrige Polydispersionen), Wiley-VCH 1999, Capítulo 4.2.1, pág. 40ff, y la bibliografía citada en el mismo; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), pág. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991), pág. 704; y H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), pág. 6429.

Descripción detallada de invención

40 Un experto apreciará fácilmente que cualquier afirmación relativa a los aspectos primero y segundo de la invención se aplica asimismo a los aspectos tercero, cuarto y quinto de la presente invención.

Solubilidad en agua, tal como se hace referencia en el presente documento, se refiere a la solubilidad del compuesto puro en agua desionizada a 20°C, 1,016 bar y pH 6-7.

45 Aquí y en lo que sigue, el prefijo C_n-C_m indica el número de átomos de carbono que podría tener un radical o un compuesto. Por ejemplo C₁-C₄ indica un grupo de radicales o compuestos que tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

50 Por ejemplo, alquilo C_n-C_m indica un grupo de radicales alquilo, es decir radicales alifáticos saturados, que son lineales o ramificados y que tienen de n a m átomos de carbono. Los ejemplos incluyen alquilo C₁-C₄, es decir alquilo que tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo (= terc-butilo); o alquilo C₅-C₁₂ es decir alquilo que tiene 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono tales como n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, n-heptilo, 2-heptilo, 2-metilhexilo, n-octilo, 2-octilo, 2-metilheptilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, 2-nonilo, 2-metiloctilo, 1,3,5-trimetilhexilo, n-decilo, 2-decilo, 2-propilheptilo, undecilo, 1-metildecilo, 2-metildecilo, n-dodecilo, 2,4,6-trimetilnonilo, 1,3,5,7-tetrametiloctilo etc. El término alquilo C₄-C₁₂ se refiere al grupo de radicales alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

La formulación de la presente invención contiene al menos un compuesto pesticida orgánico, que es escasamente soluble en agua. Escasamente soluble significa que la solubilidad del compuesto pesticida en agua desionizada a 20°C y 1 bar es como mucho de 1 g/l, en particular como mucho de 0,5 g/l, especialmente como mucho de 0,1 g/l.

5 Particularmente adecuados son los compuestos pesticidas orgánicos que son soluble en el mezcla de disolventes en una cantidad de al menos 10 g/l, en particular al menos 20 g/l y más preferiblemente al menos 50 g/l (a 20°C y 1 bar). Los compuestos pesticidas orgánicos preferidos tienen una estructura molecular definida, es decir pueden describirse por una fórmula estructural, incluyendo diastereómeros, mezclas diastereoméricas, enantiómeros, mezclas enantioméricas o tautómeros o mezclas de tautómeros. El peso molecular de los compuestos pesticidas oscilará habitualmente entre 100 y 600 dalton.

10 El compuesto pesticida puede seleccionarse de cada grupo de componente activos que se usan para proteger plantas/cultivos/materiales/animales no humanos del ataque o la infestación por organismos perjudiciales, es decir el compuesto pesticida puede seleccionarse de acaricidas, inhibidores del apetito, avicidas, alguicidas, bactericidas, repelentes de aves, quimioesterilizantes, fungicidas, herbicidas, protectores contra herbicidas, atrayentes de insectos, repelentes de insectos, insecticidas, repelentes de mamíferos, agentes de alteración del apareamiento, molusquicidas, nematocidas, activadores de plantas, reguladores del crecimiento de plantas, rodenticidas, sinérgicos, virucidas y otros compuestos que ejercen una acción sobre los organismos/materiales que van a protegerse y/o contra el organismo perjudicial. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto está familiarizado con tales pesticidas que pueden encontrarse, por ejemplo, en el Pesticide Manual, 16ª Ed. (2013), The British Crop Protection Council, Londres. Se da preferencia a formulaciones que contienen uno o más pesticidas seleccionados de los grupos de fungicidas e insecticidas y mezclas de uno o más insecticida con uno o más fungicidas.

25 Insecticidas adecuados son por ejemplo insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemecinas, análogos de la hormona juvenil, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxinas, benzoiureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafenthiurón, propargita, tetradifón, clorofenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacipirim, rotenona, o sus derivados.

30 Fungicidas adecuados son por ejemplo fungicidas de las clases de las dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, cloronitrilos, oximas de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, crotonatos de dinitrofenilo, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfollinas, N-fenilcarbamatos, oxazolidindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinona-hidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiltriazaoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles.

40 Herbicidas adecuados son por ejemplo herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, bipiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, (tio)benzoatos de pirimidinilo, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriazaolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos y ureas.

En grupos particulares de realizaciones, el compuesto pesticida se selecciona del grupo que consiste en:

- 50 - insecticidas de fenilpirazol, también denominados fiproles;
- compuestos piretroides;
- fungicidas de estrobilurina;
- fungicidas de triazol; y
- fungicidas de anilida;

55 así como mezclas de los mismos.

Se sabe que los insecticidas de fenilpirazol son antagonistas de los canales de cloruro regulados por ligando bien conocidos (véase Vincent L. Salgado *et al.* en "Modern Crop Protection Compounds", Volumen 3, capítulo 29.5, págs. 1048-1065 y la bibliografía citada en el mismo. Los fiproles incluyen acetoprol, etiprol, fipronil, flufiprol, pirafluprol, piriprol y vaniliprol. Preferiblemente, la formulación contiene fipronil, en particular fipronil como el único insecticida de fenilpirazol.

Los piretroides forman una clase bien conocida de compuestos insecticidas. Incluyen por ejemplo acrinatrina, aletrina, d-cis-trans-aletrina, d-trans-aletrina, bifentrina, bioaletrina, S-ciclopentenilo de bioaletrina, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, empentrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, meperflutrina, metoflutrina, momfluotrina, permetrina, fenotrina, paletrina, proflutrina, piretrina (piretro), resmetrina, silafluofeno, teflutrina, tetrametilflutrina, tetrametrina, tralometrina y transflutrina. Los piretroides preferidos para el fin de la presente invención se seleccionan de cipermetrina, los estereoisómeros de cipermetrina alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina y zeta-cipermetrina, deltametrina, bifentrina, ciflutrina, lambda-cihalotrina y permetrina. En particular, el piretroide se selecciona de los estereoisómeros de cipermetrina y especialmente alfa-cipermetrina.

Las estrobilurinas forman una clase bien conocida de fungicidas (véase H. Sauter en "Modern Crop Protection Compounds", Volumen 2, Capítulo 13.2, págs. 457 - 495 y la bibliografía citada en el mismo. Las estrobilurinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, kresoxim-metilo, azoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enoxistrobina, fenaminstrobina, flufenoxistrobina, fluoxastrobina, mandestrobina, metominostrobina, orisatrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, piraoxistrobina, pirametostrobina, trifloxistrobina y triclopiricarb. En particular, el fungicida de estrobilurina es piraclostrobina.

Los fungicidas de triazol forman una clase bien conocida adicional de fungicidas (véase Kuck *et al.* en "Modern Crop Protection Compounds", Volumen 2, Capítulo 17.2.2, págs. 618 - 637 y la bibliografía citada en el mismo. Los fungicidas de triazol incluyen, pero no se limitan a, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefón, y triticonazol. En particular, el fungicida de triazol es metconazol.

Las carboxanilidas forman una clase bien conocida adicional de fungicidas e incluyen, pero no se limitan a, N-bifenilamidas, tales como bixafeno, boscalid, fluxapiraxad, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-flurobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida y N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida. En particular, la carboxanilida es fluxapiraxad.

En un primer grupo de realizaciones, la formulación de la presente invención comprende un insecticida de fenilpirazol, en particular fipronil. Además del insecticida de fenilpirazol, las formulaciones de este grupo de realizaciones pueden contener uno o más compuestos pesticidas adicionales que se seleccionan de estrobilurinas, en particular piraclostrobina y piretroides y mezclas de los mismos, por ejemplo mezclas de dos o más diferente estrobilurinas, mezclas de dos o más piretroides diferentes y mezclas de al menos una estrobilurina y al menos un piretroide, por ejemplo una mezcla de piraclostrobina y alfa-cipermetrina.

En un primer grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene fipronil como el único componente pesticida.

En un segundo grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene fipronil y un fungicida de estrobilurina como únicos componentes pesticidas. En este grupo particular de realizaciones, el fungicida de estrobilurina es preferiblemente piraclostrobina. En este grupo particular de realizaciones, la razón en peso de fipronil con respecto a fungicida de estrobilurina es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1.

En un tercer grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene fipronil y un piretroide como únicos componentes pesticidas. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto piretroide se selecciona preferiblemente de cipermetrina, los estereoisómeros de cipermetrina alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina y zeta-cipermetrina, deltametrina, ciflutrina, lambda-cihalotrina y permetrina. Especialmente, la formulación contiene fipronil y alfa-cipermetrina. En este grupo especial de realizaciones, la razón en peso de fipronil con respecto a piretroide es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1.

En un cuarto grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene fipronil, un fungicida de estrobilurina y un insecticida piretroide como únicos componentes pesticidas. En este grupo especial de realizaciones, el fungicida de estrobilurina es preferiblemente piraclostrobina. En este grupo especial de realizaciones, el compuesto piretroide se selecciona preferiblemente de cipermetrina, los estereoisómeros de cipermetrina alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina y zeta-cipermetrina, deltametrina, ciflutrina, lambda-cihalotrina y

- permetrina. Especialmente, la formulación contiene fipronil, piraclostrobina y alfa-cipermetrina. En este grupo especial de realizaciones, la razón en peso de fipronil con respecto a fungicida de estrobilurina es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1. En este grupo especial de realizaciones, la razón en peso de piretroide con respecto a fungicida de estrobilurina es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1.
- 5 Aún en un grupo especial adicional de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene un piretroide como el único componente pesticida. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto piretroide se selecciona preferiblemente de cipermetrina, los estereoisómeros de cipermetrina alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina y zeta-cipermetrina, deltametrina, ciflutrina, lambda-cihalotrina y permetrina.
- 10 Aún en un grupo especial adicional de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene un compuesto de estrobilurina como el único componente pesticida. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto de estrobilurina es preferiblemente piraclostrobina.
- Aún en un grupo especial adicional de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene un compuesto fungicida de triazol como el único componente pesticida. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto fungicida de triazol es preferiblemente metconazol.
- 15 Aún en un grupo especial adicional de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene piraclostrobina y un compuesto de triazol como únicos componentes pesticidas. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto de triazol es preferiblemente metconazol. En este grupo especial de realizaciones, la razón en peso de piraclostrobina con respecto a compuesto de triazol es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1.
- 20 Aún en un grupo especial adicional de realizaciones, la formulación de la presente invención contiene piraclostrobina y un compuesto fungicida de carboxanilida como únicos componentes pesticidas. En este grupo particular de realizaciones, el compuesto fungicida de carboxanilida es preferiblemente fluxapiraxad. En este grupo especial de realizaciones, la razón en peso de piraclostrobina con respecto a compuesto fungicida de carboxanilida es preferiblemente de desde 1:1000 hasta 1000:1, en particular desde 1:100 hasta 100:1 y especialmente desde 1:10 hasta 10:1.
- 25 La concentración total de compuestos pesticidas que están contenidos en la formulación está generalmente en el intervalo de desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular desde el 2 hasta el 27% en peso, especialmente desde el 3 hasta el 25% en peso, basado en el peso total de la formulación.
- 30 Los compuestos pesticidas están presentes en la formulación en forma esencialmente disuelta, es decir la formulación no contiene más del 5% en peso, en particular no más del 2% en peso, basado en la cantidad total de compuestos(s) pesticida presente(s) en la formulación, de compuestos(s) pesticida(s) sólido(s). En particular, la formulación no contiene ningún compuesto pesticida sólido, es decir los compuestos pesticidas se disuelven completamente.
- 35 La formulación de la presente invención contiene al menos un disolvente LM1 que se selecciona preferiblemente de lactatos de alquilo C₂-C₄, en particular de lactato de etilo, lactato de n-propilo y lactato de isopropilo. En particular, el disolvente LM1 es lactato de n-propilo.
- La concentración del disolvente LM1 es preferiblemente del 3 al 30% en peso, en particular del 5 al 20% en peso y especialmente del 7 al 15% en peso, basado en el peso total de la formulación.
- 40 La formulación de la presente invención contiene al menos un disolvente LM2 que se selecciona preferiblemente de lactatos de alquilo C₆-C₁₀, tales como lactato de n-hexilo, lactato de 1-etilhexilo, lactato de 1-metilheptilo, lactato de 1,3-dimetilhexilo, lactato de 2-metilheptilo, lactato de 2,4-dimetilhexilo, lactato de 2,2,4-trimetilpentilo, lactato de n-octilo, lactato de 2-etilhexilo, lactato de n-nonilo, lactato de 1-metiloctilo, lactato de 2-metiloctilo, lactato de 1-metilnonilo, lactato de 2-propilheptilo y lactato de n-decilo, en particular de lactatos de alquilo C₆-C₈, tales como lactato de n-hexilo, lactato de 1-etilhexilo, lactato de 1-metilheptilo, lactato de 1,3-dimetilhexilo, lactato de 2-metilheptilo, lactato de 2,4-dimetilhexilo, lactato de 2,2,4-trimetilpentilo, lactato de n-octilo o lactato de 2-etilhexilo. En particular, el disolvente LM1 es lactato de alquilo C₈, tal como lactato de 1-etilhexilo, lactato de 1-metilheptilo, lactato de 1,3-dimetilhexilo, lactato de 2-metilheptilo, lactato de 2,4-dimetilhexilo, lactato de 2,2,4-trimetilpentilo, lactato de n-octilo o lactato de 2-etilhexilo, especialmente lactato de 2-etilhexilo.
- 45 La concentración del disolvente LM2 es preferiblemente del 1 al 20% en peso, en particular del 2 al 15% en peso y especialmente del 2 al 10% en peso, basado en el peso total de la formulación.
- 50 Preferiblemente, la razón en masa del disolvente LM1 con respecto al disolvente LM2 está en el intervalo de desde 20:1 hasta 1:5, en particular desde 10:1 hasta 1:1.
- Como componente adicional d) la formulación de la presente invención contiene la menos un disolvente LM3, que se selecciona preferiblemente del grupo de N-alquil C₆-C₁₂-2-pirrolidonas tales como N-hexil-2-pirrolidona, N-(1-

metilheptil)-2-pirrolidona, N-(n-octil)-2-pirrolidona, N-(2-etilhexil)-2-pirrolidona, N-(n-decil)-2-pirrolidona y N-(dodecil)-2-pirrolidona. El disolvente LM3 es en particular una N-(alquil C₈)pirrolidona, especialmente N-(n-octil)-2-pirrolidona.

5 La concentración total de disolvente LM3 en la formulación de la presente invención está preferiblemente en el intervalo del 5 al 50% en peso, en particular desde el 8 hasta el 30% en peso y en particular desde el 10 hasta el 20% en peso, basado en el peso total de la formulación.

La concentración total de disolventes LM2 + LM3 en la formulación de la presente invención está preferiblemente en el intervalo del 10 al 55% en peso, en particular desde el 15 hasta el 45% en peso y especialmente desde el 20 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de la formulación.

10 Preferiblemente, la razón en peso de la cantidad total de ésteres de lactato, es decir de disolvente LM1 + disolvente LM2, con respecto al disolvente LM3 es de desde 10:1 hasta 1:10.

La formulación de la presente invención puede contener uno o más disolventes que son completamente miscibles en agua y que se seleccionan de alcoholes C₁-C₄, glicerina y alquilenglicoles C₂-C₆. Los disolventes orgánicos LM4 adecuados incluyen, pero no se limitan a:

15 - etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol;

- etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol;

y mezclas de los mismos. Los disolventes LM4 preferidos son alquilenglicoles C₂-C₄.

La concentración del disolvente LM4, si está presente, es preferiblemente del 1 al 30% en peso, en particular del 5 al 25% en peso y especialmente del 10 al 20% en peso, basado en el peso total de la formulación.

20 Además de los disolventes LM1, LM2, LM3 y los opcional disolventes adicionales LM4, la formulación de la invención puede contener otros disolventes orgánicos diferentes de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. De manera preferible, la cantidad total de disolvente orgánico que es diferente de los disolventes orgánicos LM1, LM2, LM3 y los disolventes opcionales LM4, no supera el 10% en peso, en particular el 5% en peso de la cantidad total de los disolventes LM1, LM2, LM3 y los disolventes opcionales LM4 contenidos en la formulación.

25 Como componente adicional e), la formulación de la presente invención contiene al menos uno, por ejemplo 1, 2, 3 o 4, tensioactivos. Preferiblemente, los tensioactivos se seleccionan de tensioactivos no iónicos y tensioactivo aniónicos.

La concentración total de tensioactivo en la formulación de la presente invención está preferiblemente en el intervalo del 5 al 40% en peso, en particular desde el 7 hasta el 35% en peso y especialmente desde el 10 hasta el 30% en peso, basado en el peso total de la formulación.

30 En particular, el componente e) comprende al menos un tensioactivo no iónico y opcionalmente comprende uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3 tensioactivos aniónicos.

Los tensioactivos no iónicos incluyen en particular

- homo- o copolímeros de óxidos de alquileo C₂-C₃, en particular homopolímeros de OE, homopolímeros de OP o copolímeros de OE/OP;

35 - alquil C₈-C₂₂ éter de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcoholes C₈-C₂₂ lineales o ramificados, más preferiblemente alcoholes grasos polietoxilados y oxoalcoholes polietoxilados, tales como alcohol laurílico polietoxilado, isotridecanol polietoxilado, alcohol cetílico polietoxilado, alcohol estearílico polietoxilado, y ésteres de los mismos, tales como acetatos;

40 - aril éteres de polioxi-alquileo C₂-C₃ y alquilaril C₁-C₁₆ éteres de polioxi-alquileo C₂-C₃, tales como alquil C₁-C₁₆-benceno éteres de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular polietoxilatos de alquil C₁-C₁₆-fenoles, tales como polietoxilatos de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol o isotridecilfenol,

- mono, di o triestirilfenil éteres de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular polietoxilatos de mono, di y triestirilfenoles; y los condensados de formaldehído de los mismos y los ésteres de los mismos, por ejemplo los acetatos;

- alquil C₆-C₂₂-glucósidos y alquil C₆-C₂₂-poliglucósidos;

45 - polietoxilatos de alquil C₆-C₂₂-glucósidos y polietoxilatos de alquil C₆-C₂₂-poliglucósidos;

- polietoxilatos de aminas grasas;

- polietoxilatos de ácidos grasos y polietoxilatos de hidroxiácidos grasos;

- ésteres parciales de polioles con ácidos alcanóicos C₆-C₂₂, en particular mono y diésteres de glicerina y mono, di y triésteres de sorbitano, tales como monoestearato de glicerina, monooleato de sorbitano, triestearato de sorbitano;
 - polietoxilatos de ésteres parciales de polioles con ácidos alcanóicos C₆-C₂₂, en particular polietoxilatos de mono y diésteres de glicerina y polietoxilatos de mono, di y triésteres de sorbitano, tales como polietoxilatos de monoestearato de glicerina, polietoxilatos de monooleato de sorbitano, polietoxilatos de monoestearato de sorbitano y polietoxilatos de triestearato de sorbitano;
 - polietoxilatos de aceites vegetales o grasas animales, tales como etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de aceite de sebo;
 - acetilenglicoles, tales como 2,4,7,9-tetrametil-4,7-bis(hidroxi)-5-decino;
 - copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno; y
 - polietoxilatos de aminas grasas, amidas grasas o de dietanolamidas de ácidos grasos.
- El término éter de poli(oxi-C₂-C₃-alquileo) se refiere a radicales de poliéter derivados de óxido de etileno y/o óxido de propileno. El término polietoxilato se refiere a un radical de poliéter derivado de óxido de etileno. Asimismo, el término polioxietileno-co-polioxipropileno se refiere a un radical de poliéter derivado de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. El número promedio de unidades de repetición en los radicales de poliéter variará generalmente desde 2 hasta 100, frecuentemente desde 3 hasta 100 y en particular desde 3 hasta 50 o desde 3 hasta 30.
- Preferiblemente, el tensioactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste en homo o copolímeros de óxidos de alquileo C₂-C₃, alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), alquil C₁-C₁₆-benceno éteres de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), mono, di o triestirilfenil éteres de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), condensados de mono o diestirilfenil éter de poli(oxi-alquileo C₂-C₃)-formaldehído, y mezclas de los mismos.
- En un grupo particular de realizaciones, la formulación de la presente invención comprende al menos un tensioactivo no iónico, que se selecciona del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno) y di o triestirilfenil éteres de poli(oxietileno), y mezclas de los mismos, donde los grupos poli(oxietileno) tienen preferiblemente desde 3 hasta 30 unidades de repetición de oxietileno.
- Especialmente, el tensioactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno) y di o triestirilfenil éteres de poli(oxietileno), y mezclas de los mismos, donde los grupos poli(oxietileno) tienen desde 3 hasta 30 unidades de repetición de oxietileno.
- Los tensioactivos aniónicos incluyen los ácidos libres y las sales, en particular las sales de sodio, potasio, calcio o amonio de
- alquil C₆-C₂₂-sulfonatos tales como laurilsulfonato, isotridecilsulfonato;
 - alquil C₆-C₂₂-sulfatos tales como laurilsulfato, isotridecilsulfato, cetilsulfato y estearilsulfato;
 - arilsulfonatos, en particular alquil C₁-C₁₆-bencenosulfonatos, tales como cumilsulfonato, octilbencenosulfonato, nonilbencenosulfonato y dodecilbencenosulfonato, naftilsulfonato, mono y di-alquil C₁-C₁₆-naftilsulfonatos tales como dibutilnaftilsulfonato;
 - mono y di-alquil C₁-C₁₆-difetil éter (di)sulfonatos, tales como dodecildifetil éter disulfonato;
 - sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos;
 - alquil C₈-C₂₂ éter sulfatos de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular sulfatos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados, tales como sulfatos de alcohol laurílico etoxilado;
 - alquil C₁-C₁₆-benceno éter sulfatos de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular sulfatos de alquilfenoles C₁-C₁₆ etoxilados;
 - di-ésteres de alquilo C₄-C₁₈ de ácido sulfosuccínico (= dialquil C₄-C₁₈-sulfosuccinatos), tal como dioctilsulfosuccinato;
 - condensados de ácido naftalenosulfónico, ácido alquil C₁-C₁₆ naftalenosulfónico o ácido fenolsulfónico con formaldehído (= condensados de (alquil C₁-C₁₆)naftalenosulfonato-formaldehído y condensados de fenolsulfonato-formaldehído);
 - lignosulfonatos, es decir sales de ácido ligninsulfónico;
 - mono, di o triestirilfenil éter sulfatos de poli(oxi-alquileo C₂-C₃), en particular polietoxilatos de mono, di o triestirilfenol;
 - mono y di-alquil C₈-C₂₂-sulfatos;

- alquil C₈-C₂₂ éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃);
- alquil C₁-C₁₆-benceno éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃);
- mono, di o triestirilfenil éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃);
- policarboxilatos de polioxietileno, en particular homo y copolímeros de ácidos mono o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen desde 3 hasta 8 átomos de carbono, teniendo también los copolímeros cadenas laterales de óxido de polietileno;
- sales de ácidos grasos, tales como estearatos; y
- polifosfatos, tales como hexametáfosfatos y trifosfatos (= tripolifosfato).

En particular, el tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste en las sales de

- alquil C₁-C₁₆-bencenosulfonatos,
- alquil C₁-C₁₆-naftalenosulfonatos,
- lignosulfonatos,
- condensados de naftalenosulfonato-formaldehído,
- condensados de alquil C₁-C₁₆-naftalenosulfonato-formaldehído,
- alquil C₈-C₂₂ éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃),
- alquil C₈-C₂₂ éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃),
- alquil C₁-C₁₆-benceno éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃),
- alquil C₁-C₁₆-benceno éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃),
- alquil C₈-C₂₂-sulfatos,
- dialquil C₄-C₁₈-sulfosuccinatos,
- mono, di o triestirilfenil éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃),
- mono, di o triestirilfenil éter fosfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃), policarboxilatos de polioxietileno, y mezclas de los mismos.

En un grupo particular de realizaciones, la formulación de la presente invención comprende al menos un tensioactivo aniónico, que se selecciona del grupo que consiste en las sales de di o triestirilfenil éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃).

Especialmente, el tensioactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste en las sales de di o triestirilfenil éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃).

En un grupo particular de realizaciones, el componente e) comprende al menos el 95% en peso, basado en la cantidad total de componente e) y de manera especial exclusivamente uno o más tensioactivos no iónicos. En este grupo particular de realizaciones, la formulación preferiblemente comprende al menos un tensioactivo no iónico que se selecciona del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno) y di o triestirilfenil éteres de poli(oxietileno), y mezclas de los mismos, donde los grupos poli(oxietileno) tienen preferiblemente desde 3 hasta 30 unidades de repetición de oxietileno. En este grupo particular de realizaciones, se selecciona en particular del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno) y di o triestirilfenil éteres de poli(oxietileno), y mezclas de los mismos, donde los grupos poli(oxietileno) tienen preferiblemente desde 3 hasta 30 unidades de repetición de oxietileno.

En otro grupo particular de realizaciones, el componente e) comprende al menos el 95% en peso, basado en la cantidad total de componente e) y de manera especial exclusivamente una mezcla de al menos un tensioactivo no iónico y al menos un tensioactivo aniónico. En este grupo particular de realizaciones, la razón en peso de tensioactivo no iónico con respecto a tensioactivo aniónico está en particular en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:5.

En un grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención comprende al menos un tensioactivo aniónico que se selecciona del grupo que consiste en las sales de di o triestirilfenil éter sulfatos de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃) y al menos un tensioactivo no iónico que se selecciona en particular del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno). En este grupo particular de realizaciones, la razón en peso de tensioactivo no iónico con respecto a tensioactivo aniónico está en particular en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:5.

En otro grupo especial de realizaciones, la formulación de la presente invención comprende al menos un primer tensioactivo no iónico que se selecciona del grupo que consiste en alquil C₈-C₂₂ éteres de poli(oxietileno) y al menos un segundo tensioactivo no iónico que se selecciona del grupo que consiste en di o triestirilfenil éteres de poli(oxietileno).

- 5 La composición de la presente invención comprende además agua. La cantidad de agua está preferiblemente en el intervalo de desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 10 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de la formulación.

La formulación de la presente invención puede contener un polímero P alifático hiperramificado que contiene oxígeno.

- 10 En contexto con los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno, el término "alifático" indica que el polímero está construido predominantemente por restos alifáticos acíclicos o cíclicos y no contiene restos aromáticos.

En contexto con los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno, el término "que contiene oxígeno" indica que el polímero contiene una pluralidad de átomos de oxígeno.

- 15 En contexto con los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno, el término "hiperramificado" indica que el polímero tiene una estructura fuertemente ramificada dentro de la cadena polimérica. Los polímeros hiperramificados se caracterizan generalmente por un alto grado de ramificación (DB) que es generalmente de al menos el 5%, en particular de al menos el 10%, más particularmente de al menos el 20% y especialmente de al menos el 30% y que puede ser de hasta el 100%. Para la definición general de polímeros hiperramificados, también se hace referencia a P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, n.º 14, 2499. El grado de ramificación, DB, se define por la fórmula siguiente:

- 20
$$DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100,$$

donde

T es el número promedio de unidades de monómero unidas de manera termina,

Z es el número promedio de unidades de monómero que forman una ramificación,

L es el número promedio de unidades de monómero unidas linealmente.

- 25 Para una definición del grado de ramificación, DB, véase también H. Frey *et al.* Acta Polym. 1997, 48, 30.

Los dendrímeros son un grupo específico de polímeros hiperramificados que generalmente tienen un grado de ramificación, DB, de al menos el 95%, especialmente del 99% al 100%. Para el fin de la invención, se prefieren polímeros hiperramificados, que tienen un grado de ramificación, DB, del 10% al 95%, en particular del 20% al 90%, y más particularmente del 30% al 80%.

- 30 Los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno preferidos tienen un peso molecular promedio en peso, Mw, en el intervalo de desde aproximadamente 1500 hasta 500.000, en particular desde aproximadamente 2000 hasta 200.000, más particularmente de 3000 a 100.000. La masa molar puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel con un patrón, tal como poli(metacrilato de metilo). Los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno preferidos tienen un peso molecular promedio en número, Mn, en el intervalo de desde aproximadamente 1000 hasta 300.000, en particular desde aproximadamente 1200 hasta 100.000, más particularmente de 1500 a 50.000. La masa molar puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel con un patrón, tal como poli(metacrilato de metilo). La polidispersidad, es decir la razón Mw/Mn está preferiblemente en el intervalo de desde 1,3 hasta 10, en particular desde 1,5 hasta 6.

- 40 Se da preferencia a los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno no iónicos, es decir polímeros que no contienen ni grupos catiónicos, tales como grupos sulfonio o grupos fosfonio o amonio cuaternario, ni grupos aniónicos ni grupos ácidos que se disocian en agua para formar grupos aniónicos, tales como COOH, SO₃H o P(O)OH₂, y los grupos funcionales aniónicos correspondientes, respectivamente.

- 45 La concentración de los polímeros alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno en la formulación de la presente invención, si están presentes, está generalmente en el intervalo de desde el 2 hasta el 25% en peso, en particular desde el 3 hasta el 20% en peso y especialmente desde el 5 hasta el 15% en peso, basado en el peso total de la formulación. Sin embargo, el polímero hiperramificado también puede estar ausente.

Preferiblemente, la razón en peso del al menos un compuesto pesticida con respecto a al menos un polímero P alifático hiperramificado, si está presente, está en el intervalo de desde 1:5 hasta 2:1, en particular en el intervalo de desde 1:3 hasta 1,5:1, especialmente en el intervalo de desde 1:2 hasta 1,2:1.

- 50 Se conocen polímeros P alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno, por ejemplo, de los documentos WO 2008/071801, WO 2010/130599 y WO 2010/130680, a los que se hace referencia. Pueden prepararse por analogía a los métodos descritos en ellos.

Polímeros P alifáticos hiperramificados que contienen oxígeno adecuados son por ejemplo policarbonatos alifáticos hiperramificados, poliureas alifáticas hiperramificadas, poliamidas alifáticas hiperramificadas, poliuretanos alifáticos hiperramificados, poliésteres alifáticos hiperramificados, poliéteres alifáticos hiperramificados, poliéster-carbonatos alifáticos hiperramificados, poliéter carbonatos alifáticos hiperramificados, poliéter ésteres alifáticos hiperramificados, poliesteramidas alifáticas hiperramificadas, poliesteraminas alifáticas hiperramificadas, poliéter éster-carbonatos alifáticos hiperramificados y poliéter uretano-carbonatos alifáticos hiperramificados.

Entre los polímeros alifáticos hiperramificados mencionados anteriormente se prefieren los que tienen grupos carbonato dentro de su estructura principal polimérica. Estos polímeros también se denominan policarbonatos alifáticos. Además de los grupos carbonato, los policarbonatos alifáticos pueden contener grupos funcionales adicionales en la estructura principal polimérica, tales como grupos éster, grupos uretano y grupos éter o combinaciones de los mismos. Dependiendo del tipo de grupo funcional en el policarbonato hiperramificado, estos polímeros a menudo se denominan poliéster-carbonatos, poliéter carbonatos, poli(éter éster-carbonatos) y poli(éter uretano-carbonatos).

Se da preferencia particular a los policarbonatos iónicos, poliéster-carbonatos, poliéter carbonatos, poli(éter éster-carbonatos) y poli(éter uretano-carbonatos).

Se da preferencia a los poliéter carbonatos hiperramificados, poli(éter éster-carbonatos) hiperramificados y poli(éter uretano-carbonatos) hiperramificados, que son en particular no iónicos. En los poli(éter carbonatos), y asimismo en los poli(éter éster-carbonatos) hiperramificados y poli(éter uretano-carbonatos) hiperramificados, es decir polímeros hiperramificados, que además de grupos carbonato contienen uno o más restos poliéter. Estos restos poliéter se derivan preferiblemente de poli-óxidos de alquileo C_2-C_4 , en particular de poli(óxidos de etileno), poli(óxidos propileno) y poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno). El promedio en número de unidades de repetición de óxido de alquileo C_2-C_4 dentro de cada resto poliéter puede variar desde 2 hasta 100, en particular desde 4 hasta 50.

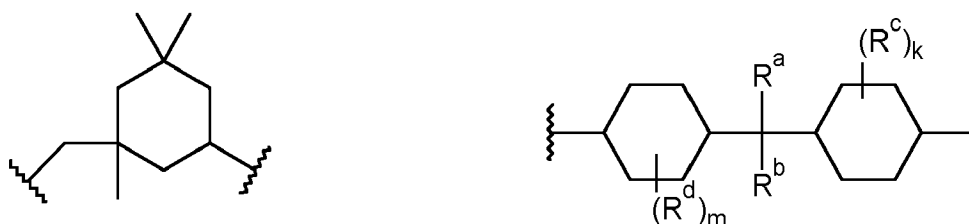
Los poli(éter éster-carbonatos) hiperramificados son polímeros hiperramificados que además de grupos carbonato y restos poliéter contienen grupos éster que se derivan preferiblemente de ácidos policarboxílicos que tienen al menos 2 grupos de ácido carboxílico, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico o ácido subérico, o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las lactonas correspondientes, tales como ácido 4-hidroxibutírico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 6-hidroxihexanoico, butirólactona, valerólactona o caprolactona.

Los poli(éter uretano-carbonatos) hiperramificados son polímeros hiperramificados, que además de grupos carbonato y restos poliéter contienen grupos uretano, que se derivan preferiblemente de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos que tienen al menos 2, por ejemplo de 2 a 4 grupos isocianato, tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianatohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano o diisocianato de isoforona.

En particular, la presente invención se refiere a formulaciones, donde los polímeros hiperramificados se seleccionan de poli(éter carbonatos), poli(éter uretano-carbonatos) y poli(éter éster-carbonatos), que tienen un núcleo hiperramificado de un policarbonato o poliéter-carbonato alifático y grupos poliéter alifáticos terminales.

Los restos poliéter alifáticos terminales se seleccionan preferiblemente de grupos de poli-(óxido de alquileo C_2-C_3) y grupos de C_1-C_4 -poli-(óxido de alquileo C_2-C_3), en particular de grupos de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), alquil C_1-C_4 -poli(óxido de etileno), alquil C_1-C_4 -poli(óxido de propileno) y alquil C_1-C_4 -poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), es decir de grupos de poli-(óxido de alquileo C_2-C_3) que tienen o bien un OH terminal o bien un grupo alquilo C_1-C_4 terminal. El promedio en número de unidades de repetición de óxido de alquileo C_2-C_3 dentro de cada grupo poliéter terminal puede variar desde 4 hasta 100, en particular desde 10 hasta 70. En particular, se prefieren restos poliéter terminales, en los que las unidades de repetición de óxido de etileno ascienden a al menos el 50% en peso, basado en la cantidad total de unidades de repetición de óxido de etileno en los restos poliéter terminales.

Los restos poliéter alifáticos terminales pueden unirse directamente al núcleo hiperramificado de un policarbonato o poliéter-carbonato alifático o pueden unirse a través de un grupo de unión, tal como un grupo uretano o éster o a través de un espaciador A-L-A, donde A indica o bien -O-C(O)- o bien -O-C(O)-NH- y L indica un radical alifático bivalente que tiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono, donde el radical alifático bivalente es preferiblemente un radical hidrocarbonado saturado lineal, ramificado o cíclico que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, tal como 1,2-etanodiílo, 1,2-propanodiílo, 1,3-propanodiílo, 1,4-butanodiílo, 1,5-pentanodiílo, 1,6-hexanodiílo, 1,7-heptanodiílo, 2-etilhexano-1,6-diílo, 1,4-ciclohexanodiílo, o un radical de las fórmulas siguientes:



donde R^a , R^b , independientemente de entre sí son hidrógeno o metilo, R^d y R^c son metilo y k y m , independientemente entre sí, son 0, 1 o 2.

Los policarbonatos hiperramificados, incluyendo poli(éter carbonatos) hiperramificados, poli(éter éster-carbonatos) hiperramificados y poli(éter uretano-carbonatos) hiperramificados, que son adecuados pueden prepararse, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes a), b) y opcionalmente c):

a) hacer reaccionar al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $R^xOC(=O)OR^y$ con al menos un alcohol alifático (B) que contiene al menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes R^xOH y R^yOH , para dar uno o más productos de condensación (K),

b) hacer reaccionar intermolecularmente los productos de condensación (K) para dar policarbonato hiperramificado de alta funcionalidad, y

c) opcionalmente modificar los grupos terminales del policarbonato hiperramificado de alta funcionalidad.

En la etapa a) la proporción de los grupos OH con respecto a los carbonatos en la mezcla de reacción se escoge de manera que los productos de condensación (K) contengan como promedio o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH, o bien un grupo OH y más de un grupo carbonato. Los radicales R^x y R^y pueden tener definiciones idénticas o diferentes. En una versión específica, R^x y R^y tienen las mismas definiciones. Preferiblemente, R^x y R^y se seleccionan de alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_5 - C_7 o R^a y R^b también pueden ser juntos alquilenos C_2 - C_6 . Con preferencia particular, R^a y R^b se seleccionan de alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal y ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo o terc-butilo.

Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático (B) que contiene al menos tres grupos OH o con mezclas de dos o más alcoholes diferentes.

Ejemplos de compuestos que tienen al menos tres grupos OH son alcoholes alifáticos que tienen al menos tres, por ejemplo 3, 4, 5 o 6 grupos OH, incluyendo alcanos alifáticos que tienen al menos tres, por ejemplo 3, 4, 5 o 6, grupos OH y de 3 a 20 átomos de carbono tales como glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano) o di(pentaeritritol), di, tri u oligogliceroles, azúcares, tales como glucosa, y polieteroles alifáticos que tienen una funcionalidad de tres o más y se basan en alcoholes alifáticos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono con una funcionalidad de tres o más. Los polieteroles alifáticos que tienen una funcionalidad de tres o más se preparan haciendo reaccionar un alcohol alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono con una funcionalidad de tres o más con óxido de alquilenos C_2 - C_4 tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Preferiblemente, la cantidad de óxido de alquilenos es de desde 1 hasta 20 mol por mol de grupos OH en el alcohol alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Se da preferencia particular a alcoholes alifáticos que tienen al menos 3 grupos hidroxilo y de 3 a 20 átomos de carbono, en particular a glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, y también a los productos de reacción de dichos alcoholes alifáticos con óxidos de alquilenos C_2 - C_4 , en particular a los productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, donde la cantidad de óxido de alquilenos es preferiblemente de desde 1 hasta 20 mol por mol de grupos OH en el alcohol alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Un ejemplo particular de un producto de reacción de este tipo es el pentaeritritol alcoxilado con de 3 a 60 moles de óxido de etileno u óxido de propileno, por 1 mol de pentaeritritol.

Estos alcoholes polifuncionales que tienen 3 o más grupos OH también pueden usarse en una mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes usados sea en conjunto de más de 2. Los ejemplos de compuestos adecuados que tienen dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, y polieteroles o poliesteres difuncionales.

La reacción del carbonato con el alcohol o la mezcla de alcoholes para dar el policarbonato alifático hiperramificado tiene lugar con eliminación del alcohol monofuncional de la molécula de carbonato.

Los policarbonatos hiperramificados formados en la etapa b) habitualmente tienen grupos hidroxilo grupos carbonato terminales, que son susceptibles de modificación o funcionalización adicional.

La funcionalización posterior puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato hiperramificado de alta funcionalidad con un reactivo de funcionalización adecuado que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato del policarbonato.

Los policarbonatos hiperramificados de alta funcionalidad que comprenden grupos hidroxilo pueden modificarse, por ejemplo, añadiendo moléculas que comprenden grupos ácido, grupos éster, grupos anhídrido, grupos lactona o grupos isocianato. Adicionalmente, los policarbonatos hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo terminales también pueden convertirse en policarbonato-poliéter polioles de alta funcionalidad mediante la reacción con óxidos de alquilenos - óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, por ejemplo.

- En realizaciones particularmente preferidas, el polímero alifático hiperramificado que contiene oxígeno es un poliéter-carbonato alifático hiperramificado o un poli(éter uretano-carbonato) alifático hiperramificado que tiene un núcleo hiperramificado de un policarbonato o poliéter-carbonato alifático y grupos poliéter alifáticos terminales tal como se definió anteriormente y que se seleccionan preferiblemente de grupos de poli-(óxido de alquileo C₂-C₃) y grupos de C₁-C₄-poli-(óxido de alquileo C₂-C₃). El promedio en número de unidades de repetición de óxido de alquileo C₂-C₃ dentro de cada grupo poliéter terminal puede variar desde 4 hasta 100, en particular desde 10 hasta 70. En particular, se prefieren restos poliéter terminales, en los que las unidades de repetición de óxido de etileno ascienden a al menos el 50% en peso, basado en la cantidad total de unidades de repetición de óxido de alquileo en los restos de poliéter terminales. Entre estos, se da preferencia a aquellos donde el núcleo se obtiene haciendo reaccionar un carbonato orgánico con un compuesto que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, que se selecciona de alcoholes alifáticos que tienen al menos 3 grupos hidroxilo y de 3 a 20 átomos de carbono y los productos de reacción de dichos alcoholes alifáticos con óxidos de alquileo C₂-C₄.
- En particular, las formulaciones de la presente invención contienen componentes a) a f) en las siguientes cantidades relativas, donde cada cantidad dada en % en peso se basa en el peso de la formulación:
- 5 a) desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular desde el 2 hasta el 27% en peso o desde el 3 hasta el 25% en peso del al menos un compuesto pesticida;
 - 10 b) desde el 3 hasta el 30% en peso, en particular desde el 5 hasta el 20% en peso o desde el 7 hasta el 15% en peso del al menos un disolvente orgánico LM1;
 - 20 c) desde el 1 hasta el 20% en peso, en particular desde el 2 hasta el 15% en peso o desde el 2 hasta el 10% en peso de al menos un disolvente LM2;
 - d) desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 8 hasta el 30% en peso o desde el 10 hasta el 25% en peso de al menos un disolvente LM3;
 - e) desde el 5 hasta el 40% en peso, en particular desde el 7 hasta el 35% en peso o desde el 10 hasta el 30% en peso del al menos un tensioactivo; y
 - 25 f) desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 10 hasta el 40% en peso de agua y opcionalmente
 - g) desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular desde el 5 hasta el 25% en peso o desde el 10 hasta el 20% en peso de al menos un disolvente LM4.
- Más particularmente, las formulaciones de la presente invención contienen componentes a) a f) en las siguientes cantidades relativas, donde cada cantidad dada en % en peso se basa en el peso de la formulación:
- 30 a) desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular desde el 2 hasta el 27% en peso o desde el 3 hasta el 25% en peso del al menos un compuesto pesticida;
 - b) desde el 3 hasta el 30% en peso, en particular desde el 5 hasta el 20% en peso o desde el 7 hasta el 15% en peso del al menos un disolvente orgánico LM1;
 - 35 c) desde el 1 hasta el 20% en peso, en particular desde el 2 hasta el 15% en peso o desde el 2 hasta el 10% en peso de al menos un disolvente LM2;
 - d) desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 8 hasta el 30% en peso o desde el 10 hasta el 25% en peso de al menos un disolvente LM3;
 - e) desde el 5 hasta el 40% en peso, en particular desde el 7 hasta el 35% en peso o desde el 10 hasta el 30% en peso del al menos un tensioactivo; y
 - 40 f) desde el 5 hasta el 50% en peso, en particular desde el 10 hasta el 40% en peso de agua;
 - h) desde el 2 hasta el 25% en peso, en particular desde el 3 hasta el 20% en peso o desde el 5 hasta el 15% en peso de al menos un disolvente LM2; y opcionalmente
 - g) desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular desde el 5 hasta el 25% en peso o desde el 10 hasta el 20% en peso de al menos un disolvente LM4.
 - 45 Las formulaciones de la presente invención pueden contener además compuestos auxiliares acostumbrados, tales como antiespumantes, conservantes, colorantes, estabilizadores, adhesivos y similares que se emplean habitualmente en formulaciones acuosas de pesticida. La cantidad total de estos compuestos auxiliares no superará habitualmente el 50% en peso, en particular el 3% en peso, especialmente el 2% en peso de la formulación.
 - 50 Los conservantes adecuados para impedir el deterioro microbiano de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, ésteres de alquilo del ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, o-

fenilfenol, tiazolinonas, tales como bencisotiazolinona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y mezclas de los mismos. Si se desea, la concentración de conservantes será de desde 0,1 hasta 10 g/l de la formulación.

5 Los antiespumantes adecuados incluyen polisiloxanos, tales como polidimetilsiloxano. Si se desea, la concentración de antiespumantes es habitualmente de desde 0,1 hasta 5 g/l de la formulación.

10 Los estabilizadores adecuados comprenden por ejemplo absorbentes de UV, tales como ésteres cinámicos, 2-cianoacrilatos de 3,3 difenilo, benzofenonas sustituidas con hidroxilo y/o alcoxilo, N-(hidroxifenil)-benzotriazoles, hidroxifenil-s-triazinas, amidas oxálicas y salicilatos, por ejemplo UVINUL® 3000, 3008, 3040, 3048, 3049, 3050, 3030, 3035, 3039, 3088, UVINUL® MC80 y eliminadores de radicales, por ejemplo ácido ascórbico, ácido cítrico, aminas impedidas estéricamente (compuestos HALS) tales como UVINUL® 4049H, 4050H y 5050H, y similares y antioxidantes, tales como vitamina E. En una realización preferida, el estabilizador es ácido cítrico o ácido ascórbico. Si se desea, la concentración del estabilizador será de desde 0,01 hasta 10 g/l de la composición de microemulsión.

15 Los adhesivos/agentes de adhesión adecuados incluyen poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestireno, polietilenaminas, polietilenamidas, polietileniminas (Lupasol®, Polymin®), poliéteres y copolímeros derivados de estos polímeros.

20 Si la formulación de la presente invención se desea para fines de tratamiento de semillas, la formulación puede comprender opcionalmente también colorantes o pigmentos. Los pigmentos o colorantes adecuados para formulaciones de tratamiento de semillas son el pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

25 Estos compuestos auxiliares acostumbrados pueden contenerse dentro de la formulación de la presente invención. Sin embargo, también es posible añadir estos compuestos auxiliares tras la dilución con agua para dar la composición acuosa lista para usar.

30 Las formulaciones de la presente invención pueden prepararse de manera sencilla mezclando los componentes hasta que se haya formado un líquido aparentemente homogéneo. La secuencia de la adición de los componentes es de poca importancia. Por ejemplo, los componentes pueden proporcionarse en un recipiente y la mezcla así obtenida se homogeneiza, por ejemplo mediante agitación, hasta que se haya formado un líquido aparentemente homogéneo. Sin embargo, también es posible disolver el componente pesticida a) en al menos uno de los disolventes orgánicos LM1 y o LM2 o en la mezcla de dichos disolventes y el tensioactivo y para mezclar la disolución así obtenida con agua y los componentes restantes, por ejemplo añadiendo la disolución al agua o mediante la adición de agua a la disolución. La temperatura de mezclado y las condiciones de mezclado son de poca importancia. Habitualmente, los componentes se mezclan a una temperatura que oscila entre 10 y 90°C, en particular entre 10 y 60°C. Temperaturas superiores, por ejemplo de 35°C o 40°C o superiores podrían ser útiles para acelerar la formación de la formulación. Sin embargo, el mezclado también puede lograrse a temperaturas inferiores de por ejemplo desde 10°C hasta 35°C o 40°C.

40 Si las formulaciones de la presente invención contienen al menos un compuesto insecticida, son particularmente útiles para combatir plagas de artrópodos, tales como insectos y arácnidos, en particular plagas de acáridos. Estas formulaciones son particularmente útiles para combatir plagas de insectos y arácnidos patógenas para las plantas, pero también plagas de insectos y acáridos ectoparasitarias y plagas de artrópodos que pueden atacar o infectar materiales n o vivos. Por tanto, estas formulaciones de la presente invención pueden usarse para la protección de plantas contra la infestación por plagas de artrópodos, pero también para proteger animales de sangre caliente, aves y peces de la infestación o el ataque por plagas de insectos y acáridos ectoparasitarias.

45 Si las formulaciones de la presente invención contienen al menos un compuesto pesticida, son particularmente útiles para combatir hongos fitopatógenos.

Por tanto, la presente invención también se refiere a

- el uso de las formulaciones descritas en el presente documento para combatir plagas;
- el uso de las formulaciones descritas en el presente documento para la protección de plantas;
- el uso de las formulaciones descritas en el presente documento para la protección de material no vivo contra el ataque o la infestación por plagas;
- los compuestos para su uso en la protección de animales de sangre caliente, aves y peces de la infestación o el ataque por plagas de insectos y acáridos ectoparasitarias;
- un método para combatir plagas, que comprende poner en contacto dichas plagas, su hábitat, terreno de reproducción, suministro de alimento, planta, semilla, suelo, zona, material o entorno en que están creciendo o pueden

crecer las plagas, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que van a protegerse del ataque o la infestación por dichas plagas con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento;

5 - un método para proteger plantas cultivadas, tales como cultivos, del ataque o la infestación por plagas que comprende poner en contacto el cultivo con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento;

- un método para proteger material de propagación de plantas del ataque o la infestación por plagas que comprende poner en contacto el material de propagación de plantas con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento;

10 - un método para proteger artículos no vivos del ataque o la infestación por plagas que comprende poner en contacto los artículos no vivos con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento; y

- un método para proteger animales no humanos del ataque o la infestación por plagas que comprende poner en contacto los animales no humanos con una cantidad eficaz de una formulación tal como se describe en el presente documento.

15 El término "protección de plantas" tal como se usa en el presente documento incluye:

- combatir plagas patógenas para las plantas en cultivos de plantas;

- protección de plantas, en particular plantas de cultivo, contra el ataque por plagas patógenas para las plantas;

- protección de material de propagación de plantas, en particular semillas, contra el ataque o la infestación por plagas; y/o

20 - mejorar la salud de las plantas.

Ha de entenderse que el término "material de propagación de plantas" indica todas las partes generativas de la planta tales como semillas y material de plantas vegetativo, tal como esquejes y tubérculos (por ejemplo, patatas), que pueden usarse para la multiplicación de la planta. Esto incluye semillas, raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas, brotes, vástagos y otras partes de plantas. También pueden incluirse plántulas y plantas jóvenes, que tienen que trasplantarse tras la germinación o tras emerger del suelo. Estos materiales de propagación de plantas pueden tratarse profilácticamente con un compuesto de protección de plantas o bien antes o bien en el momento de plantar o trasplantar.

Ejemplos de plantas de cultivo en las que pueden usarse las formulaciones incluyen, pero no se limitan a, cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; remolacha, por ejemplo remolacha azucarera o forrajera; fruta con pepitas, fruta con hueso y fruta de tipo baya, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo judías, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo colza, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, semillas de ricino, palma aceitera, cacahuetes o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabazas/calabacín, pepinos o melones; cultivos de fibra, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo naranjas, limones, pomelo o mandarinas; 30 verduras, por ejemplo espinaca, lechuga, espárrago, repollo, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, calabaza/calabacín o pimientos; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos para materias primas industriales, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza, caña de azúcar o palma aceitera; maíz; tabaco; frutos secos; café; té; plátanos; vino (uvas de mesa y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; estevia (*Stevia rebaudania*); plantas del caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, 40 árboles caducifolios y coníferas, y material de propagación, por ejemplo semillas, y productos cosechados de esas plantas.

El término "plantas de cultivo" también incluye aquellas plantas que se han modificado mediante métodos de mejora genética, mutagénesis o recombinantes, incluyendo los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollarse. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha modificado de manera que no se produzca en condiciones naturales mediante hibridación, mutaciones o recombinación natural (es decir, recombinación del material genético). En este caso, por lo general, uno o más genes se integrarán en el material genético de la planta con el fin de mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo- o polipéptidos, por ejemplo por medio de glicosilación o polímeros de unión tales como residuos prenilados, acetilados 50 o farnesilados o residuos de PEG.

Las formulaciones de la presente invención que contienen un compuesto insecticida pueden usarse para proteger plantas y cultivos en crecimiento del ataque o la infestación por insectos poniendo en contacto la planta/cultivo con una cantidad eficaz como pesticida de la formulación. El término "cultivo" se refiere tanto a cultivos en crecimiento como cosechados.

Las formulaciones de la presente invención que contienen al menos un compuesto insecticida, son particularmente importantes en el control de una multitud de insectos en diversas plantas cultivadas, tales como cereales, cultivos de raíces, cultivos oleaginosos, verduras, especias, plantas ornamentales, por ejemplo semilla de trigo duro u otro, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz dulce y maíz de campo), soja, cultivos oleaginosos, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza, nabo de campo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, patatas, hierba, pasto, césped, hierba forrajera, tomates, puerros, calabaza/calabacín, repollo, lechuga iceberg, pimienta, pepinos, melones, especies de *Brassica*, melones, judías, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas tales como patatas, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranio/pelargonio, pensamientos y género *Impatiens*.

- 10 En la mayoría de los casos, las formulaciones de la presente invención se diluyen con agua antes de aplicarse al lugar que va a tratarse. Las formulaciones de la presente invención se diluyen habitualmente con al menos 1 parte de agua, preferiblemente al menos 10 partes de agua, en particular al menos 100 partes de agua, por ejemplo con de 1 a 10.000, en particular desde 100 hasta 5.000 y más preferiblemente con de 500 a 2.000 partes de agua por una parte de la formulación (todas las partes se facilitan en partes en peso).
- 15 La dilución se logrará habitualmente vertiendo las formulaciones de la presente invención en agua. Habitualmente, la dilución se logra con agitación, por ejemplo removiendo, para garantizar un rápido mezclado de la formulación en agua. Sin embargo, no es necesaria agitación. Aunque la temperatura de mezclado no es crítica, el mezclado habitualmente se realiza a temperaturas que oscilan entre 0 y 50°C, en particular entre 10 y 30°C o a temperatura ambiente. El agua usada para mezclar habitualmente es agua corriente. Sin embargo, el agua ya puede contener
- 20 compuestos solubles en agua que se usan en protección de plantas, por ejemplo nutrientes, fertilizantes o pesticidas solubles en agua.

Las formulaciones de la presente invención, tras la dilución, se aplican mediante medios habituales que le son familiares a un experto.

- 25 Las formulaciones de la presente invención, que contienen un insecticida, tal como un compuesto de fenilpirazol y/o un compuesto piretroide, pueden aplicarse por ejemplo contra las siguientes plagas:

Insectos del orden de los lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Acronicta major*, *Adoxophyes orana*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp. tal como *Agrotis fucosa*, *Agrotis segetum*, *Agrotis ypsilon*; *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Anticarsia* spp., *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupaluspiniarius*, *Cacoecia murinana*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia*

30 *brumata*, *Chilo* spp. tal como *Chilo suppressalis*; *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Ephesia cautella*, *Ephesia kuehniella*, *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Evetria bouliana*, *Feltia* spp. tal como *Feltia subterranean*; *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Helicoverpa* spp. tal como *Helicoverpa armigera*, *Helicoverpa zea*;

35 *Heliothis* spp. tal como *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*; *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta padella*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma* spp. tal como *Laphygma exigua*; *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Lobesia botrana*, *Loxagrotis albicosta*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria* spp. tal como *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*; *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra* spp. tal como *Mamestra brassicae*; *Mocis repanda*, *Mythimna separanda*, *Orgyia pseudotsugata*, *Oria* spp., *Ostrinia* spp. tal como *Ostrinia nubilalis*; *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora* spp. tal como *Pectinophora gossypiella*; *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea* spp. tal como *Phthorimaea operculella*;

40 *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp. tal como *Pieris brassicae*, *Pieris rapae*; *Plathypena scabra*, *Plutella maculipennis*, *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera* spp. tal como *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*; *Thaumatopoea pityocampa*, *Thermesia gemmatilis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia* spp. tal como *Trichoplusia ni*; *Tuta absoluta* y *Zeiraphera canadensis*;

- Escarabajos (*Coleoptera*), por ejemplo *Acanthoscehdes obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agilus sinuatus*, *Agriotes* spp. tal como *Agriotes fuscicollis*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*; *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus*
- 50 *dispar*, *Anobium punctatum*, *Anomala rufocuprea*, *Anoplophora* spp. tal como *Anoplophora glabripennis*; *Anthonomus* spp. tal como *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*; *Anthrenus* spp., *Aphthona euphoridae*, *Apogonia* spp., *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria* spp. tal como *Atomaria linearis*; *Attagenus* spp., *Aulacophora femoralis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp. tal como *Bruchus lentis*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus rufimanus*; *Byctiscus betulae*, *Callosobruchus chinensis*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*,
- 55 *Cetonia aurata*, *Ceuthorrhynchus* spp. tal como *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*; *Chaetocnema tibialis*, *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp. tal como *Conoderus vespertinus*; *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Crioceris asparagi*, *Cryptorhynchus lapathi*, *Ctenicera* spp. tal como *Ctenicera destructor*; *Curculio* spp., *Dectes texanus*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp. tal como *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica virgifera*; *Epilachna* spp. tal como *Epilachna varivestis*, *Epilachna vigintioctomaculata*; *Epitrix* spp. tal como *Epitrix hirtipennis*; *Eutinobothrus brasiliensis*, *Faustinus cubae*, *Gibbium psilloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylobius abietis*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera brunneipennis*,
- 60

- Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Ips typographus*, *Lachnosterna consanguinea*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa* spp. tal como *Leptinotarsa decemlineata*; *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp. tal como *Lyctus bruneus*; *Melanotus communis*, *Meligetes* spp. tal como *Meligetes aeneus*; *Melolontha hippocastani*, *Melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp. tal como *Monochamus alternatus*;
- 5 *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oulema oryzae*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllobius piri*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllophaga* spp., *Phyllotreta* spp. tal como *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*; *Phyllophaga* spp., *Phyllopertha horticola*, *Popillia japonica*, *Premnotypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus* spp.
- 10 tal como *Sitophilus granaria*, *Sitophilus zeamais*; *Sfenophorus* spp. tal como *Sfenophorus levis*; *Sternechus* spp. tal como *Sternechus subsignatus*; *Symphiletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp. tal como *Tribolium castaneum*; *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp. y *Zabrus* spp. tal como *Zabrus tenebrioides*;
- Moscas, mosquitos (*Diptera*), por ejemplo *Aedes* spp. tal como *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*; *Anastrepha ludens*, *Anopheles* spp. tal como *Anopheles albimanus*, *Anopheles crucians*, *Anopheles freeborni*,
- 15 *Anopheles gambiae*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Anopheles sinensis*; *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya* spp. tal como *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*; *Chrysops atlanticus*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Cochliomyia* spp. tal como *Cochliomyia hominivorax*; *Contarinia* spp. tal como *Contarinia sorghicola*; *Cordilobia anthropophaga*, *Culex* spp. tal como *Culex nigripalpus*, *Culex pipiens*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culex tritaeniorhynchus*; *Culicoides furens*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Cuterebra* spp., *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia* spp. tal como *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*; *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp. tal como *Fannia canicularis*; *Gastrophilus* spp. tal como *Gasterophilus intestinalis*; *Geomyza Tripunctata*, *Glossina fuscipes*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp.,
- 20 *Hylemyia* spp. tal como *Hylemyia platura*; *Hypoderma* spp. tal como *Hypoderma lineata*; *Hyppobosca* spp., *Leptoconops torrens*, *Liriomyza* spp. tal como *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*; *Lucilia* spp. tal como *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*; *Lycoria pectoralis*, *Mansonina titillanus*, *Mayetiola* spp. tal como *Mayetiola destructor*; *Musca* spp. tal como *Musca autumnalis*, *Musca domestica*; *Muscina stabulans*, *Oestrus* spp. tal como *Oestrus ovis*; *Opomyza florum*, *Oscinella* spp. tal como *Oscinella frit*; *Pegomya hysocyami*, *Phlebotomus argentipes*, *Phorbia* spp.
- 25 tal como *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*; *Prosimulium mixtum*, *Psila rosae*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga* spp. tal como *Sarcophaga haemorrhoidalis*; *Simulium vittatum*, *Stomoxys* spp. tal como *Stomoxys calcitrans*; *Tabanus* spp. tal como *Tabanus atratus*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus lineola*, *Tabanus similis*; *Tannia* spp., *Tipula oleracea*, *Tipula paludosa* y *Wohlfahrtia* spp.;
- 30
- 35 *Trips* (*Thysanoptera*), por ejemplo *Baliothrips biformis*, *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips ssp.*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp. tal como *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*; *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorotherips cruentatus*, *Scirtothrips* spp. tal como *Scirtothrips citri*; *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp. tal como *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips tabaci*;
- 40
- Termitas (*Isoptera*), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Coptotermes formosanus*, *Heterotermes aureus*, *Heterotermes longiceps*, *Heterotermes tenuis*, *Leucotermes flavipes*, *Odontotermes* spp., *Reticulitermes* spp. tal como *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes virginicus*; *Termes natalensis*;
- 45
- Cucarachas (*Blattaria* - *Blattodea*), por ejemplo *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella asahinae*, *Blattella germanica*, *Grillotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta japonica*;
- 50
- Chinches, pulgones, chicharras, moscas blancas, cochinillas, cigarras (*Hemiptera*), por ejemplo *Acrosternum* spp. tal como *Acrosternum hilare*; *Acyrtosiphon* spp. tal como *Acyrtosiphon onobrychis*, *Acyrtosiphon pisum*; *Adelges laricis*, *Aeneolamia* spp., *Agonosцена* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis* spp. tal como
- 55 *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis sambuci*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Arboridia apicalis*, *Arilus critatus*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp. tal como *Bemisia argentifolii*, *Bemisia tabaci*; *Blissus* spp. tal como *Blissus leucopterus*; *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligopya marginata*, *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Capitophorus horni*, *Carneocephala fulgida*, *Cavelerius* spp., *Ceraplastes* spp., *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Clorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Cimex* spp. tal como *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*; *Coccothylus halli*, *Coccus* spp., *Creontiades dilutus*, *Cryptomyzus ribis*, *Cryptomyzus ribis*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dalbulus* spp., *Dasyneus piperis*, *Dialeurades* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Doralis* spp., *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp.
- 60 tal como *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Dysaphis radicola*; *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysdercus* spp. tal como *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*; *Dysmoccus* spp., *Empoasca* spp. tal como *Empoasca fabae*, *Empoasca solana*; *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Eurygaster* spp. tal como *Eurygaster integriceps*; *Euscelis*

- 5 *bilobatus*, *Euschistus* spp. tal como *Euschistus heros*, *Euschistus impictiventris*, *Euschistus servus*; *Geococcus coffeae*, *Halyomorpha* spp. tal como *Halyomorpha halys*; *Heliopeltis* spp., *Homalodisca coagulata*, *Horcias nobillellus*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Leptocorisa* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lipaphis erysimi*, *Lygus* spp. tal como
- 10 *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*; *Macropes excavatus*, *Macrosiphum* spp. tal como *Macrosiphum rosae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*; *Mahanarva fimbriolata*, *Megacopta cribraria*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraus*, *Melanaphis sacchari*, *Metcafiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Miridae* spp., *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp. tal como *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Myzus varians*; *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp. tal como *Nephotettix malayanus*, *Nephotettix nigropictus*, *Nephotettix parvus*,
- 15 *Nephotettix virescens*; *Nezara* spp. tal como *Nezara viridula*; *Nilaparvata lugens*, *Oebalus* spp., *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp. tal como *Pemphigus bursarius*; *Pentomidae*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella saccharicida*, *Fenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp. tal como *Piezodorus guildinii*, *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria piriformis*, *Psallus seriatus*, *Pseudacysta perseae*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp. tal como *Pseudococcus comstocki*; *Psylla* spp. tal como *Psylla mali*, *Psylla piri*; *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Reduvius senilis*, *Rhodnius* spp., *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum* spp. tal como *Rhopalosiphum pseudobrassicae*, *Rhopalosiphum insertum*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*; *Sagatodes* spp., *Sahlbergella singularis*, *Saissetia* spp., *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Scotinophora* spp., *Selenaspidus articulatus*, *Sitobion avenae*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Solubea insularis*, *Stephanitis nashi*, *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Thyanta* spp. tal como *Thyanta perditor*; *Tibraca* spp., *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp. tal como *Toxoptera aurantii*; *Trialeurodes* spp. tal como *Trialeurodes vaporariorum*; *Triatoma* spp., *Trioza* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp. tal como *Unaspis yanonensis*; y *Viteus vitifolii*;
- 25 Hormigas, abejas, avispas, moscas de sierra (*Hymenoptera*), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Bombus* spp., *Camponotus floridanus*, *Crematogaster* spp., *Dasymutilla occidentalis*, *Diprion* spp., *Dolichovespula maculata*, *Hoplocampa* spp. tal como *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*; *Lasius* spp. tal como *Lasius niger*, *Linepithema humile*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula germanica*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula vulgaris*, *Pheidole megacephala*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Polistes rubiginosa*, *Solenopsis geminata*,
- 30 *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Vespa* spp. tal como *Vespa crabro* y *Vespa squamosa*;
- 35 Grillos, saltamontes, langostas (*Orthoptera*), por ejemplo *Acheta domestica*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, *Dociostaurus maroccanus*, *Gryllotalpa africana*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Locusta migratoria*, *Locustana pardalina*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Oedaleus senegalensis*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Tachycines asynamorus* y *Zonozerus variegatus*;
- Tijereta (*Dermaptera*), por ejemplo *Forficula auricularia*,
- 40 Piojos (*Phthiraptera*), por ejemplo *Damalinia* spp., *Pediculus* spp. tal como *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*; *Pthirus pubis*, *Haematopinus* spp. tal como *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*; *Linognathus* spp. tal como *Linognathus vituli*; *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*, *Trichodectes* spp.;
- Pulgas (*Siphonaptera*), por ejemplo *Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans* y *Nosopsyllus fasciatus*.
- Los compuestos de la fórmula (I) también son adecuados para combatir eficazmente plagas de artrópodos diferentes de insectos tal como, en particular las siguientes plagas:
- 45 Arácnidos (*Arachnida*), tal como ácaros, por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tal como *Amblyomma* spp. (por ejemplo *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*), *Argas* spp. (por ejemplo *Argas persicus*), *Boophilus* spp. (por ejemplo *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*), *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma* spp. (por ejemplo *Hyalomma truncatum*), *Ixodes* spp. (por ejemplo *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*), *Ornithodoros* spp. (por ejemplo *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*), *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes* spp. (por ejemplo *Psoroptes ovis*), *Rhipicephalus* spp. (por ejemplo *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*), *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp. (por ejemplo *Sarcoptes scabiei*) y *Eriophyidae* spp. tal como *Acaria sheldoni*, *Aculops* spp. (por ejemplo *Aculops pelekassi*), *Aculus* spp. (por ejemplo *Aculus schlechtendali*), *Epitrimerus piri*, *Phyllocoptruta oleivora* y *Eriophyes* spp. (por ejemplo *Eriophyes sheldoni*); *Tarsonemidae* spp. tal como *Hemitarsonemus* spp., *Phytonemus pallidus* y *Poliphagotarsonemus latus*, *Stenotarsonemus* spp.; *Tenuipalpidae* spp. tal como *Brevipalpus* spp. (por ejemplo *Brevipalpus phoenicis*); *Tetranychidae* spp. tal como *Eotetranychus* spp., *Eutetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*; *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp. (por ejemplo *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*), *Metatetranychus* spp. y *Oligonychus* spp. (por ejemplo *Oligonychus pratensis*),
- 60

Vasates lycopersici; Araneida, por ejemplo *Latrodectus mactans* y *Loxosceles reclusa* y *Acarus siro*, *Choriopetes spp.*, *Scorpio maurus*;

Pececillo de plata, termobia (*Thysanura*), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*;

Ciempíes (*Chilopoda*), por ejemplo *Geophilus spp.*, *Scutigera spp.* tal como *Scutigera coleoptrata*;

5 Milpiés (*Diplopoda*), por ejemplo *Blaniulus guttulatus*, *Narceus spp.*,

Colémbolos (*Collembola*), por ejemplo *Onychiurus ssp.* tal como *Onychiurus armatus*,

También son adecuados para controlar nematodos: nematodos parásitos de plantas tales como nematodos de nódulos radiculares, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica* y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*,
10 *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* y otras especies de *Heterodera*; nematodos de las agallas, especies de *Anguina*; nematodos foliares y del tallo, especies de *Aphelenchoides* tales como *Aphelenchoides besseyi*; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus lignicolus* Mamiya et Kiyohara, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*;
15 nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos de tallos y bulbos, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de vaina y pseudo-vaina, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos de nódulos radiculares, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de
20 *Longidorus*; nematodos lesionadores, *Pratylenchus brachyurus*, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrachodorus*; nematodos del raquitismo, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus* tales como *Tylenchulus semipenetrans*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

Los ejemplos de especies de plagas adicionales que pueden controlarse mediante los compuestos de fórmula (I) incluyen: de la clase de Bivalva, por ejemplo, *Dreissena spp.*; de la clase Gastropoda, por ejemplo, *Arion spp.*,
30 *Biomphalaria spp.*, *Bulinus spp.*, *Deroceras spp.*, *Galba spp.*, *Lymnaea spp.*, *Oncomelania spp.*, *Succinea spp.*; de la clase de los helmintos, por ejemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Acylostoma braziliensis*, *Ancylostoma spp.*, *Ascaris lubricoides*, *Ascaris spp.*, *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum spp.*, *Chabertia spp.*, *Clonorchis spp.*, *Cooperia spp.*, *Dicrocoelium spp.*, *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola spp.*,
35 *Haemonchus spp.* tal como *Haemonchus contortus*; *Heterakis spp.*, *Hymenolepis nana*, *Hyostrogylus spp.*, *Loa Loa*, *Nematodirus spp.*, *Oesophagostomum spp.*, *Opisthorchis spp.*, *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia spp.*, *Paragonimus spp.*, *Schistosoma spp.*, *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides spp.*, *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus spp.*, *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*; del orden Isopoda, por ejemplo, *Armadillidium vulgare*,
40 *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*; del orden Symphyla, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

Los ejemplos adicionales de especies de plagas que pueden controlarse mediante los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Anisoplia austriaca*, *Apamea spp.*, *Austroasca viridigrisea*, *Baliothrips biformis*, *Caenorhabditis elegans*,
45 *Cephus spp.*, *Ceutorhynchus napi*, *Chaetocnema aridula*, *Chilo auricilius*, *Chilo indicus*, *Chilo polichrysus*, *Chortiocetes terminifera*, *Cnaphalocroci medinalis*, *Cnaphalocrosis spp.*, *Colias eurytheme*, *Collops spp.*, *Cornitermes cumulans*, *Creontiades spp.*, *Cyclocephala spp.*, *Dalbulus maidis*, *Deroceras reticulatum*, *Diatrea saccharalis*, *Dichelops furcatus*, *Diadipsa armigera*, *Diloboderus spp.* tal como *Diloboderus abderus*; *Edessa spp.*, *Epinotia spp.*, *Formicidae*, *Geocoris spp.*, *Globitermes sulfureus*, *Grillotalpidae*, *Halotydeus destructor*, *Hipnodes bicolor*, *Hydrellia philippina*, *Julus spp.*, *Laodelphax spp.*, *Leptocorsia acuta*, *Leptocorsia oratorius*, *Liogenys fuscus*, *Lucillia spp.*, *Lyogenys fuscus*, *Mahanarva spp.*, *Maladera matrida*, *Marasmia spp.*, *Mastotermes spp.*, *Mealybugs*, *Megascelis ssp*, *Metamasius*
50 *hemipterus*, *Microtheca spp.*, *Mocis latipes*, *Murgantia spp.*, *Mythemina separata*, *Neocapritermes opacus*, *Neocapritermes parvus*, *Neomegalotomus spp.*, *Neotermes spp.*, *Nymphula depunctalis*, *Oebalus pugnax*, *Orseolia spp.* tal como *Orseolia oryzae*; *Oxycaraenus hyalinipennis*, *Plusia spp.*, *Pomacea canaliculata*, *Procornitermes ssp*, *Procornitermes triacifer*, *Psyllioides spp.*, *Rachiplusia spp.*, *Rhodopholus spp.*, *Scaptocoris castanea*, *Scaptocoris spp.*, *Scirpophaga spp.* tal como *Scirpophaga incertulas*, *Scirpophaga innotata*; *Scotinophara spp.* tal como *Scotinophara*
55 *coarctata*; *Sesamia spp.* tal como *Sesamia inferens*, *Sogaella frucifera*, *Solenopsis geminata*, *Spissistilus spp.*, *Stalk borer*, *Stenchaetothrips biformis*, *Stenotarsonemus spinki*, *Sylepta derogata*, *Telehin licus*, *Trichostrongylus spp.*

Si la formulación según la invención contiene un compuesto insecticida orgánico que es activo contra patógenos del arroz, la composición también puede usarse para combatir patógenos del arroz, tales como gorgojo acuático del arroz (*Lissorhoptus oryzaphilus*), barrenador del arroz (*Chilo suppressalis*), enrollador de hojas de arroz, escarabajo de hoja

de arroz, minador de la hoja de arroz (*Agromyza oryzae*), chicharras (*Nephotettix spp.*; especialmente chicharras marrones pequeñas, chicharras verdes del arroz), saltahojas (*Delphacidae*; especialmente saltahojas de espalda blanca, saltahojas marrón del arroz), chinches hediondas.

- 5 La formulación según la invención puede aplicarse de manera convencional, habitualmente como una dilución acuosa que se obtiene diluyendo las microemulsiones con agua. La tasa de aplicación requerida de los compuestos activos puros sin formulación auxiliar depende de la densidad de la infestación perjudicial, del estadio de desarrollo de las plantas, de las condiciones climáticas de la ubicación donde se usa la composición y del método de aplicación. En general, la tasa de aplicación es de desde 0,001 hasta 3 kg/ha, preferiblemente desde 0,005 hasta 2 kg/ha y en particular desde 0,01 hasta 1 kg/ha, desde 0,1 g/ha hasta 1 kg/ha, desde 1 g/ha hasta 500 g/ha o desde 5 g/ha hasta 500 g/ha de sustancia activa.

10 Las formulaciones diluidas se aplican a las plantas principalmente mediante pulverización, en particular pulverización foliar. La aplicación puede llevarse a cabo mediante técnicas de pulverización acostumbradas usando, por ejemplo, agua como portador y tasas de líquido de pulverización de desde aproximadamente 100 hasta 1000 l/ha (por ejemplo desde 300 hasta 400 l/ha).

- 15 Además, puede ser útil aplicar las formulaciones según la invención conjuntamente como una mezcla con otros productos de protección de cultivos, por ejemplo con pesticidas o agentes para controlar hongos o bacterias fitopatógenos. También es de interés la miscibilidad con disoluciones de sales minerales que se emplean para tratar deficiencias nutricionales y de elementos traza. También pueden añadirse aceites no fitotóxicos y concentrados de aceite.

- 20 Las formulaciones de la presente invención son particularmente útiles para la protección de material de propagación de plantas frente a plagas de insectos, en particular frente a plagas de insectos que viven en el suelo, y de las raíces y brotes de la planta resultante contra plagas del suelo e insectos foliares.

- 25 La presente invención se refiere a un método para la protección de material de propagación de plantas, es decir semillas, frente a insectos, en particular frente a insectos del suelo, y de las raíces y brotes de plántulas frente a insectos, en particular frente a insectos del suelo y foliares, comprendiendo dicho método poner en contacto las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con una formulación de la presente invención. Se prefiere particularmente un método en el que se protegen las raíces y brotes de la planta, más preferiblemente un método en el que los brotes de las plantas se protegen frente a insectos perforadores y chupadores, lo más preferiblemente un método en el que los brotes de la planta se protegen frente a pulgones.

- 30 El término "semilla" incluye semillas y propágulos de plantas de todo tipo incluyendo, pero sin limitarse a semillas verdaderas, fragmentos de semillas, chupones, cormos, bulbos, fruto, tubérculos, granos, esquejes, brotes cortados y similares y significa en una realización preferida semillas verdaderas. El término tratamiento de "semillas" incluye todas las técnicas de tratamiento de semillas adecuadas conocidas en la técnica, tales como revestimiento de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreo de semilla, imbibición de semillas y peletización de semillas.

- 35 La presente invención también se refiere a semillas recubiertas con o que contienen la formulación de la presente invención. El término "recubiertas con y/o que contienen" generalmente significa que el componente activo es la parte principal sobre la superficie del producto de propagación en el momento de la aplicación, aunque una mayor o una menor parte del componente puede penetrar en el producto de propagación, dependiendo del método de aplicación. Cuando se re(plant) dicho producto de propagación, puede absorber el componente activo. La semilla adecuada es semilla de cereales, cultivos de raíces, cultivos oleaginosos, verduras, especias, plantas ornamentales, por ejemplo semilla de trigo duro u otro, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz dulce y maíz de campo), soja, cultivos oleaginosos, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza, nabo de campo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, patatas, hierba, pasto, césped, hierba, colza, nabo de campo, remolacha azucarera, repollo, lechuga iceberg, pimiento, pepinos, melones, especies de Brassica, melones, judías, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas tales como patatas, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranio/pelargonio, pensamientos y género *Impatiens*.

Además, las formulaciones de la presente invención también pueden usarse para el tratamiento semillas de plantas, que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas debido a la reproducción, incluyendo métodos de ingeniería genética.

- 50 La aplicación del tratamiento de semillas se lleva a cabo mediante pulverización del material de propagación de plantas con una cantidad eficaz de la formulación antes de la siembra de las plantas y antes de que las plantas emerjan.

- En el tratamiento del material de propagación de plantas, las formulaciones correspondientes se aplican tratando el material de propagación de plantas con una cantidad eficaz de la formulación. En el presente documento, las tasas de aplicación del insecticida orgánico a) son generalmente de desde 0,1 g hasta 10 kg por 100 kg de material de propagación de plantas, preferiblemente desde 1 g hasta 5 kg por 100 kg de material de propagación de plantas, en particular desde 1 g hasta 2,5 kg por 100 kg de material de propagación de plantas. Para cultivos específicos tales como lechuga y cebollas, las tasas pueden ser superiores.

La invención se refiere además al uso de las formulaciones según la invención para la protección de materiales orgánicos no vivos contra plagas que no afectan a cultivos tales como las plagas que no afectan a cultivos de las clases *Chilopoda* y *Diplopoda* y de los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Dermaptera*, *Hemiptera*, *Hymenoptera*, *Orthoptera*, *Siphonaptera*, *Thysanura*, *Phthiraptera*, *Araneida*, *Parasitiformes* y *Acaridida* y hongos que dañan la madera.

5

La presente invención también se refiere a un método para la protección de materiales orgánicos no vivos contra plagas que no afectan a cultivos tal como se mencionó anteriormente que comprende poner en contacto las plagas o su suministro de alimento, hábitat, terrenos de reproducción, su lugar o los propios materiales orgánicos no vivos con una cantidad eficaz como pesticida de una formulación según la invención.

10 Además, una formulación según la invención, que contiene un compuesto activo como insecticida, puede usarse para proteger materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa, por ejemplo para proteger materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa contra plagas que no afectan a cultivos de los órdenes *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Hymenoptera* y *Orthoptera*, lo más preferiblemente de los órdenes *Isoptera*.

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

20 Además, las formulaciones de la presente invención que contienen un compuesto activo como insecticida pueden usarse para la protección de animales contra plagas que no afectan a cultivos de la clase *Chilopoda* y de los órdenes *Araneida*, *Hemiptera*, *Diptera*, *Phthiraptera*, *Siphonaptera*, *Parasitiformes* y *Acaridida* mediante el tratamiento de las plagas en cuerpos de agua y/o en y alrededor de edificios incluyendo, pero sin limitarse a, paredes, suelo, acumulaciones de estiércol, césped, pastos, alcantarillado y materiales usados en la construcción de edificios y también mosquiteras, colchones y ropa de cama, con una formulación según la presente invención.

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

30 Además, una formulación según la invención que contiene un compuesto activo como insecticida puede usarse para proteger materiales de madera, tales como árboles, vallas de madera, traviesas, etc. y edificios, tales como casas, edificios anexos, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, pieles, fibras, artículos de vinilo, hilos y cables eléctricos, etc. frente a hormigas y/o termitas y para controlar que las hormigas y termitas dañen cultivos o al ser humano (por ejemplo cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Una formulación según la invención, que comprende al menos un insecticida puede aplicarse no solo a la superficie del suelo circundante o a la tierra bajo el suelo con el fin de proteger los materiales de madera, sino que también puede aplicarse a artículos madereros, tales como superficies del hormigón bajo el suelo, postes de nicho, vigas, contrachapado, muebles, etc., artículos de madera, tales como tableros de partículas, medios tableros, etc. y artículos de vinilo, tales como hilos eléctricos recubiertos, láminas de vinilo, material termoaislante, tal como espumas de estireno, etc.

35

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

40 Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la presente invención. El alcance de esta invención no debe considerarse limitado por los ejemplos, sino que engloba todo el contenido definido en las reivindicaciones. En los ejemplos, todos los porcentajes son porcentajes en peso de la composición total.

I Analítica:

45 Los tamaños de partícula pueden determinarse mediante dispersión dinámica de la luz, por ejemplo con un dispositivo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments, un dispositivo Nanotrak de Particle Metrix GmbH o un dispositivo Nanofox de Sympatec. Generalmente, los tamaños de partícula se determinan en formulaciones diluidas (en agua) a 25°C.

Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro rotacional a 20°C según la norma DIN 51398-01:1998.

El pH de las formulaciones se determinó por medio de un pH-metro según CIPAC MT 75.3.

II Componentes:

50 Polímero hiperramificado HYP1: policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con cadenas de PEG (grado de funcionalización del 100%).

a) Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos hidroxilo terminales

Se cargaron inicialmente 2298 g del producto de reacción de trimetilolpropano con 15,7 mol de óxido de propileno, 284 g de carbonato de dietilo y 2 g del catalizador laurato de dibutilestano (DBTL) y se calentaron hasta la ebullición. Se agitó la mezcla de reacción en ebullición (aproximadamente 14 h) hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción había disminuido como resultado del enfriamiento por evaporación del etanol liberado hasta una temperatura constante de aproximadamente 143°C. Entonces se reemplazó el condensador de reflujo por un aparato de destilación y se separó por destilación el etanol formado en la reacción, en el transcurso de lo cual la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 230°C. Se recogió el etanol en un matraz de fondo redondo enfriado y se pesó y de ese modo se determinó la conversión como un porcentaje en relación con la conversión completa teóricamente posible. Tras lograr una conversión del 89%, se hizo pasar nitrógeno seco a través de la mezcla de reacción a una temperatura de 160°C durante 1 hora, con el fin de retirar cantidades residuales de monómeros todavía presentes. A continuación se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente.

El polímero formado ($M_n = 2400$ g/mol; $M_w = 4600$ g/mol; número de OH: 87 mg de KOH/g de polímero) se obtuvo en forma de un líquido amarillo, altamente viscoso que no era soluble en agua.

b) Núcleo de policarbonato hiperramificado, funcionalizado con cadenas de polietilenglicol (grado de funcionalización del 100%)

b.1) Se cargaron inicialmente 123,5 g de monometil éter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y liberó de residuos de agua a 80°C a presión reducida. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se colocó la mezcla bajo nitrógeno y se disolvió el polímero en 123,5 g de acetato de butilo. Entonces se añadieron 50,0 g de diisocianato de isofoforona y se calentó la mezcla hasta 50°C. La adición de 19 mg de neodecanoato de cinc disuelto en 1 ml de acetato de butilo comenzó la reacción que se realizó a 50°C a lo largo del transcurso de 3,5 h hasta un contenido en NCO del 2,87%. Posteriormente, se finalizó la reacción enfriando hasta -20°C. El producto de reacción se usó directamente en la siguiente fase b.2 sin tratamiento final adicional.

b.2) Se cargaron inicialmente 30,1 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófobo de la fase a) y se mezclaron bajo nitrógeno con 71,0 g de la mezcla de reacción de la etapa b.1. Entonces se calentó la mezcla hasta 80°C y se inició la reacción añadiendo 7 mg de DBTL disuelto en 1 ml de acetato de butilo. Tras la conversión completa de todos los grupos NCO (contenido en NCO del 0%), se enfrió la mezcla y se retiró el disolvente a presión reducida. Finalmente, se obtuvo el polímero hiperramificado ($M_n = 5070$ g/mol) en forma de un líquido amarillo, altamente viscoso que era completamente soluble en agua.

Otros componentes:

Componente activo 1: Fipronil, 93,1% de pureza
Componente activo 2: Piraclostrobina, >95% de pureza
Componente activo 3: alfa-cipermetrina, > 95 % de pureza

Disolventes LM1:

LM1.1 lactato de n-propilo

Disolventes LM2:

LM2.1 lactato de 2-etilhexilo

Disolventes LM3:

LM3.1 N-octil-pirrolidona

Disolventes LM4:

LM4.1 propilenglicol (predominantemente 1,2-propanol)

Tensioactivos:

Tensioactivo 1 Etoxilato de un iso-oxoalcohol C13, 5 OE*;

Tensioactivo 2 Etoxilato de un iso-oxoalcohol C13, 10 OE*;

Tensioactivo 3 Etoxilato de un iso-oxoalcohol C13, 7 OE*;

Tensioactivo 4 Sal de amonio de un triestirilfenil éter sulfato de poli(oxietileno);

Tensioactivo 5 Triestiril éter de poli(oxietileno), HLB 14,4.

*OE, unidades de repetición de óxido de etileno

III. Preparación de las formulaciones de la invención:

Ejemplos 1 - 9 (procedimiento general)

5 i) Se cargaron los disolventes tal como se facilita en la tabla 1, a excepción del disolvente LM 4.1, en un recipiente equipado con un agitador. Entonces se añadió el componente activo o la mezcla de componentes activos y se agitó la mezcla hasta que fue homogénea. Entonces se añadió el tensioactivo y se agitó de nuevo la mezcla hasta que se obtuvo una disolución no acuosa homogénea.

ii) En un recipiente independiente, se disolvió el biocida en la cantidad de agua requerida. Entonces, se añadieron el disolvente LM 4.1 y el polímero hiperramificado, si se requiere, y se agitó la mezcla hasta que se obtuvo una disolución acuosa homogénea.

10 iii) Se mezclaron la disolución no acuosa de la etapa i) y la disolución acuosa de la etapa ii) con agitación suave. De ese modo se obtuvo una formulación líquida transparente y uniforme.

Las formulaciones así obtenidas son líquidos transparentes y uniformes. Las formulaciones tienen una viscosidad (Brookfield, 20°C, 100 s⁻¹) de 200-300 mPa.s. Los pH de las formulaciones netas se facilitan en la tabla 2. La densidad de la formulación (20°C) es de aproximadamente 1,004 - 1,042 g/l.

15 Las formulaciones pueden diluirse fácilmente con agua (agua D, Cipac) formando de ese modo diluciones de opacas a turbias. Los pH de las diluciones acuosas al 1% (agua desionizada) son aproximadamente pH 4,0-4,2.

Las muestras de la formulación 1 se almacenaron durante 14 días a 54°C. Entonces se determinaron el aspecto visual, el contenido de componente activo y el pH de la formulación neta y de la formulación tras la dilución. Los resultados se resumen en la tabla 2. Los resultados indican que la formulación 1 era perfectamente estable.

20 Tabla 1: Ejemplos de formulación 1 a 10

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Componente *									
Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Componente activo 1	50	50	50	50	50	50	50	98	98
Componente activo 2	0	0	0	0	0	0	0	60	60
HY1	96	0	0	0	0	0	0	150	150
LM1.1	112	112	112	112	112	112	112	95	85
LM2.1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
LM3.1	162	162	162	162	162	162	162	205	155
LM4.1	130	156	176	156	176	156	176	0	75
Tensioactivo 1	44	44	40	48	44	40	36	0	0
Tensioactivo 2	88	88	80	96	88	80	72	0	0
Tensioactivo 3	0	0	0	0	0	0	0	40	35
Tensioactivo 4	88	88	80	96	88	80	72	0	140
Tensioactivo 5	0	0	0	0	0	0	0	150	0
Biocida	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agua	178	248	248	228	228	268	268	149	149
* Las cantidades de los componentes se facilitan en "g"									

Tabla 2: Propiedades del ejemplo de formulación 1

Formulación	1
pH formulación neta (0) ¹⁾	4,4
pH formulación neta (14d) ²⁾	3,9
pH 1 % (0) ³⁾	4,1
pH 1 % (14d) ⁴⁾	3,7
Aspecto (0) ⁵⁾	+
Aspecto (14d) ⁶⁾	+
Al (0) [g/l] ⁷⁾	47,6
Al (14d) [g/l] ⁸⁾	47,7
1) pH de la formulación neta, directamente tras su preparación	
2) pH de la formulación neta tras 2 semanas de almacenamiento a 54°C	
3) pH de la dilución acuosa al 1% de la formulación, directamente tras su preparación	
4) pH de la dilución acuosa al 1% de la formulación, after 2 semanas de almacenamiento a 54°C	
5) aspecto visual de la formulación neta, directamente tras su preparación (+ indica formulación ópticamente más transparente)	
6) Aspecto visual de la formulación neta tras 2 semanas de almacenamiento a 54°C	

- 7) Concentración de fipronil, directamente tras la preparación
 8) Concentración de fipronil tras 2 semanas de almacenamiento a 54°C

Prueba biológica: Control de la termita subterránea oriental *Reticulitermes flavipes*

Se realizaron bioensayos en placas de Petri de 60 X 15 mm con una capa de agar al 1% para dar humedad y 20 termitas trabajadoras por placa. Se realizaron tres repeticiones. El % de mortalidad media se basó por tanto en 60 termitas (20 termitas por repetición).

5 Bioensayo:

Se diluyó 1 parte de la formulación con 75 partes de agua. Las diluciones se incorporaron en suelo arenoso limoso a mano añadiendo la formulación diluida al suelo y agitando la mezcla con el uso de un mezcladora de rodillos comercial. Se permitió que el suelo se asentara durante la noche. Entonces se secó el suelo al aire durante 24 horas antes de la introducción en las placas de ensayo. Se colocaron 2 g de suelo en una placa de Petri. Se usó un fragmento de 1 cm X 1 cm de papel de filtro de humedad como fuente de alimento. Se usó un concentrado de suspensión convencional de fipronil como patrón S1 y se usó suelo sin tratar como control C1. Las placas de prueba se mantuvieron a aproximadamente 26°C y el 85% de HR. Se colocaron 20 termitas trabajadoras en las placas y se observaron las placas diariamente durante 13 días para determinar la mortalidad. La concentración de componente activo en el suelo fue de 0,5 ppm, 0,75 ppm y 1 ppm, respectivamente. Los resultados se resumen en la tabla 3. Se usó la siguiente clasificación

- < 20% de mortalidad

O 20 - < 50% de mortalidad

+ 50 - < 70% de mortalidad

++ 70 - 100% de mortalidad

20

Tabla 3:

Formulación	1	C1 ¹⁾	C2 ²⁾	C ³⁾
DAE1 ⁴⁾				
0,5 ppm	+	-	-	-
0,75 ppm	++	-	O	
1,0 ppm	++	O	O	
DAE2 ⁴⁾				
0,5 ppm	++	+	+	-
0,75 ppm	++	+	+	
1,0 ppm	++	++	+	

1) C1 = Comparativo 1: Concentrado de suspensión convencional de fipronil

2) C2 = Comparativo 2: Mezcla del concentrado de suspensión convencional de fipronil con polímero hiperramificado HYP1 en una razón en peso de 1:1

3) Aplicación de agua (Control)

4) DAE: Días after la exposición

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n de microemulsi3n acuosa de pesticida, que comprende
 - a) al menos un compuesto pesticida org3nico P que tiene una solubilidad de como m3ximo 1 g/l en agua desionizada a 20°C y 1 bar que est3 presente en la formulaci3n en forma disuelta;
 - 5 b) al menos un disolvente org3nico LM1 que se selecciona de lactatos de alquilo C₁-C₄;
 - c) al menos un disolvente org3nico LM2 que se selecciona de lactatos de alquilo C₅-C₁₂;
 - d) al menos un disolvente org3nico LM3 que se selecciona de N-(alquil C₄-C₁₂)pirrolidonas;
 - e) al menos un tensioactivo S seleccionado de tensioactivos ani3nicos y tensioactivos no i3nicos y mezclas de los mismos; y
 - 10 f) agua.
2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el disolvente org3nico LM1 se selecciona de lactato de etilo, lactato de n-propilo y lactato de isopropilo y mezclas de los mismos.
3. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente LM2 es lactato de 2-etilhexilo.
- 15 4. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la raz3n en masa del disolvente LM1 con respecto al disolvente LM2 est3 en el intervalo de desde 20:1 hasta 1:5.
5. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente LM3 se selecciona de 1-(n-hexil)-2-pirrolidona, 1-(n-octil)-2-pirrolidona, 1-(2-etilhexil)-2-pirrolidona y 1-dodecil-2-pirrolidona.
- 20 6. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un tensioactivo comprende al menos un tensioactivo no i3nico.
7. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo no i3nico se selecciona del grupo que consiste en homo- o cop3lmeros de 3xidos de alquilenos C₂-C₃, alquil C₈-C₂₂ 3xteres de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃), alquil C₁-C₁₆-bencenos 3xteres de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃), mono, di o triestirilfenil 3xteres de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃), condensados de mono o diestirilfenil 3xter de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃)-formaldeh3do, y mezclas de los mismos.
- 25 8. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo ani3nico se selecciona del grupo que consiste en las sales de alquil C₁-C₁₆-bencenosulfonatos, alquil C₁-C₁₆-naftalenosulfonatos, lignosulfonatos, condensados de naftalenosulfonato-formaldeh3do, condensados de alquil C₁-C₁₆-naftalenosulfonato-formaldeh3do, alquil C₈-C₂₂ 3xter sulfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃, alquil C₈-C₂₂ 3xter fosfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃, alquil C₁-C₁₆-bencenos 3xter sulfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃, alquil C₁-C₁₆-bencenos 3xter fosfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃, alquil C₈-C₂₂- sulfatos, dialquil C₄-C₁₈-sulfosuccinatos, mono, di o triestirilfenil 3xter sulfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃, mono, di o triestirilfenil 3xter fosfatos polioxi-alquilenos C₂-C₃, policarboxilatos de polioxi3tileno, y mezclas de los mismos.
- 30 9. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo comprende al menos un primer tensioactivo no i3nico, que se selecciona de alquil C₈-C₂₂ 3xteres de poli(oxi-alquilenos C₂-C₃) y al menos un segundo tensioactivo, que se selecciona de mono, di o triestirilfenil 3xteres de polioxi-alquilenos C₂-C₃ y las sales de mono, di o triestirilfenil 3xter sulfatos de polioxi-alquilenos C₂-C₃.
10. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto pesticida se selecciona de compuestos insecticidas de 1-fenilpirazol, fungicidas de estrobilurina, compuestos piretroides, fungicidas de triazol, fungicidas de anilida y mezclas de los mismos.
- 40 11. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto pesticida comprende un compuesto insecticida de 1-fenilpirazol, en particular fipronil.
12. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
 - a) desde el 1 hasta el 30% en peso del al menos un compuesto pesticida P;
 - 45 b) desde el 3 hasta el 30% en peso de al menos un disolvente LM1;
 - c) desde el 1 hasta el 20% en peso de al menos un disolvente LM2;
 - d) desde el 10 hasta el 50% en peso de al menos un disolvente LM3;

e) desde el 5 hasta el 30% en peso del al menos un tensioactivo; y

f) desde el 5 hasta el 50% en peso de agua;

donde cada cantidad dada en % en peso se basa en el peso de la formulación.

5 13. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene uno o más disolventes adicionales LM4, que se seleccionan de alcoholes C₁-C₄, glicerina y alquilenglicoles C₂-C₆.

14. Uso de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para combatir plagas dañinas para las plantas, para la protección de plantas o la protección de semillas o para la protección de material no vivo contra el ataque o la infestación por plagas dañinas para las plantas.

15. Uso de una mezcla de disolventes que comprende

- 10
- al menos un disolvente orgánico LM1 que se selecciona de lactatos de alquilo C₂-C₄;
 - al menos un disolvente orgánico LM2 que se selecciona de lactatos de alquilo C₅-C₁₂;
 - al menos un disolvente orgánico LM3 que se selecciona de N-(alquil C₄-C₁₂)pirrolidonas;

para preparar una formulación de microemulsión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, que tiene una solubilidad de como máximo 1 g/l en agua desionizada a 20°C y 1 bar.