

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063501- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:52:44 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BAYER CROPSCIENCE AG**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim,
AlemaniaDomicilio: Monheim,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Peter-Wilhelm KROHN**
Heinrich-von-Kleist-Platz Nr. 4,
51373 Leverkusen,
Alemania3. **Heike HUNGENBERG**
Grünwaldstrasse 39b,
40764 Langenfeld,
Alemania2. **Rolf Christian BECKER**
Am Bremsenfeld 13,
51399 Burscheid,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/013623Fecha: 17 de diciembre de 2005Publicación Internacional No. WO 2006/069655 A1Fecha: 6 de julio de 2006

6

Título (54)**MEZCLAS SINÉRGICAS CON EFECTO INSECTICIDA Y FUNGICIDA**

7

Clasificación Internacional (51) A01N 037/046

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

24 de diciembre de 2004

(31) Número de Solicitud

102004062512.3

9

Comprobante de pago No.: 07-49,058**Fecha:** 20 de junio de 2007

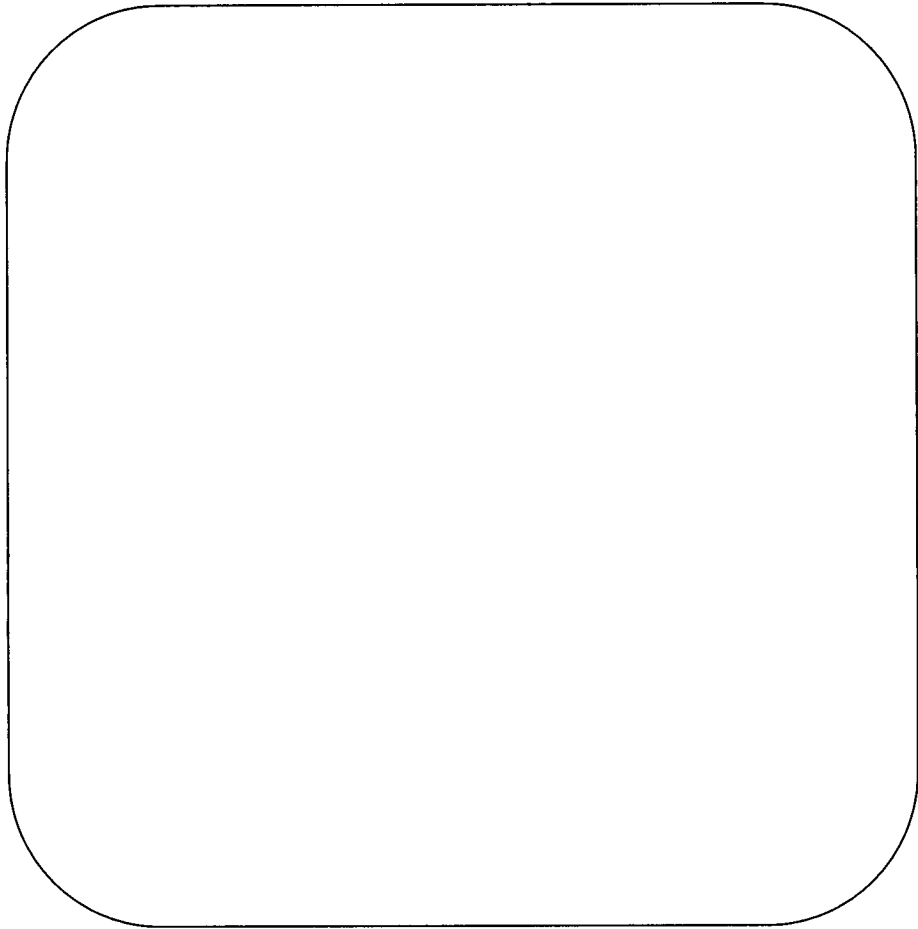
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/069655 A1

Descripción:

Páginas 31 en el idioma original

Páginas 43 en español

Reivindicaciones: Número (s) 11

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons,

8

administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003

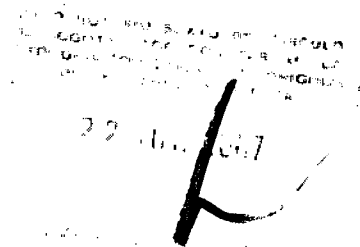
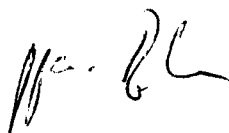
en/in Leverkusen

por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Bayer CropScience AG



AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de Secretarias

de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse is authentic, that the signatory currently acts in the position of secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

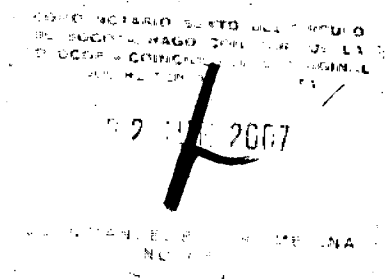
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



8

URNr. 242/2003

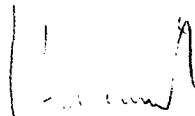
Ich beglaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften :

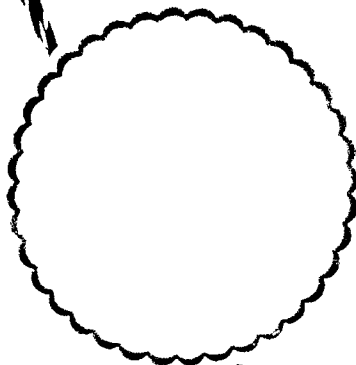
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



NOTARSTAMP
22.02.2003

22.02.2003

VERMAGENSREGISTER
AMTSGERICHTS LANGENFELD

A 100 111
(Convention du 11.10.1991)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Dieses öffentliche Urkunde

2. Ist unterzeichnet von _____
Dirk Heiderhoff

3. Ist die Urkunde unterschrieben von _____

4. Ist die Urkunde mit dem ~~Stempel~~/Siegel des (Herrn) _____
Notars Dirk Heiderhoff
in Leverkusen

5. Ist die Urkunde _____

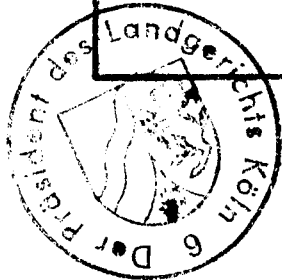
6. Ist die Urkunde vom _____

7. Ist die Urkunde vom _____

8. Ist die Urkunde _____

9. Stempel/Siegel: _____

10. Unterschrift: _____
Carsten Gellert



1

10. 13. 28
10. 13. 28
10. 13. 28

9

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificació de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen

22 FEB 2003

NOTARIO

h

Heiderhoff

10

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-
51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368,
Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio
del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los
mencionados señores están facultados, en su calidad de
apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer
CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am
Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-

COMO NOTARIO EN UNO DE LOS
DE BUREAU DE LA
PROTOCOLO DE LA
GUTH

22 104 2327

[Firma manuscrita]

11

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28

Fdo.: Heiderhoff, notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario en
Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

Tribunal Regional de Colonia

Fdo.: firma ilegible

Caliebe

ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

Diego Guzmán Acevedo

**MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

208993

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPENA LAS FUNCIONES INDICADAS

~~RESPONSABILIDAD DEL TEXTO~~
~~NO SE ASUME~~

~~103-10818 P 12:24~~

~~RESTRICCIONES~~

[illegible]

0-35099-1771-6 \$10.00

ANTHONY OF SPOLETO

15 MAR 2007

12

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003

en Leverkusen

por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible

(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

13

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 de febrero de 2003 bajo el número **482/03**.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

D.F. Vargas
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

COMO LO QUE SEYTO... BOGOTÁ D.C. MAR 18 2003
IDENTIFICACION...
SANTAFÉ DE BOGOTÁ
18 MAR 2003



T

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juli 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/069655 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 37/46
// (A01N 37/46, 51:00, 47:40, 43:40)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013623

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2005 (17.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004062512.3
24. Dezember 2004 (24.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROHN, Peter-Wil-
helm [DE/DE]; Heinrich-von-Kleist-Platz Nr. 4, 51373
Leverkusen (DE). BECKER, Rolf, Christian [DE/DE];
Am Bremsenfeld 13, 51399 Burscheid (DE). HUNGEN-
BERG, Heike [DE/DE]; Louveciennesstr. 2A, 40764 Lan-
genfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
AG; Business Planning and Administration, Law and
Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNERGISTIC MIXTURES EXHIBITING INSECTICIDAL AND FUNGICIDAL ACTION

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE MISCHUNGEN MIT INSEKTIZIDER UND FUNGIZIDER WIRKUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel active substance combinations containing an active substance selected from neonicoti-
noid groups and at least one type of active substance selected from a group of amino acid benalaxyl M and methalaxyl M derivatives.
The use of said novel active substance combinations in the form of pesticides and seed dressing agents, methods for controlling pests
and protecting seeds and seeds treated by means of the inventive active substance combinations are also disclosed.

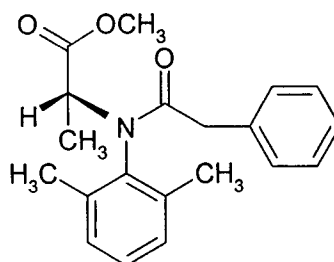
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die als Wirkstoffe einen Wirkstoff aus
der Reihe der Neonicotinoide einerseits und zumindest einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Aminosäurederivate Benala-
xyl M und Metalaxyl M andererseits enthalten, deren Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und als Beizmittel zur Saatgut-
behandlung, Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und zum Schutz von Saatgut sowie Saatgut, welches mit den erfindungs-
gemäßen Wirkstoffkombinationen behandelt wurde.

WO 2006/069655 A1

Synergistic mixtures exhibiting insecticidal and fungicidal action

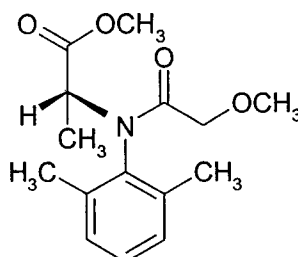
The present invention relates to novel active compound combinations comprising, as active compounds, firstly an active compound from the group of the neonicotinoids and, secondly, at least one active compound selected from the group of the amino acid derivatives benalaxyl M and metalaxyl M, which combinations have surprisingly good insecticidal and fungicidal properties.

It is already known that the isomer benalaxyl M (methyl *N*-(phenylacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-D-alaninate) of the formula



can be used as fungicide for controlling fungal diseases of the plant. The isomer mixture of this compound is known as benalaxyl. Benalaxyl is described, for example, in DE 29 036 12 A1 or in “The Pesticide Manual”, 13th edition (2003), published by the British Crop Protection Council.

It is also known that the isomer metalaxyl M (methyl *N*-(phenylacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-D-alaninate) of the formula



can be used as fungicide for controlling fungal diseases of the plant. The isomer mixture of this compound is known as metalaxyl. Metalaxyl M is described, for example, in “The Pesticide Manual”, 13th edition (2003), published by the British Crop Protection Council or else in WO 96/01559 A1, which also discusses the activity of the R enantiomer of metalaxyl and benalaxyl.

Both benalaxyl M and metalaxyl M act as inhibitors of protein biosynthesis by interfering with the synthesis of ribosomal RNA.

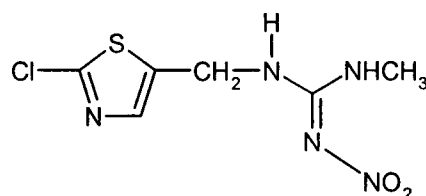
Furthermore, it is known that neonicotinoids such as, for example, imidacloprid, thiacloprid, clothianidin, thiamethoxam, acetamiprid, nitenpyram and dinotefuran are suitable for controlling animal pests, in particular insects.

The activity of these compounds is good; however, at low application rates or against individual pests, it does sometimes not meet the high demands made on insecticides.

Active compound combinations comprising neonicotinoids and the isomer mixture metalaxyl have already been described (EP 0 772 397 A1, WO 99/63826 A2). The activity of these mixtures is likewise good. However, in this case, too, the combination does sometimes, at low application rates or against individual pests, not meet the high expectations.

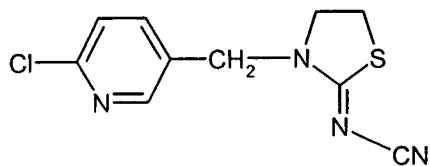
- 10 It has now been found that mixtures comprising at least one compound from the group of the neonicotinoids mentioned below and at least one of the pure isomers of the amino acid derivatives benalaxyl M and metalaxyl M are synergistically effective and particularly suitable for controlling animal pests. By using these mixtures according to the invention, it is possible to apply considerably lower amounts of active compounds, i.e. the activity of the mixture is greater than the
- 15 activity of the individual components. Surprisingly, it was also found that the combination according to the invention of a neonicotinoid with the pure isomer metalaxyl M exceeds the activity of the prior-art combinations of a neonicotinoid with the isomer mixture metalaxyl. Moreover, it was found that the combinations according to the invention are particularly suitable for treating seed for protection against pests and fungal attack.
- 20 The neonicotinoids mentioned above are known, for example from "The Pesticide Manual", 13th edition (2003), published by the British Crop Protection Council.

Clothianidin has the formula



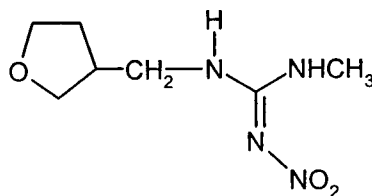
and is known from EP A2 0 376 279.

- 25 Thiacloprid has the formula



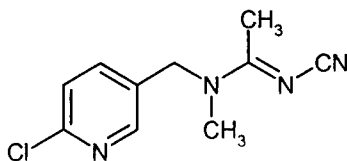
and is known from EP A2 0 235 725.

Dinotefuran has the formula



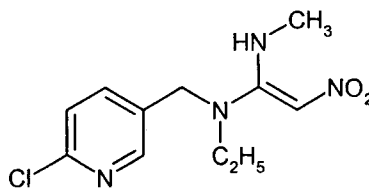
5 and is known from EP A1 0 649 845.

Acetamiprid has the formula



and is known from WO A1 91/04965.

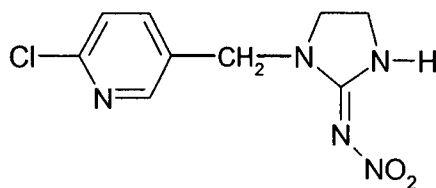
Nitenpyram has the formula



10

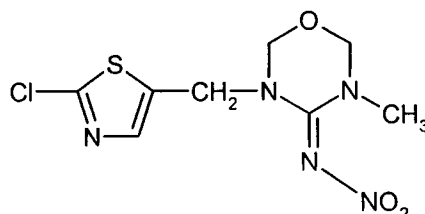
and is known from EP A2 0 302 389.

Imidacloprid has the formula



and is known from EP A1 0 192 060.

Thiamethoxam has the formula



and is known from EP A2 0 580 553.

- 5 The ratio of the active compounds employed and the total amount of the mixture to be applied depend on the nature and the occurrence of the insects and fungi. For each application, the optimum ratios and total amounts used can in each case be determined by test series.

A particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compound benalaxyl M and clothianidin. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is
10 between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5, where in the ratios here and below benalaxyl M is in each case mentioned first.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compound metalaxyl M and clothianidin. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is
15 between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5, where in the ratios here and below metalaxyl M is in each case mentioned first.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compound benalaxyl M and imidacloprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 20 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compound metalaxyl M and imidacloprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active
25 compounds benalaxyl M and acetamiprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds metalaxyl M and acetamiprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 5 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M and nitenpyram. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 10 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds metalaxyl M and nitenpyram. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 15 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M and dinotefuran. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 20 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds metalaxyl M and dinotefuran. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M and thiamethoxam. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 25 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds metalaxyl M and thiamethoxam. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 30 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M and thiacloprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds metalaxyl M and thiacloprid. In the mixture, the weight ratio of the two active compounds is between 1000:1 and 1:100, preferably between 125:1 and 1:50 and particularly preferably between 25:1 and 1:5.

- 5 A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M, metalaxyl M and clothianidin. In the mixture, the weight ratio of the active compounds is between 1000:1000:1.

- A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M, metalaxyl M and imidacloprid. In the mixture, the weight ratio of the
10 active compounds is between 1000:1000:1.

A further particularly preferred mixture according to the invention comprises the active compounds benalaxyl M, metalaxyl M and thiacloprid. In the mixture, the weight ratio of the active compounds is between 1000:1000:1.

- Preferred mixtures in the sense of the present invention also include combinations of two of the
15 neonicotinoids mentioned above and one of the active compounds benalaxyl M or metalaxyl M. Preferred combinations of neonicotinoids, which may also be used according to the invention, are described in DE 103 474 40. The combinations of, firstly, clothianidin and imidacloprid, clothianidin and thiacloprid or imidacloprid and thiacloprid and, secondly, benalaxyl M and also the combinations of firstly clothianidin and imidacloprid, clothianidin and thiacloprid or
20 imidacloprid and thiacloprid and, secondly, metalaxyl M may be mentioned as being preferred.

- The active compound combinations, having good plant compatibility and favorable homeotherm toxicity, are suitable for controlling animal pests, in particular insects, arachnids and nematodes, encountered in agriculture, in forests, in the protection of stored products and materials and in the hygiene sector. They can preferably be used as crop protection compositions for foliar and soil
25 treatment.

The mixtures according to the invention are also highly effective against phytopathogenic fungi. By way of example, but not by way of limitation, some pathogens of fungal diseases may be mentioned:

- Xanthomonas species, such as, for example, Xanthomonas campestris pv. oryzae; Pseudomonas
30 species, such as, for example, Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia species, such as, for example, Erwinia amylovora; Pythium species, such as, for example, Pythium ultimum; Phytophthora species, such as, for example, Phytophthora infestans; Pseudoperonospora species, such as, for

example, *Pseudoperonospora humuli* or *Pseudoperonospora cubensis*; *Plasmopara* species, such as, for example, *Plasmopara viticola*; *Bremia* species, such as, for example, *Bremia lactucae*; *Peronospora* species, such as, for example, *Peronospora pisi* or *P. brassicae*; *Erysiphe* species, such as, for example, *Erysiphe graminis*; *Sphaerotheca* species, such as, for example, *Sphaerotheca fuliginea*; *Podosphaera* species, such as, for example, *Podosphaera leucotricha*; *Venturia* species, such as, for example, *Venturia inaequalis*; *Pyrenophora* species, such as, for example, *Pyrenophora teres* or *P. graminea* (conidia form: *Drechslera*, syn: *Helminthosporium*); *Cochliobolus* species, such as, for example, *Cochliobolus sativus* (conidia form: *Drechslera*, syn: *Helminthosporium*); *Uromyces* species, such as, for example, *Uromyces appendiculatus*; *Puccinia* species, such as, for example, *Puccinia recondita*; *Sclerotinia* species, such as, for example, *Sclerotinia sclerotiorum*; *Tilletia* species, such as, for example, *Tilletia caries*; *Ustilago* species, such as, for example, *Ustilago nuda* or *Ustilago avenae*; *Pellicularia* species, such as, for example, *Pellicularia sasakii*; *Pyricularia* species, such as, for example, *Pyricularia oryzae*; *Fusarium* species, such as, for example, *Fusarium culmorum*; *Botrytis* species, such as, for example, *Botrytis cinerea*; *Septoria* species, such as, for example, *Septoria nodorum*; *Leptosphaeria* species, such as, for example, *Leptosphaeria nodorum*; *Cercospora* species, such as, for example, *Cercospora canescens*; *Alternaria* species, such as, for example, *Alternaria brassicae*; *Pseudocercospora* species, such as, for example, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

At certain application rates, the active compound combinations according to the invention may also have a strengthening effect in plants. Accordingly, they are also suitable for mobilizing the defense system of the plant against attack by unwanted microorganisms.

Plant-strengthening (resistance-inducing) substances are to be understood as meaning, in the present context, those substances or combinations of substances which are capable of stimulating the defense system of plants in such a way that, when subsequently inoculated with unwanted microorganisms, the treated plants display a substantial degree of resistance to these microorganisms. In the present case, unwanted microorganisms are to be understood as meaning phytopathogenic fungi, bacteria and viruses. Thus, the substances according to the invention can be employed for protecting plants against attack by the abovementioned pathogens within a certain period of time after the treatment. The period of time within which protection is effected generally extends from 1 to 10 days, preferably 1 to 7 days, after the treatment of the plants with the active compounds.

As already mentioned above, the active compound combinations according to the invention are effective against normally sensitive and resistant species and against all or individual stages of development of animal pests. The abovementioned pests include:

From the order of the Isopoda, for example, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio*

scaber. From the order of the Diplopoda, for example, *Blaniulus guttulatus*. From the order of the Chilopoda, for example, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp. From the order of the Symphyla, for example, *Scutigera* spp. From the order of the Thysanura, for example, *Lepisma saccharina*. From the order of the Collembola, for example, *Onychiurus armatus*. From the order of the Orthoptera, for example, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*. From the order of the Blattaria, for example, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*. From the order of the Dermaptera, for example, *Forficula auricularia*. From the order of the Isoptera, for example, *Reticulitermes* spp. From the order of the Phthiraptera, for example, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp. From the order of the Thysanoptera, for example, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*. From the order of the Heteroptera, for example, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp. From the order of the Homoptera, for example, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp. From the order of the Lepidoptera, for example, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*. From the order of the Coleoptera, for example, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*. From the order of the Hymenoptera, for example, *Diprion* spp., *Hop-*

locampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp. From the order of the Diptera, for example, Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.. From the order of the Siphonaptera, for example, Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.. From the class of arachnids, for example, Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

The plant-parasitic nematodes include, for example, Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

All plants and plant parts can be treated in accordance with the invention. Plants are understood as meaning, in the present context, all plants and plant populations, such as desired and undesired wild plants or crop plants (including naturally occurring crop plants). Crop plants may be plants which can be obtained by conventional breeding and optimization methods or by biotechnological and genetic engineering methods or by combinations of these methods, including the transgenic plants and including the plant varieties capable or not capable of being protected by plant breeders' rights. Plant parts are understood as meaning all above-ground and subterranean parts and organs of the plants, such as shoot, leaf, flower and root, examples which may be mentioned being leaves, needles, stalks, stems, flowers, fruiting bodies, fruits and seeds, and also roots, tubers and rhizomes. The plant parts also include harvested material and vegetative and generative propagation material, for example cuttings, tubers, rhizomes, slips and seeds.

What may be emphasized in this context is the particularly advantageous effect of the compositions according to the invention with regard to their use in cereal plants such as, for example, wheat, oats, barley, spelt, triticale and rye, but also in corn, sorghum and millet, rice, sugar cane, soybeans, sunflowers, potatoes, cotton, oilseed rape, canola, tobacco, sugar beet, fodder beet, asparagus, hops and fruit plants (comprising pome fruit such as, for example, apples and pears, stone fruit such as, for example, peaches, nectarines, cherries, plums and apricots, citrus fruits such as, for example, oranges, grapefruits, limes, lemons, kumquats, tangerines and satsumas, nuts such as, for example, pistachios, almonds, walnuts and pecan nuts, tropical fruits

such as, for example, mango, paw-paw, pineapple, dates and bananas, and grapes) and vegetables (comprising leaf vegetables such as, for example, endives, corn salad, Florence fennel, lettuce, cos lettuce, Swiss chard, spinach and chicory for salad use, cabbages such as, for example, cauliflower, broccoli, Chinese leaves, *Brassica oleracea* (L.) convar. *acephala* var. *sabellica* L. (curly kale, 5 feathered cabbage), kohlrabi, Brussels sprouts, red cabbage, white cabbage and savoy cabbage, fruit vegetables such as, for example, aubergines, cucumbers, capsicums, table pumpkins, tomatoes, courgettes and sweetcorn, root vegetables such as, for example, celeriac, wild turnips, carrots, including yellow cultivars, *Raphanus sativus* var. *niger* and var. *radicula*, beetroot, scorzonera and celery, legumes such as, for example, peas and beans, and vegetables from the 10 *Allium* family such as, for example, leeks and onions).

The treatment according to the invention of the plants and plant parts with the active compound combinations is carried out either directly or by treating their environment, habitat or storage space by the customary treatment methods, for example by dipping, spraying, vaporizing, misting, broadcasting, painting on and, in the case of propagation material, in particular seeds, furthermore 15 by coating with one or more layers.

The mixtures according to the invention, in particular also the combination of one of the active compounds clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam or thiacloprid and benalaxyl M or metalaxyl M, are particularly suitable for the treatment of seeds. Thus, a large part of the damage to crop plants which is caused by pests occurs as early as when the seed is infested during storage and 20 after the seed is introduced into the soil, and during and immediately after germination of the plants. This phase is particularly critical since the roots and shoots of the growing plant are particularly sensitive and even minor damage can lead to the death of the whole plant. Protecting the seed and the germinating plant by the use of suitable compositions is therefore of particularly great interest.

25 The control of pests by treating the seed of plants has been known for a long time and is the subject of continuous improvements. However, the treatment of seed entails a series of problems which cannot always be solved in a satisfactory manner. Thus, it is desirable to develop methods for protecting the seed and the germinating plant which dispense with the additional application of crop protection compositions after planting or after emergence of the plants. It is furthermore 30 desirable to optimize the amount of active compound employed in such a way as to provide optimum protection for the seed and the germinating plant from attack by pests, but without damaging the plant itself by the active compound employed. In particular, methods for the treatment of seed should also take into consideration the intrinsic insecticidal properties of transgenic plants in order to achieve optimum protection of the seed and the germinating plant with

a minimum of crop protection compositions being employed.

The present invention therefore in particular also relates to a method for the protection of seed and germinating plants from attack by pests, by treating the seed with a composition according to the invention. The invention likewise relates to the use of the compositions according to the invention
5 for the treatment of seed for protecting the seed and the resulting plant from pests. Furthermore, the invention relates to seed which has been treated with a composition according to the invention so as to afford protection from pests.

One of the advantages of the present invention is that the particular systemic properties of the compositions according to the invention mean that treatment of the seed with these compositions
10 not only protects the seed itself, but also the resulting plants after emergence, from pests. In this manner, the immediate treatment of the crop at the time of sowing or shortly thereafter can be dispensed with.

A further advantage is the synergistically increased insecticidal activity of the compositions according to the invention in comparison with the individual insecticidally active compound,
15 which exceeds the expected activity of the two active compounds when applied individually. Also advantageous is the synergistically increased fungicidal activity of the compositions according to the invention in comparison with the individual fungicidally active compound, which exceeds the expected activity of the active compound when applied individually. This makes possible an optimization of the amount of active compound employed.

20 Furthermore, it must be considered as advantageous that the mixtures according to the invention can also be employed in particular in transgenic seed, the plants arising from this seed being capable of expressing a protein directed against pests. By treating such seed with the compositions according to the invention, certain pests can be controlled merely by the expression of the, for example, insecticidal protein, and, surprisingly, the result in addition is a synergistically
25 complemented activity with the compositions according to the invention, which, again, increases the efficacy of the protection against attack by pests.

The compositions according to the invention are suitable for protecting seed of any plant variety as already mentioned above which is employed in agriculture, in the greenhouse, in forests, in horticulture or in viticulture. In particular, this takes the form of seed of corn, peanut, canola,
30 oilseed rape, poppy, soybeans, cotton, beet (for example sugar beet and fodder beet), rice, sorghum and millet, wheat, barley, oats, rye, sunflower or tobacco. The compositions according to the invention are likewise suitable for treating the seed of fruit plants and vegetables as already mentioned above. The treatment of the seed of corn, soybeans, cotton, wheat and canola or oilseed

rape is of particular importance. Thus, for example, the mixture according to the invention comprising the active compounds benalaxyl M and clothianidin and the mixture according to the invention comprising the active compounds metalaxyl M and clothianidin are particularly suitable for treating the seed of corn, oilseed rape, soybeans and cotton.

- 5 As already mentioned above, the treatment of transgenic seed with a composition according to the invention is also of particular importance. This takes the form of seed of plants which, as a rule, comprise at least one heterologous gene which governs the expression of a polypeptide with in particular insecticidal properties. In this context, the heterologous genes in transgenic seed may be derived from microorganisms such as *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*,
10 *Clavibacter*, *Glomus* or *Gliocladium*. The present invention is particularly suitable for the treatment of transgenic seed which comprises at least one heterologous gene originating from *Bacillus sp.* and whose gene product shows activity against the European corn borer and/or the corn root worm. It is particularly preferably a heterologous gene derived from *Bacillus thuringiensis*.
- 15 Within the scope of the present invention, the composition according to the invention is applied to the seed either alone or in a suitable formulation. Preferably, the seed is treated in a state in which it is stable enough to avoid damage during treatment. In general, the seed may be treated at any point in time between harvest and sowing. The seed usually used has been separated from the plant and freed from cobs, shells, stalks, coats, hairs or the flesh of the fruits.
- 20 When treating the seed, care must generally be taken that the amount of the composition according to the invention applied to the seed and/or the amount of further additives is chosen in such a way that the germination of the seed is not adversely affected, or that the resulting plant is not damaged. This must be borne in mind in particular in the case of active compounds which can have phytotoxic effects at certain application rates.
- 25 The compositions according to the invention can be applied directly, that is to say without further components and without having been diluted. As a rule, it is preferable to apply the compositions to the seed in the form of a suitable formulation. Suitable formulations and methods for the treatment of seed are known to the skilled worker and are described, for example, in the following documents: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A,
30 US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

The active compound combinations according to the invention can be converted into the customary formulations, such as solutions, emulsions, wettable powders, suspensions, powders, dusts, pastes, soluble powders, granules, suspoemulsion concentrates, natural and synthetic materials

impregnated with active compounds and microencapsulations in polymeric materials.

These formulations are produced in a known manner, for example by mixing the active compounds with extenders, that is, liquid solvents and/or solid carriers, optionally with the use of surfactants, that is, emulsifiers and/or dispersants and/or foam formers.

- 5 If the extender used is water, it is also possible to use, for example, organic solvents as auxiliary solvents. Suitable liquid solvents are essentially: aromatics, such as xylene, toluene or alkyl naphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons, such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane or paraffins, for example mineral oil fractions, mineral and vegetable oils, alcohols, 10 such as butanol or glycol and ethers and esters thereof, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents, such as dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, and water.

Suitable solid carriers are:

- for example ammonium salts and ground natural minerals, such as kaolins, clays, talc, chalk, 15 quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and ground synthetic minerals, such as finely divided silica, alumina and silicates; suitable solid carriers for granules are: for example crushed and fractionated natural rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite, and synthetic granules of inorganic and organic meals, and granules of organic material such as sawdust, coconut shells, corn cobs and tobacco stalks; suitable emulsifiers and/or foam formers 20 are: for example nonionic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example alkylaryl polyglycol ethers, alkylsulfonates, alkyl sulfates, arylsulfonates and protein hydrolysates; suitable dispersants are: for example lignosulfite waste liquors and methylcellulose.

- Tackifiers such as carboxymethylcellulose and natural and synthetic polymers in the form of 25 powders, granules or latices, such as gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate, and natural phospholipids, such as cephalins and lecithins, and synthetic phospholipids can be used in the formulations. Other possible additives are mineral and vegetable oils.

- It is possible to use colorants such as inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide and Prussian Blue, and organic dyestuffs, such as alizarin dyestuffs, azo dyestuffs and metal 30 phthalocyanine dyestuffs, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulations in general comprise between 0.1 and 95% by weight of active compound,

preferably between 0.5 and 90%.

Preferably, the active compound combinations according to the invention comprise no further active compounds apart from methiocarb and the neonicotinoids mentioned.

If appropriate, the active compound combinations according to the invention, in commercially available formulations and in the use forms prepared from these formulations, can be present in a mixture with other active compounds such as insecticides, attractants, sterilants, bactericides, acaricides, nematocides, fungicides, growth regulators or herbicides. The insecticides include, for example, phosphoric esters, carbamates, carboxylic esters, chlorinated hydrocarbons, phenylureas, substances produced by microorganisms, and the like.

10 Examples of especially advantageous components in the mixtures are the following:

Fungicides:

aldimorph, ampropylfos, ampropylfos-potassium, andoprim, anilazin, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benodanil, benomyl, benzamacril, benzamacryl-isobutyl, bialaphos, binapacryl, biphenyl, bitertanol, blasticidin-S, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, calcium polysulfide, capsimycin, 15 captafol, captan, carbendazim, carboxin, carvone, quinomethionate, chlobenthiazon, chlorfenazole, chloroneb, chloropicrin, chlorothalonil, chlozolate, clozylacon, cufraneb, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, debacarb, dichlorophen, diclobutrazol, diclofluanid, diclomezin, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, dimethirimol, dimethomorph, diniconazole, diniconazole-M, dinocap, diphenylamine, dipyrithione, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, 20 drazoxolon, ediphenphos, epoxiconazole, etaconazole, ethirimol, etridiazole, famoxadon, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenitropan, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzon, fluazinam, flumetover, fluoromid, fluquinconazole, flurprimidol, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminum, fosetyl-sodium, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furcarbonil, furconazole, furconazole-cis, furnecyclox, 25 guazatine, hexachlorobenzene, hexaconazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine-albesilate, iminoctadine-triacetate, iodocarb, ipconazole, iprobenfos (IBP), iprodione, irumamycin, isoprothiolane, isovaledione, kasugamycin, kresoxim-methyl, copper preparations such as: copper hydroxide, copper naphthenate, copper oxychloride, copper sulfate, copper oxide, oxine-copper and Bordeaux mixture, mancozeb, maneb, meferimzone, mepanipyrim, mepronil, 30 metalaxyl, metconazole, methasulfocarb, methfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomyacin, myclobutanil, myclozolin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oxadixyl, oxamocarb, oxolinic acid, oxycarboxim, oxyfenthion, paclobutrazole, pefurazoate, penconazole, pencycuron, phosdiphen, pimarin, piperalin, polyoxine, polyoxorim,

probenazole, prochloraz, procymidon, propamocarb, propanosine-sodium, propiconazole, propineb, pyrazophos, pyrifenoxy, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, quinconazole, quintozone (PCNB), sulfur and sulfur preparations, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetcyclacis, tetraconazole, thiabendazole, thicyofen, thiifuzamide, thiophanate-methyl, thiram, tioxyimid, tolclifos-methyl, tolylfuanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, trichlamide, tricyclazole, tridemorph, triflumizole, triforine, triticonazole, uniconazole, validamycin A, vinclozolin, viniconazole, zarilamid, zineb, ziram

and Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol, α -(2,4-dichlorophenyl)- β -fluoro- β -propyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol, α -(2,4-dichlorophenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol, α -(5-methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluoromethyl)phenyl]methylene]-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanone, (E)- α -(methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxyphenylacetamide, 1-isopropyl {2-methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)ethyl]amino]carbonyl]propyl} carbamate 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethanone O-(phenylmethyl)oxime, 1-(2-methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione, 1-(3,5-dichlorophenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidinedione, 1-[(diiodomethyl)sulfonyl]-4-methylbenzene, 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-imidazole, 1-[[2-(4-chlorophenyl)-3-phenyloxiranyl]methyl]-1H-1,2,4-triazole, 1-[1-[2-[(2,4-dichlorophenyl)methoxy]phenyl]ethenyl]-1H-imidazole, 1-methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 2',6'-dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide, 2,2-dichloro-N-[1-(4-chlorophenyl)ethyl]-1-ethyl-3-methylcyclopropanecarboxamide, 2,6-dichloro-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl thiocyanate, 2,6-dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, 2,6-dichloro-N-[[4-(trifluoromethyl)phenyl]methyl]benzamide, 2-(2,3,3-triiodo-2-propenyl)-2H-tetrazole, 2-[(1-methylethyl)sulfonyl]-5-(trichloromethyl)-1,3,4-thiadiazole, 2-[[6-deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo-[2,3-d]pyrimidine-5-carbonitrile, 2-aminobutane, 2-bromo-2-(bromomethyl)pentanedinitrile, 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide, 2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)acetamide, 2-phenylphenol (OPP), 3,4-dichloro-1-[4-(difluoromethoxy)phenyl]-1H-pyrrole-2,5-dione, 3,5-dichloro-N-[cyano[(1-methyl-2-propynyl)oxy]methyl]benzamide, 3-(1,1-dimethylpropyl-1-oxo)-1H-indene-2-carbonitrile, 3-[2-(4-chlorophenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]pyridine, 4-chloro-2-cyano-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazole-1-sulfonamide, 4-methyltetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-one, 8-(1,1-dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decane-2-methanamine, 8-hydroxyquinoline sulfate, N-2-[(phenylamino)carbonyl]-9H-xanthene-9-carbohydrazide, bis(1-methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)oxy]-2,5-thiophene dicarboxylate, cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, cis-4-[3-[4-(1,1-dimethylpropyl)phenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholine hydrochloride, ethyl

[(4-chlorophenyl)azo]cyanoacetate, potassium hydrogencarbonate, sodium methanetetrahiolate, methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate, methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninate, methyl N-(chloroacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninate, N-(2,3-dichloro-4-hydroxyphenyl)-1-methylcyclohexanecarboxamide, N-(2,6-dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)acetamide, N-(2,6-dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)acetamide, N-(2-chloro-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitrobenzenesulfonamide, N-(4-cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidineamine, N-(4-hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidineamine, N-(5-chloro-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamide, N-((6-methoxy)-3-pyridinyl)cyclopropanecarboxamide, N-[2,2,2-trichloro-1-[(chloroacetyl)amino]ethyl]benzamide, N-[3-chloro-4,5-bis(2-propynyloxy)phenyl]-N'-methoxymethaneimidamide, sodium N-formyl-N-hydroxy-DL-alaninate, O,O-diethyl [2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]ethylphosphoramidothioate, O-methyl S-phenyl phenylpropylphosphoramidothioate, S-methyl 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioate, spiro[2H]-1-benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-one.

15 Bactericides:

bronopol, dichlorophen, nitrapyrin, nickel dimethyldithiocarbamate, kasugamycin, othilinone, furancarboxylic acid, oxytetracyclin, probenazole, streptomycin, tecloftalam, copper sulfate and other copper preparations.

Insecticides / acaricides / nematocides:

20 abamectin, ABG-9008, acephate, acequinocyl, acetamiprid, acetoprole, acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, allethrin, alpha-cypermethrin (alphamethrin), amidoflumet, aminocarb, amitraz, avermectin, AZ-60541, azadirachtin, azamethiphos, azinphos-methyl, azinphos-ethyl, azocyclotin, *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* strain EG-2348, 25 *Bacillus thuringiensis* strain GC-91, *Bacillus thuringiensis* strain NCTC-11821, baculoviruses, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, benclothiaz, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximate, beta-cyfluthrin, beta-cypermethrin, bifenazate, bifenthrin, binapacryl, bioallethrin, bioallethrin-S-cyclopentyl isomer, bioethanomethrin, biopermethrin, bioresmethrin, bistrifluron, BPMC, brofenprox, bromophos-ethyl, bromopropylate, bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG- 30 505, bufencarb, buprofezin, butathiofos, butocarboxim, butoxycarboxim, butylpyridaben, cadusafos, camphechlor, carbaryl, carbofuran, carbophenothion, carbosulfan, cartap, CGA-50439, chinomethionat, chlordane, chlordimeform, chloethocarb, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, chlorfenvinphos, chlorflazuron, chlormephos, chlorobenzilate, chloropicrin, chlorproxyfen, chlorpyrifos-methyl, chlorpyrifos (-ethyl), chlovaporthrin, chromafenozide, cis-cypermethrin, cis-

- resmethrin, cis-permethrin, clocythrin, cloethocarb, clofentezine, clothianidin, clothiazoben, codlemone, coumaphos, cyanofenphos, cyanophos, cycloprene, cycloprothrin, cyfluthrin, cyflumetofen, cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyphenothrin (1R-trans-isomer), cyromazine, DDT, deltamethrin, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulfone, diafenthiuron, dialifos, 5 diazinon, dichlofenthion, dichlorvos, dicofol, dicrotophos, dicyclanil, diflubenzuron, dimefluthrin, dimethoate, dimethylvinphos, dinobuton, dinocap, dinotefuran, diofenolan, disulfoton, docusat-sodium, dofenapyn, DOWCO-439, eflusilanate, emamectin, emamectin-benzoate, empenthrin (1R-isomer), endosulfan, Entomophthora spp., EPN, esfenvalerate, ethiofencarb, ethion, ethiprole, ethoprophos, etofenprox, etoxazole, etrimfos, famphur, fenamiphos, fenazaquin, fenbutatin oxide, 10 fenfluthrin, fenitrothion, fenobucarb, fenothiocarb, fenoxacrim, fenoxycarb, fenpropathrin, fenpyrad, fenpyrithrin, fenpyroximate, fensulfothion, fenthion, fentrifanil, fenvalerate, fipronil, flonicamid, fluacrypyrim, fluazuron, flubendiamide, flubenzimine, flubrocycythrinate, flucycloxuron, flucythrinate, flufenerim, flufenoxuron, flufenprox, flumethrin, flupyrazofos, flutenzin (flufenzine), fluvalinate, fonofos, formetanate, formothion, fosmethilan, fosthiazate, fubfenprox 15 (fluproxyfen), furathiocarb, gamma-cyhalothrin, gamma-HCH, gossypure, grandlure, granulosis viruses, halfenprox, halofenozide, HCH, HCN-801, heptenophos, hexaflumuron, hexythiazox, hydramethylnone, hydroprene, IKA-2002, imidacloprid, imiprothrin, indoxacarb, iodofenphos, iprobenfos, isazofos, isofenphos, isoprocab, isoxathion, ivermectin, japonilure, kadethrin, nuclear polyhedrosis viruses, kinoprene, lambda-cyhalothrin, lindane, lufenuron, malathion, mecarbam, 20 mesulfenfos, metaldehyde, metam-sodium, methacrifos, methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, methidathion, methiocarb, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, metolcarb, metoxadiazone, mevinphos, milbemectin, milbemycin, MKI-245, MON-45700, monocrotophos, moxidectin, MTI-800, naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamide, nicotine, nitenpyram, nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, 25 NNI-9768, novaluron, noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, omethoate, oxamyl, oxydemeton-methyl, Paecilomyces fumosoroseus, parathion-methyl, parathion (-ethyl), permethrin (cis-, trans-), petroleum, PH-6045, phenothrin (1R-trans isomer), phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phosphocarb, phoxim, piperonyl butoxide, pirimicarb, pirimiphos-methyl, pirimiphos-ethyl, potassium oleate, prallethrin, 30 profenofos, profluthrin, promecarb, propaphos, propargite, propetamphos, propoxur, prothiofos, prothoate, protrifenbute, pymetrozine, pyraclofos, pyrafluprole, pyresmethrin, pyrethrum, pyridaben, pyridalyl, pyridaphenthion, pyridathion, pyrimidifen, pyriprole, pyriproxyfen, quinalphos, resmethrin, RH-5849, ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, salithion, sebufos, SI-0009, silafluofen, spinosad, spiroadiclofen, spiromesifen, sulfluramid, sulfotep, 35 sulprofos, SZI-121, tau-fluvalinate, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimfos, teflubenzuron, tefluthrin, temephos, temivinphos, terbam, terbufos, tetrachlorvinphos, tetradifon, tetramethrin,

tetramethrin (1R-isomer), tetrasul, theta-cypermethrin, thiacloprid, thiamethoxam, thiapronil, thiatriphos, thiocyclam hydrogenoxalate, thiodicarb, thiofanox, thiometon, thiosultap-sodium, thuringiensin, tolfenpyrad, traloccythrin, tralomethrin, transfluthrin, triarathene, triazamate, triazophos, triazuron, trichlophenidine, trichlorfon, triflumuron, trimethacarb, vamidothion, 5 vaniliprole, verbutin, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, xylylcarb, ZA-3274, zeta-cypermethrin, zolaprofos, ZXI-8901, the compound 3-methylphenyl propylcarbamate (Tsumacide Z), the compound 3-(5-chloro-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluoroethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octane-3-carbonitrile (CAS-Reg. No. 185982-80-3) and the corresponding 3-endo-isomer (CAS-Reg. No. 185984-60-5) (cf. WO-96/37494, WO-98/25923), 10 and also preparations which comprise insecticidally active plant extracts, nematodes, fungi or viruses.

A mixture with other known active compounds, such as herbicides, or with fertilizers and growth regulators is also possible.

When used as insecticides, the active compound combinations according to the invention can 15 furthermore be present in their commercially available formulations and in the use forms, prepared from these formulations, as a mixture with synergistic agents. Synergistic agents are compounds which increase the action of the active compounds, without it being necessary for the synergistic agent added to be active itself.

The active compound content of the use forms prepared from the commercially available 20 formulations can vary within wide limits. The active compound concentration of the use forms can be from 0.0000001 to 95% by weight of active compound, preferably between 0.0001 and 1% by weight.

The compounds are employed in a customary manner appropriate for the use forms.

When used against hygiene pests and pests of stored products, the active compound combination 25 has an excellent residual action on wood and clay as well as a good stability to alkali on limed substrates.

Industrial materials in the present context are understood as meaning non-live materials such as, preferably, plastics, adhesives, sizes, paper and board, leather, wood, timber products and paints.

The material which is to be protected from insect attack is very especially preferably wood and 30 timber products.

Wood and timber products which can be protected by the composition according to the invention,

or mixtures comprising it, are to be understood as meaning, for example:

Construction timber, wooden beams, railway sleepers, bridge components, jetties, vehicles made of wood, boxes, pallets, containers, telephone poles, wood lagging, windows and doors made of wood, plywood, chipboard, joinery, or timber products which quite generally are used in house
5 construction or building joinery.

The active compound combinations can be used as such, in the form of concentrates or generally customary formulations such as powders, granules, solutions, suspensions, emulsions or pastes.

The abovementioned formulations can be prepared in a manner known per se, for example by mixing the active compounds with at least one solvent or diluent, emulsifier, dispersant and/or
10 binder or fixative, water repellent, if desired desiccants and UV stabilizers, and if desired colorants and pigments and other processing auxiliaries.

The insecticidal compositions or concentrates used for protecting wood and timber products comprise the active compound according to the invention in a concentration of from 0.0001 to 95% by weight, in particular 0.001 to 60% by weight.

15 The amount of the compositions or concentrates employed depends on the species and the abundance of the insects and on the medium. The optimal quantity to be employed can be determined in each case by test series upon application. In general, however, it will suffice to employ from 0.0001 to 20% by weight, preferably 0.001 to 10% by weight, of the active compound, based on the material to be protected.

20 A suitable solvent and/or diluent is an organochemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-type organochemical solvent or solvent mixture of low volatility and/or a polar organochemical solvent or solvent mixture and/or water and, if appropriate, an emulsifier and/or wetter.

Organochemical solvents which are preferably employed are oily or oil-type solvents with an evaporation number of above 35 and a flash point of above 30°C, preferably above 45°C. Such oily
25 and oil-type solvents which are insoluble in water and of low volatility and which are used are suitable mineral oils or their aromatic fractions or mineral-oil-containing solvent mixtures, preferably white spirit, petroleum and/or alkylbenzene.

Mineral oils which are advantageously used are those with a boiling range of from 170 to 220°C, white spirit with a boiling range of from 170 to 220°C, spindle oil with a boiling range of from 250
30 to 350°C, petroleum and aromatics with a boiling range of from 160 to 280°C, oil of turpentine, and the like.

In a preferred embodiment, liquid aliphatic hydrocarbons with a boiling range of from 180 to 210°C or high-boiling mixtures of aromatic and aliphatic hydrocarbons with a boiling range of from 180 to 220°C and/or spindle oil and/or monochloronaphthalene, preferably α -monochloronaphthalene, are used.

- 5 The organic oily or oil-type solvents of low volatility and with an evaporation number of above 35 and a flash point of above 30°C, preferably above 45°C, can be replaced in part by organochemical solvents of high or medium volatility, with the proviso that the solvent mixture likewise has an evaporation number of above 35 and a flash point of above 30°C, preferably above 45°C, and that the insecticide/fungicide mixture is soluble or emulsifiable in this solvent mixture.
- 10 In a preferred embodiment, some of the organochemical solvent or solvent mixture is replaced by an aliphatic polar organochemical solvent or solvent mixture. Aliphatic organochemical solvents which contain hydroxyl and/or ester and/or ether groups are preferably used, such as, for example, glycol ethers, esters or the like.

- Organochemical binders used for the purposes of the present invention are the synthetic resins and/or binding drying oils which are known per se and which can be diluted in water and/or dissolved or dispersed or emulsified in the organochemical solvents employed, in particular binders composed of, or comprising, an acrylate resin, a vinyl resin, for example polyvinyl acetate, polyester resin, polycondensation or polyaddition resin, polyurethane resin, alkyd resin or modified alkyd resin, phenol resin, hydrocarbon resin such as indene/coumarone resin, silicone resin, drying vegetable and/or drying oils and/or physically drying binders based on a natural and/or synthetic resin.
- 15
- 20

- The synthetic resin employed as binder can be employed in the form of an emulsion, dispersion or solution. Bitumen or bituminous substances may also be used as binders, in amounts of up to 10% by weight. In addition, colorants, pigments, water repellants, odor-masking agents, and inhibitors or anticorrosive agents and the like, all of which are known per se, can be employed.
- 25

In accordance with the invention, the composition or the concentrate preferably comprises, as organochemical binders, at least one alkyd resin or modified alkyd resin and/or a drying vegetable oil. Alkyd resins which are preferably used in accordance with the invention are those with an oil content of over 45% by weight, preferably 50 to 68% by weight.

- 30 Some or all of the abovementioned binder can be replaced by a fixative (mixture) or plasticizer (mixture). These additives are intended to prevent volatilization of the active compounds, and also crystallization or precipitation. They preferably replace from 0.01 to 30% of the binder (based on

100% of binder employed).

The plasticizers are from the chemical classes of the phthalic esters, such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate or benzyl butyl phthalate, phosphoric esters such as tributyl phosphate, adipic esters such as di-(2-ethylhexyl) adipate, stearates such as butyl stearate or amyl stearate, oleates
5 such as butyl oleate, glycerol ethers or higher-molecular-weight glycol ethers, glycerol esters and p-toluenesulfonic esters.

Fixatives are based chemically on polyvinyl alkyl ethers such as, for example, polyvinyl methyl ether, or ketones such as benzophenone and ethylenebenzophenone.

Other suitable solvents or diluents are, in particular, also water, if appropriate as a mixture with
10 one or more of the abovementioned organochemical solvents or diluents, emulsifiers and dispersants.

Particularly effective timber protection is achieved by industrial-scale impregnating processes, for example the vacuum, double-vacuum or pressure processes.

If appropriate, the ready-to-use compositions may additionally also contain further insecticides and
15 also, if appropriate, one or more fungicides.

The active compound combinations according to the invention can at the same time be employed for protecting objects which come into contact with seawater or brackish water, in particular hulls, screens, nets, buildings, moorings and signaling systems, from fouling.

Fouling by sessile Oligochaeta, such as Serpulidae, and by shells and species from the
20 Ledamorphia group (goose barnacles), such as various Lepas and Scalpellum species, or by species from the Balanomorphia group (acorn barnacles), such as Balanus or Pollicipes species, increases the frictional drag of ships and, as a consequence, leads to a marked increase in operation costs owing to higher energy consumption and additionally frequent residences in the dry dock.

Apart from fouling by algae, for example Ectocarpus sp. and Ceramium sp., fouling by sessile
25 Entomostraka groups, which come under the generic term Cirripedia (cirriped crustaceans), is of particular importance.

Surprisingly, it has now been found that the active compound combinations according to the invention have an outstanding antifouling action.

Use of active compound combinations according to the invention allows the use of heavy metals
30 such as, for example, in bis(trialkyltin) sulfides, tri-*n*-butyltin laurate, tri-*n*-butyltin chloride,

copper(I) oxide, triethyltin chloride, tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorophenoxy)tin, tributyltin oxide, molybdenum disulfide, antimony oxide, polymeric butyl titanate, phenyl(bispyridine)bismuth chloride, tri-*n*-butyltin fluoride, manganese ethylenebisthiocarbamate, zinc dimethyldithiocarbamate, zinc ethylenebisthiocarbamate, zinc salts and copper salts of
5 2-pyridinethiol 1-oxide, bisdimethyldithiocarbamoylzinc ethylenebisthiocarbamate, zinc oxide, copper(I) ethylenebisdithiocarbamate, copper thiocyanate, copper naphthenate and tributyltin halides to be dispensed with, or the concentration of these compounds to be substantially reduced.

If appropriate, the ready-to-use antifouling paints can additionally comprise other active
10 compounds, preferably algicides, fungicides, herbicides, molluscicides, or other antifouling active compounds.

Preferable suitable components in combinations with the antifouling compositions according to the invention are:

algicides such as 2-*tert*-butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine,
15 dichlorophen, diuron, endothal, fentin acetate, isoproturon, methabenzthiazuron, oxyfluorfen, quinoclamine and terbutryn;

fungicides such as benzo[*b*]thiophenecarboxylic acid cyclohexylamide S,S-dioxide, dichlofluanid, fluorfolpet, 3-iodo-2-propynyl butylcarbamate, tolylfluanid and azoles such as azaconazole, cyproconazole, epoxyconazole, hexaconazole, metconazole, propiconazole and tebuconazole;

20 molluscicides such as Fe complexing agents, fentin acetate, metaldehyde, methiocarb, niclosamid, thiodicarb and trimethacarb;

or conventional antifouling active compounds such as 4,5-dichloro-2-octyl-4-isothiazolin-3-one, diiodomethylparatryl sulfone, 2-(N,N-dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, potassium salts, copper salts, sodium salts and zinc salts of 2-pyridinethiol 1-oxide, pyridine-triphenylborane,
25 tetrabutyl-distannoxane, 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)pyridine, 2,4,5,6-tetrachloro-isophthalonitrile, tetramethylthiuram disulfide and 2,4,6-trichlorophenylmaleimide.

The antifouling compositions used comprise the active compound in a concentration of 0.001 to 50% by weight, in particular 0.01 to 20% by weight.

Moreover, the antifouling compositions comprise the customary components such as, for
30 example, those described in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 and Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973.

Besides the algicidal, fungicidal, molluscicidal and insecticidal active compounds, antifouling paints comprise, in particular, binders.

Examples of recognized binders are polyvinyl chloride in a solvent system, chlorinated rubber in a solvent system, acrylic resins in a solvent system, in particular in an aqueous system, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer systems in the form of aqueous dispersions or in the form of organic solvent systems, butadiene/styrene/acrylonitrile rubbers, drying oils such as linseed oil, resin esters or modified hardened resins in combination with tar or bitumens, asphalt and epoxy compounds, small amounts of chlorine rubber, chlorinated polypropylene and vinyl resins.

If appropriate, paints also comprise inorganic pigments, organic pigments or colorants which are preferably insoluble in seawater. Paints may furthermore comprise materials such as colophonium to allow controlled release of the active compounds. Furthermore, the paints may comprise plasticizers, modifiers which affect the rheological properties and other conventional constituents. The active compound combinations according to the invention may also be incorporated into self-polishing antifouling systems.

The active compound combinations according to the invention are also suitable for controlling animal pests, in particular insects, arachnids and mites, which are found in enclosed spaces such as, for example, dwellings, factory halls, offices, vehicle cabins and the like. They can be employed in domestic insecticide products for controlling these pests either alone or in combination with other active compounds and auxiliaries. They are active against sensitive and resistant species and against all developmental stages. These pests include:

From the order of the Scorpionidea, for example, *Buthus occitanus*. From the order of the Acarina, for example, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*. From the order of the Araneae, for example, *Aviculariidae*, *Araneidae*. From the order of the Opiliones, for example, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*. From the order of the Isopoda, for example, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*. From the order of the Diplopoda, for example, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp. From the order of the Chilopoda, for example, *Geophilus* spp. From the order of the Zygentoma, for example, *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*. From the order of the Blattaria, for example, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*. From the order of the Saltatoria, for

example, *Acheta domesticus*. From the order of the Dermaptera, for example, *Forficula auricularia*. From the order of the Isoptera, for example, *Kaloterms* spp., *Reticuliterms* spp. From the order of the Psocoptera, for example, *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp. From the order of the Coleoptera, for example, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*. From the order of the Diptera, for example, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*. From the order of the Lepidoptera, for example, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*. From the order of the Siphonaptera, for example, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*. From the order of the Hymenoptera, for example, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*. From the order of the Anoplura, for example, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*. From the order of the Heteroptera, for example, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

Application in the field of the household insecticides can also be effected in combination with other suitable active compounds such as phosphoric esters, carbamates, pyrethroids, growth regulators or active compounds from other known classes of insecticides.

They are used in aerosols, pressure-free spray products, for example pump and atomizer sprays, automatic fogging systems, foggers, foams, gels, evaporator products with evaporator tablets made of cellulose or polymer, liquid evaporators, gel and membrane evaporators, propeller-driven evaporators, energy-free, or passive, evaporation systems, moth papers, moth bags and moth gels, as granules or dusts, in baits for spreading or in bait stations.

When applying the active compound combinations according to the invention, the application rates can be varied within a substantial range, depending on the type of application. In the treatment of plant parts, the application rates of active compound combination are generally between 0.1 and 10 000 g/ha, preferably between 10 and 1000 g/ha.

The good insecticidal action of the active compound combinations according to the invention can be seen from the examples which follow. While the individual active compounds exhibit

BCS 04-3070-Foreign Countries

- 25 -

weaknesses with regard to the action, the combinations demonstrate an action which exceeds a simple summation of action.

Formula for the calculation of the kill rate of a combination of two active compounds

- The expected activity for a given combination of two active compounds can be calculated (cf. COLBY, S.R.; "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, pages 20-22, 1967):

if

X = the kill rate, expressed in % of the untreated control, when employing active compound A at an application rate of m ppm,

- 10 Y = the kill rate, expressed in % of the untreated control, when employing active compound B at an application rate of n ppm,

E = the kill rate, expressed in % of the untreated control, when employing active compounds A and B at application rates of m and n ppm,

then
$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

- 15 If the actual insecticidal kill rate is higher than the calculated one, the kill rates of the combination are superadditive, i.e. a synergistic effect is present. In this case, the kill rate that is actually observed has to be higher than the value, calculated using the formula above, for the expected kill rate (E).

Table A1

Plant-damaging insects

Myzus persicae test

5	Active compound	Concentration in ppm	Kill in % after 1 day	
	clothianidin	0.8	45	
10	metalaxyl M	500	0	
	metalaxyl	500	0	
15	clothianidin + metalaxyl M (1 : 625)		<u>found*</u>	<u>calc.**</u>
		0.8+ 500	80	45
20	clothianidin + metalaxyl (1 : 625)		<u>found*</u>	<u>calc.**</u>
		0.8+ 500	60	45
25	* found = activity found			
	** calc. = activity calculated using Colby's formula			

Table A2

Plant-damaging insects

Myzus persicae test

5	Active compound	Concentration in ppm	Kill in % after 6 days	
	clothianidin	0.8	35	
10	benalaxyl M	500	0	
	clothianidin + benalaxyl M (1:625)			
15		0.8+ 500	<u>found</u> *	<u>calc.</u> **
			80	35

* found = activity found

** calc. = activity calculated using Colby's formula

Example B**Phaedon cochleariae larvae test**

Solvent: 7 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 2 parts by weight of alkylaryl polyglycol ether

- 5 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

- Cabbage leaves (*Brassica oleracea*) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and populated with larvae of the mustard beetle (*Phaedon*
10 *cochleariae*) while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all beetle larvae have been killed; 0% means that none of the beetle larvae have been killed. The determined kill rates are entered into Colby's formula.

- In this test, the following active compound combination in accordance with the present application
15 showed a synergistically enhanced activity compared to the active compounds applied individually (table B):

Table B1

Plant-damaging insects

Phaedon cochleariae larvae test

5	Active compound	Concentration in ppm	Kill in % after 4 days
	clothianidin		
10		4	40
	metalaxyl M		
		500	0
15	clothianidin + metalaxyl M (1 : 125)		found* calc.**
		4+ 500	65 40

* found = activity found

20 ** calc. = activity calculated using Colby's formula

Table B2

Plant-damaging insects

Phaedon cochleariae larvae test

5	Active compound	Concentration in ppm	Kill in % after 6 days
	clothianidin		
10		4	60
	benalaxyl M		
		500	0
15	benalaxyl		
		500	0
	clothianidin + benalaxyl M (1 : 125)		
			found* calc.**
20		4+ 500	80 60
	clothianidin + benalaxyl (1:125)		
			found* calc.**
		4+ 500	70 60
25			

* found = activity found

** calc. = activity calculated using Colby's formula

Claims

1. A composition comprising a synergistically effective mixture of at least one compound selected from the group consisting of
 - (a) benalaxyl M and metalaxyl Mand at least one compound selected from the group consisting of
- 5 (b) clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, nitenpyram and dinotefuran.
2. A composition comprising a synergistically effective mixture of metalaxyl M and at least one compound selected from the group consisting of clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, nitenpyram and dinotefuran.
- 10 3. A composition comprising a synergistically effective mixture of benalaxyl M and at least one compound selected from the group consisting of clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, nitenpyram and dinotefuran.
4. A composition comprising a synergistically effective mixture of clothianidin and metalaxyl M.
- 15 5. A composition comprising a synergistically effective mixture of clothianidin and benalaxyl M.
6. The composition as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the weight ratio of the compound of group (b) as set forth in claim 1 to the mixing partner is between 625:1 and 1:50.
- 20 7. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 6 for treating seed.
8. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 6 for controlling animal pests.
9. A method for controlling pests, characterized in that compositions as claimed in any of claims 1 to 6 are allowed to act on the pests and/or their habitat.
10. A process for preparing pesticides, characterized in that a synergistically effective mixture as claimed in any of claims 1 to 6 is mixed with extenders and/or surfactants.
- 25 11. Seed, characterized in that it has been treated with a composition as claimed in any of claims 1 to 6.

Synergistic insecticidal mixtures

A b s t r a c t

5 The present invention relates to novel active compound combinations comprising as active compounds firstly an active compound from the group of the neonicotinoids and, secondly, at least one active compound selected from the group of the amino acid derivatives benalaxyl M and metalaxyl M, to their use as pesticides and seed dressings for the treatment of seed, to methods for controlling pests and for protecting seed and to seed treated with the active compound combinations according to the invention.

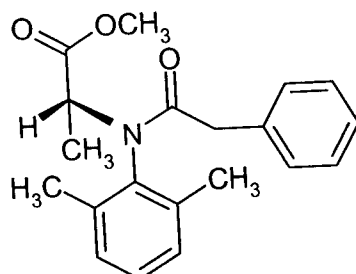
MEZCLAS SINÉRGICAS CON EFECTO INSECTICIDA Y FUNGICIDA.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de productos activos, que contienen, como productos activos, un producto activo de la serie de los neonicotinoides, por un lado y, al menos, un producto activo elegido del grupo de los derivados de los aminoácidos, constituidos por Benalaxyl M y por Metalaxyl M, por otro lado, y que presentan propiedades insecticidas y fungicidas sorprendentemente buenas.

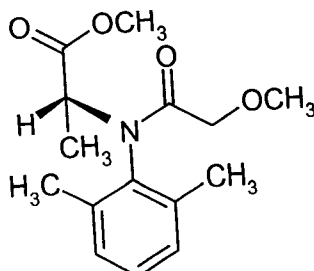
Antecedentes de la invención

Se sabe ya que el isómero Benalaxyl M (el *N*-(fenilacetil)-*N*-(2,6-xilil)-D-alaninato de metilo), de la fórmula



puede ser empleado como fungicida para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas. La mezcla de los isómeros de este compuesto es conocida como Benalaxyl. El Benalaxyl ha sido descrito, por ejemplo, en la DE 29 036 12 A1 o en el „The Pesticide Manual“, 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

Del mismo modo, se sabe que el isómero Metalaxyl M (*N*-(fenilacetil)-*N*-(2,6-xilil)-D-alaninato de metilo) de la fórmula



- 2 -

puede ser empleado como fungicida para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas. La mezcla de isómeros de este compuesto es conocida como Metalaxyl. El Metalaxyl M se ha descrito, por ejemplo en el „The Pesticide Manual“, 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council o también en la publicación
5 WO 96/01559 A1, en la que se ha indicado también la actividad del enantiómero R del Metalaxyl y del Benalaxyl.

Tanto el Benalaxyl M como el Metalaxyl M actúan como inhibidores de la biosíntesis de las proteínas interviniendo en la síntesis de los ARN ribosómicos.

Además, se sabe que los neonicotinoides tales como, por ejemplo, el
10 Imidacloprid, el Thiacloprid, el Clothianidin, el Thiamethoxam, el Acetamiprid, el Nitenpyram y el Dinotefuran son adecuados para combatir las plagas animales, especialmente los insectos.

La actividad de estos compuestos es buena, sin embargo no corresponde, en algunos casos, a los elevados requisitos que se exigen a los insecticidas, con ocasión de
15 bajas cantidades de aplicación o contra algunas plagas en particular.

Se han descrito ya la combinación de productos activos que abarcan neonicotinoides y la mezcla de isómeros del Metalaxyl (EP 0 772 397 A1, WO 99/63826 A2). Del mismo modo, la actividad de estas mezclas es buena. Sin embargo, en este caso, tampoco corresponde a las elevadas expectativas de la combinación con ocasión de
20 cantidades bajas de aplicación o contra algunas plagas en particular, en algunos casos.

Descripción detallada de la invención

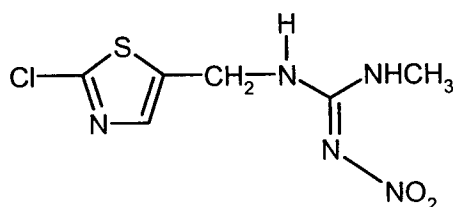
Se ha encontrado ahora, que mezclas, que abarcan, al menos, un compuesto de la serie de los neonicotinoides citados más adelante y, al menos, uno de los isómeros puros de los derivados de los aminoácidos Benalaxyl M y el Metalaxyl M, tienen una actividad
25 sinérgica y que son adecuadas para la lucha contra las plagas animales, de una manera especial. Mediante el empleo de estas mezclas, según la invención, pueden emplearse

- 3 -

cantidades de producto activo claramente menores, es decir que el efecto de la mezcla es mayor que el efecto de los componentes individuales. Se ha observado, sorprendentemente, que las combinaciones, según la invención, de un neonicotinoide con el isómero puro Metalaxyl M sobrepasa el efecto de las combinaciones, conocidas con anterioridad, de un neonicotinoide con la mezcla de isómeros de Metalaxyl. Además, se ha observado que las combinaciones, según la invención, son adecuadas, de una manera especialmente buena, para el tratamiento de semillas para su protección contra los las pestes y contra el ataque producido de los hongos.

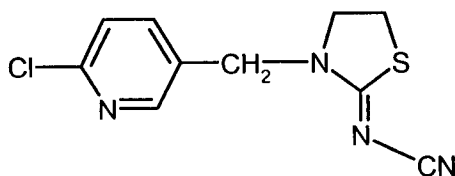
Los nicotinoides, precedentemente citados, son conocidos, de manera ejemplificativa por el „The Pesticide Manual“, 13ª edición (2003), publicado por el British Crop Protection Council.

El Clothianidín tiene la fórmula



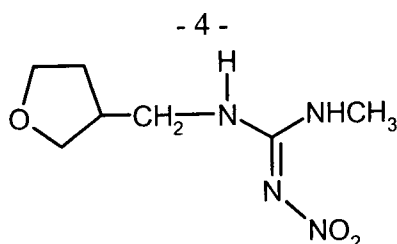
y es conocido por la publicación EP A2 0 376 279.

El Thiacloprid tiene la fórmula



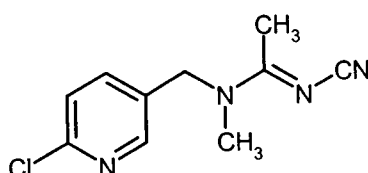
y es conocido por la publicación der EP A2 0 235 725.

El Dinotefuran tiene la fórmula



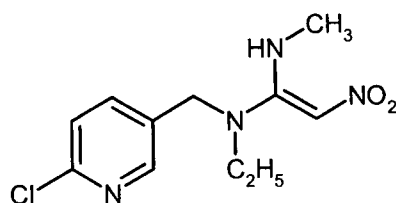
y es conocido por la publicación EP A1 0 649 845.

El Acetamiprid tiene la fórmula



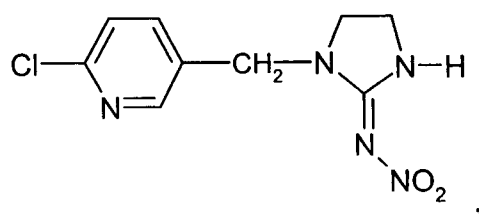
5 y es conocido por la publicación WO A1 91/04965.

El Nitenpyram tiene la fórmula



y es conocido por la publicación EP A2 0 302 389.

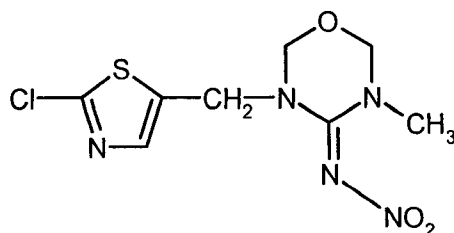
El Imidacloprid tiene la fórmula



10

y es conocido por la publicación EP A1 0 192 060.

El Thiamethoxam tiene la fórmula



- 5 -

y es conocido por la publicación EP A2 0 580 553.

La proporción mutua, entre los productos activos empleados, así como la cantidad total a ser empleada de la mezcla depende del tipo y del origen de los insectos y de los hongos. La proporción óptima y la cantidad de aplicación total pueden
5 determinarse en cualquier aplicación respectivamente por medio de series de ensayos.

Una mezcla, según la invención, especialmente preferente abarca el producto activo Benalaxyl M y el Clothianidin. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
10 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5, habiéndose citado en este caso, así como a continuación, el Benalaxyl M respectivamente en primer lugar en las proporciones.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Clothianidin. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100,
15 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5, habiéndose citado en este caso, así como a continuación, el Metalaxyl M en primer lugar en las proporciones.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Imidacloprid. La proporción en peso entre ambos productos
20 activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Imidacloprid. La proporción en peso entre ambos productos
25 activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente

entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Acetamiprid. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, 5 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Acetamiprid. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, 10 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Nitenpyram. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, 15 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Nitenpyram. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, 20 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Dinotefuran. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, 25 preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

- 7 -

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Dinotefuran. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
5 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Thiamethoxam. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
10 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Thiamethoxam. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
15 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Benalaxyl M y el Thiacloprid. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
20 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca el producto activo Metalaxyl M y el Thiacloprid. La proporción en peso entre ambos productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 sobre 1 y 1 sobre 100, preferentemente entre 125 sobre 1 y 1 sobre 50 y, de forma especialmente preferente
25 entre 25 sobre 1 y 1 sobre 5.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca los productos

- 8 -

activos Benalaxyl M, Metalaxyl M y el Clothianidin. La proporción en peso entre los productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 : 1,000 : 1.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca los productos activos Benalaxyl M, Metalaxyl M y el Imidacloprid. La proporción en peso entre los productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 : 1,000 : 1.

Otra mezcla especialmente preferente, según la invención, abarca los productos activos Benalaxyl M, Metalaxyl M y el Thiacloprid. La proporción en peso entre los productos activos en la mezcla se encuentra comprendida entre 1,000 : 1,000 : 1.

Las mezclas preferentes, en el sentido de la presente invención abarcan, también, combinaciones formadas por dos de los neonicotinoides anteriormente citados y uno de los productos activos Benalaxyl M o Metalaxyl M. Preferentemente, las combinaciones de los neonicotinoides, como los que pueden ser empleados, también, según la invención, han sido descritas en la publicación DE 103 474 40. Preferentemente podrían citarse las combinaciones formadas por el Clothianidin y por el Imidacloprid, por el Clothianidin y por el Thiacloprid o por el Imidacloprid y por el Thiacloprid, por un lado y por el Benalaxyl M, por otro lado, así como las combinaciones constituidas por el Clothianidin y por el Imidacloprid, por el Clothianidin y por el Thiacloprid o por el Imidacloprid y por el Thiacloprid, por un lado y por el Metalaxyl M, por otro lado.

Las combinaciones de los productos activos son adecuadas, con una buena compatibilidad con las plantas y con una toxicidad favorable para los animales de sangre caliente, para la lucha contra las plagas animales, preferentemente contra insectos, arácnidos y nematodos, que se presentan en agricultura, en silvicultura, para la protección de productos almacenados y de los materiales así como en el sector de la higiene. Preferentemente, pueden emplearse como agentes para la protección de las plantas en el tratamiento de las hojas y del terreno.

Las mezclas, según la invención, tienen, también, una actividad muy buena contra

los hongos fitopatógenos. De manera ejemplificativa, pero sin ningún carácter limitativo, pueden citarse algunos patógenos de las enfermedades de las plantas:

- tipos de *Xanthomonas*, tal como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; tipos de *Pseudomonas*, tal como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*; tipos de
- 5 *Erwinia*, tal como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*; tipos de *Pythium*, tal como, por ejemplo, *Pythium ultimum*; tipos de *Phytophthora*, tal como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*; tipos de *Pseudoperonospora*, tales como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; tipos de *Plasmopara*, tal como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*; tipos de *Bremia*, tal como, por ejemplo, *Bremia lactucae*; tipos de
- 10 *Peronospora*, tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*; tipos de *Erysiphe*, tal como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*; tipos de *Sphaerotheca*, tal como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*; tipos de *Podosphaera*, tal como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*; tipos de *Venturia*, tal como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*; tipos de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea* (forma de
- 15 conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*); tipos de *Cochliobolus*, tal como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*); tipos de *Uromyces*, tal como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*; tipos de *Puccinia*, tal como, por ejemplo, *Puccinia recondita*; tipos de *Sclerotinia*, tal como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*; tipos de *Tilletia*, tal como, por ejemplo, *Tilletia caries*; tipos de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*; tipos de *Pellicularia*, tal como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*; tipos de *Pyricularia*, tal como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*; tipos de *Fusarium*, tal como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; tipos de *Botrytis*, tal como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*; tipos de *Septoria*, tal como, por ejemplo, *Septoria nodorum*; tipos de *Leptosphaeria*, tal como, por ejemplo,
- 20 *Leptosphaeria nodorum*; tipos de *Cercospora*, tal como, por ejemplo, *Cercospora canescens*; tipos de *Alternaria*, tal como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*; tipos de

Pseudocercosporella, tal como, por ejemplo, *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Las combinaciones de los productos activos, según la invención, presentan también un potente efecto reforzador en las plantas. Éstas son adecuadas, por lo tanto, para movilizar las fuerzas de resistencia propias de las plantas contra el ataque de los
5 microorganismos indeseables.

En el contexto presente, se entenderá por productos reforzadores de las plantas (inductores de resistencia) aquellas sustancias o bien combinaciones de sustancias, que sean capaces de estimular el sistema inmunológico de las plantas de tal manera que, las plantas tratadas desarrollen una amplia resistencia contra estos microorganismos cuando se
10 produzca una inoculación ulterior con los microorganismos indeseados. Debe entenderse por microorganismos indeseados, en el caso presente, hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Los productos, según la invención, pueden emplearse, por lo tanto, para generar resistencia en las plantas, dentro de un lapso de tiempo determinado a partir del tratamiento, contra el ataque debido a los patógenos citados. El lapso de tiempo, dentro del cual se
15 provoca su resistencia, se extiende, en general, desde 1 hasta 10 días, preferentemente desde 1 hasta 7 días desde el tratamiento de las plantas con los productos activos.

Las combinaciones de los productos activos, según la invención, son activas, como ya se ha indicado precedentemente, contra especies normalmente sensibles y resistentes así como contra todos o algunos de los estadios del desarrollo de las pestes animales. A las
20 pestes anteriormente citadas pertenecen:

Del orden de los Isopoda por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*. Del orden de los Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*. Del orden de los Chilopoda por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp. Del orden de los Symphyla por ejemplo *Scutigera* spp. Del orden de los Thysanura por
25 ejemplo *Lepisma saccharina*. Del orden de los Collembola por ejemplo *Onychiurus armatus*. Del orden de los Orthoptera por ejemplo *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp.,

- Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria. Del orden de los Blattaria por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica. Del orden de los Dermaptera por ejemplo Forficula auricularia. Del orden de los Isoptera por ejemplo Reticulitermes spp. Del orden de los Phthiraptera por
- 5 ejemplo Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp. Del orden de los Thysanoptera por ejemplo Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis. Del orden de los Heteroptera por ejemplo Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp. Del orden de los
- 10 Homoptera por ejemplo Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni,
- 15 Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp. Del orden de los Lepidoptera por ejemplo Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
- 20 citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima,
- 25 Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae. Del orden de los Coleoptera por ejemplo Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus,

- 12 -

- Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus
- 5 assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.
- Del orden de los Hymenoptera por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
- 10 Monomorium pharaonis, Vespa spp. Del orden de los Diptera por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami,
- 15 Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.. Del orden de los Siphonaptera por ejemplo Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.. De la clase de los Arachnida por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes
- 20 spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

A los nematodos parasitantes de las plantas pertenecen, por ejemplo, Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus

25 spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por

- 13 -

plantas se entenderán en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales de cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o por combinaciones de estos métodos, con inclusión de las plantas transgénicas y con inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplificativa hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

En éste caso debe señalarse el efecto especialmente ventajoso del agente, según la invención, en lo que se refiere a la aplicación en plantas de cereales, tales como por ejemplo trigo, avena, cebada, escanda común, triticale y centeno, así como también maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, papas, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárragos, lúpulo, así como plantaciones de frutales (que comprenden frutas de pepita tales como por ejemplo manzanas y peras, frutas de hueso tales como por ejemplo duraznero, nectarinas, guindas, ciruelas y albaricoques, frutos cítricos tales como por ejemplo naranjas, pomelos, limas, limones, quinotos, mandarinas y satsumas, nueces tales como por ejemplo pistachos, almendras, drupas y pecanas, frutos tropicales tales como por ejemplo mango, papaya, ananás, dátiles y bananas, y vides) y hortalizas (comprendiendo hortalizas de hoja verde tales como por ejemplo endivias, hierba de los canónigos, hinojo, lechuga arrepollada y lechuga para cortar, acelgas, espinacas y achicoria de Bruselas, berzas tales como por

8

- 14 -

ejemplo coliflor, brócoli, col de China, col verde (col de invierno o col rizada), colinabo, col de Bruselas, lombarda, repollo y repollo de hoja rizada, verduras carnosas tales como por ejemplo berenjenas, pepinos, pimientos, cucurbitáceas de consumo, tomates, calabacín y maíz azucarero, hortalizas de raíz tales como por ejemplo apio rábano, nabo, 5 zanahoria, nabo amarillo, rabanitos, rábano, nabo rojo, escorzonera y apio de enrame, frutos de vaina tales como, por ejemplo, garbanzos y judías así como hortalizas de bulbo tales como por ejemplo puerros y cebollas de consumo).

El tratamiento, según la invención, de las plantas y de las partes de las plantas con las combinaciones de productos activos se lleva a cabo directamente o mediante la acción 10 sobre el medio ambiente, el recinto de vida o el recinto de almacenamiento según los métodos de tratamiento usuales, por ejemplo por inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha y en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además mediante recubrimiento con una o varias capas.

15 Especialmente, las mezclas según la invención, especialmente también la combinación de uno de los productos activos Clothianidin, Imidacloprid, Thiamethoxam o Thiacloprid y Benalaxyl M o bien Metalaxyl M, son adecuadas para el tratamiento de semillas. De este modo una gran parte de los daños producidos por las plagas sobre las plantas de cultivo se genera ya por el ataque de las semillas durante el almacenamiento y 20 tras la introducción de las semillas en el suelo así como durante e inmediatamente después de la germinación de las plantas. Esta fase es especialmente crítica puesto que las raíces y los brotes de las plantas en crecimiento son especialmente sensibles y ya un ligero deterioro puede conducir a la muerte de toda la planta. Por lo tanto existe un interés especialmente grande en que las semillas y las plantas en germinación estén protegidas mediante el 25 empleo de agentes adecuados.

La lucha contra las plagas mediante el tratamiento de las semillas de las plantas es

conocida desde hace mucho tiempo y constituye el objeto de mejoras permanentes. Sin embargo, durante el tratamiento de las semillas se plantea una serie de problemas que no siempre pueden ser resueltos de manera satisfactoria. De este modo debe buscarse el desarrollo de procedimientos para la protección de las semillas y de las plantas en germinación que hagan innecesario el aporte adicional de agentes protectores de las plantas tras la siembra o tras el brote de las plantas. Además debe procurarse optimizar la cantidad del producto activo empleado de tal manera que las semillas y las plantas en germinación queden protegidas del mejor modo posible contra el ataque debido a las plagas sin que, sin embargo, la propia planta sea dañada por el producto activo empleado. Especialmente los procedimientos para el tratamiento de las plantas deben incluir también las propiedades intrínsecamente insecticidas de las plantas transgénicas para conseguir una protección óptima de las semillas y de las plantas en germinación con un coste mínimo en agentes protectores de las plantas.

La presente invención se refiere, por lo tanto, especialmente también a un procedimiento para la protección de las semillas y de las plantas en germinación contra el ataque por parte de las plagas, mediante el tratamiento de las semillas con un agente según la invención. La invención se refiere igualmente al empleo del agente, según la invención, para el tratamiento de semillas para la protección de las semillas y de las plantas en germinación frente a las plagas. Además la invención se refiere a semillas, que han sido tratadas con un agente, según la invención, para su protección contra las plagas.

Una de las ventajas de la presente invención consiste en que, como consecuencia de las propiedades especialmente sistémicas del agente, según la invención, el tratamiento de las semillas con éstos agentes no solamente protege a las propias semillas contra las plagas, sino también a las plantas que nacen de la misma después del brote. De éste modo puede eliminarse el tratamiento directo de los cultivos en el momento de la siembra o poco después.

- 16 -

Otra ventaja consiste en el aumento sinérgico de la actividad insecticida de los agentes, según la invención, frente a los correspondientes productos individuales, que va más allá de la suma de la actividad de ambos productos activos empleados individualmente. También es ventajoso el aumento sinérgico de la actividad fungicida de los agentes, según la invención, frente a los productos activos individuales fungicidas, que va más allá de la actividad esperable del producto activo empleado individualmente. De éste modo se posibilita una optimación de la cantidad del producto activo empleado.

Del mismo modo puede considerarse como ventajoso el que las mezclas, según la invención, puedan emplearse especialmente también en el caso de las semillas transgénicas, siendo capaces las plantas, que proceden de éstas semillas, de expresar una proteína dirigida contra las plagas. Mediante el tratamiento de tales semillas con los agentes, según la invención, pueden controlarse determinadas plagas ya mediante la expresión de la proteína, por ejemplo insecticida, produciéndose, además, sorprendentemente, un complemento sinérgico de la actividad con los agentes, según la invención, lo cual mejora todavía más la eficacia de la protección con el ataque por las plagas.

Los agentes, según la invención, son adecuados para la protección de semillas de cualquier variedad de planta, como se ha citado ya precedentemente, que se utilice en agricultura, en el invernadero, en silvicultura o en jardinería. Especialmente se trata en éste caso de semillas de maíz, de cacahuete, de canola, de colza, de amapola, de soja, de algodón, de remolacha (por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera), de arroz, de mijo, de trigo, de cebada, de avena, de centeno, de girasol o de tabaco. Los agentes, según la invención, son adecuados también para el tratamiento de las semillas de plantas frutales y hortalizas como se ha citado ya precedentemente. Tiene un significado especial el tratamiento de las semillas de maíz, de soja, de algodón, de trigo y de canola o de colza. De este modo, es adecuada, por ejemplo, la mezcla, según la invención, que abarca los productos activos Benalaxyl M y Clothianidin así como la mezcla según la invención, que

abarca los productos activos Metalaxyl M y Clothianidin especialmente para el tratamiento de semillas de maíz, de colza, de soja y de algodón.

Tal como se ha indicado ya precedentemente, tiene un significado especial también el tratamiento de semillas transgénicas con un agente según la invención. En éste caso se trata de semillas de plantas que, por regla general contienen al menos un gen heterólogo, que controle la expresión de un polipéptido con propiedades especialmente insecticidas. Los genes heterólogos en las semillas transgénicas pueden proceder también de microorganismos tales como *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. La presente invención es adecuada especialmente para el tratamiento de semillas transgénicas, que contengan al menos un gen heterólogo que proceda de *Bacillus sp.* y cuyo producto genético muestre actividad contra el piral del maíz y/o contra el hepiálido del maíz. De forma especialmente preferente se trata en éste caso de un gen heterólogo que procede de *Bacillus thuringiensis*.

En el ámbito de la presente invención se aplicará el agente, según la invención, solo o en una formulación adecuada sobre las semillas. Preferentemente se tratarán las semillas en un estado en el que sean tan estables que no se produzca ningún deterioro durante el tratamiento. En general puede llevarse a cabo el tratamiento de las semillas en cualquier instante entre la cosecha y la siembra. Usualmente se emplearán las semillas que han sido separadas de las plantas y que han sido liberadas de apéndices, de cáscaras, de vástagos, de vainas, de lana o de la carne de la fruta.

En general debe tenerse en consideración en el momento del tratamiento de las semillas que la cantidad del agente según la invención, aplicado sobre las semillas y/o de otros aditivos se elija de tal manera, que no se perjudique la germinación de las semillas o bien no se dañen las plantas que nacen de las mismas. Esto debe tenerse en consideración ante todo en el caso de productos activos que puedan presentar efectos fitotóxicos con determinadas cantidades de aplicación.

- 18 -

Los agentes, según la invención, pueden aplicarse directamente, es decir sin que contengan otros componentes y sin que hayan sido diluidos. Por regla general es preferente aplicar los agentes en forma de una formulación adecuada sobre las semillas. Las formulaciones adecuadas y los procedimientos para el tratamiento de las semillas son conocidos por el técnico en la materia y se han descrito por ejemplo en los documentos
5 siguientes: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Las combinaciones de productos activos pueden transformarse en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos atomizables, suspensiones, polvos,
10 agentes de espolvoreado, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mediante mezclado de los productos activos con extendedores, es decir, con disolventes líquidos y/o
15 excipientes sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

Cuando se utilice agua como extendedor, podrán utilizarse, por ejemplo, también, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno
20 o las alquilnaftalinas, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, la
25 metiletilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua.

- 19 -

Como excipientes sólidos entran en consideración:

por ejemplo sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y los minerales sintéticos molturados, tal como ácido silícico altamente dispersado, el óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo los minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de material orgánico, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilenados de los ácidos grasos, los éteres polioxietilenados de los alcoholes grasos, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, los arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, las lejías sulfíticas de lignina y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de látex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales tales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul Prusia y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos así como nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdeno y de cinc.

Las formulaciones contienen, en general, entre 0,1 y 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

Preferentemente, las combinaciones de productos activos, según la invención, no

contienen ningún otro producto activo, además del Methiocarb y de los neonicotinoides citados.

Las combinaciones de productos activos, según la invención, pueden presentarse en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con otros productos activos, tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, productos reguladores del crecimiento o herbicidas. A los insecticidas pertenecen por ejemplo ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, ésteres del ácido carbónico, hidrocarburos clorados, fenilureas, productos preparados por medio de microorganismos y similares.

Los componentes de mezcla especialmente favorables son, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-potasio, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutilo, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, polisulfuro de calcio, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-aluminio,

- Fosetyl-sodio, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, hexaclorobenceno, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilato, Iminoctadinetriacetato, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- 5 Kasugamycin, Kresoxim-metilo, preparaciones de cobre, tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina de cobre y mezcla de Bordeaux, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin, dimetilditiocarbamato de níquel,
- 10 Nitrothal-isopropilo, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-sodio, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), azufre y
- 15 preparaciones de azufre, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-metilo, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-metilo, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram,
- 20 así como Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -flúor-b-propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi-a-metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluórmetil)-fenil]-metilen]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol, (5RS,6RS)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona, (E)- α -(metoxiimino)-N-metil-2-fenoxi-
- 25 fenilacetamida, {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil} carbamidato de 1-isopropilo, 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-etanon-O-(fenilmetil)-oxima, 1-

- (2-metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona, 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona, 1-[(diyodometil)-sulfonil]-4-metil-benceno, 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]-metil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)-metoxi]-fenil]-etenil]-1H-imidazol, 1-metil-5-nonil-2-
 5 (fenilmetil)-3-pirrolidinol, 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluormetoxi-4'-trifluor-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida, 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropanocarboxamida, 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinil-tiocianato, 2,6-dicloro-N-(4-trifluormetilbencil)-benzamida, 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluormetil)-fenil]-metil]-benzamida, 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol, 2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-
 10 (triclorometil)-1,3,4-tiadiazol, 2-[[6-deoxi-4-O-(4-O-metil-β-D-glicopiranosil)-a-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1H-pirrol-2,3-dipirimidin-5-carbonitrilo, 2-aminobutano, 2-bromo-2-(bromometil)-pentanodinitrilo, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)-acetamida, 2-fenilfenol (OPP), 3,4-dicloro-1-[4-(difluormetoxi)-fenil]-
 15 1H-pirrol-2,5-diona, 3,5-dicloro-N-[cian[(1-metil-2-propinil)-oxi]-metil]-benzamida, 3-(1,1-dimetilpropil)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrilo, 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]-piridina, 4-cloro-2-cian-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida, 4-metil-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona, 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-metanamina, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 2-
 20 [(fenilamino)-carbonil]-hidrazida del ácido 9H-xanten-9-carboxílico, bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)-oxi]-2,5-tio-fendicarboxilato, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, hidrocloreto de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)-fenil]-2-metilpropil]-2,6-dimetil-morfolina, [(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato de etilo, bicarbonato de potasio, Methantetrathiol-sal sódica, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-
 25 imidazol-5-carboxilato de metilo, N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo, N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo, N-(2,3-

dicloro-4-hidroxifenil)-1-metil-ciclohexancarboxamida, N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)-acetamida, N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)-acetamida, N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitro-bencenosulfonamida, N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida, N-(6-metoxi)-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida, N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)-amino]-etil]-benzamida, N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propinilo)-fenil]-N'-metoxi-metanoimidamida, N-formil-N-hidroxi-DL-alanina-sal sódica, [2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfósforamidotioato de O,O-dietilo, fenilpropilfósforamidotioato de O-metilo-S-fenilo, 1,2,3-benzotiadiazol-7-carbotioato de S-metilo, espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'-(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona.

Bactericidas:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin, Othilidon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-metilo, Azinphos-etilo, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis cepa EG-2348, Bacillus thuringiensis cepa GC-91, Bacillus thuringiensis cepa NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-ciclopentilo-isómero, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox,

- Bromophos-etilo, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb,
- 5 Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-metilo, Chlorpyrifos (-etilo), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin,
- 10 Cyfluthrin, Cyflumetofen, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (isómero 1R-trans), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-metilo, Demeton-S-metilosulfona, Diafenthion, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimefluthrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn,
- 15 DOWCO-439, Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoato, Empenthrin (isómero 1R), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethiprole, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate,
- 20 Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubendiamide, Flubenzimine, Flubrocycloprothrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-Cyhalothrin, Gamma-
- 25 HCH, Gossyplure, Grandlure, granulovirus, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, poliedrovirus nucleares, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodio, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium
5 anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250,
10 NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-metilo, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-metilo, Parathion (-etilo), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (isómero 1R-trans), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butóxido, Pirimicarb, Pirimiphos-
15 metilo, Pirimiphos-etilo, oleato de potasio, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyrafluprole, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriprole, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-
20 421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (isómero 1R), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam,
25 Thiapronil, Thiatrivos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodio, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin,

- 26 -

Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, el compuesto 3-metil-
 5 fenil-propilcarbamato (Tsumacide Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluóretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitrilo (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) y el correspondiente isómero 3-endo (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (véase la publicación WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados que contengan extractos vegetales de acción insecticida, nematodos, hongos y virus.

10 También es posible una mezcla con otros productos activos conocidos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Las combinaciones de productos activos, según la invención, pueden presentarse además, cuando se emplean como insecticidas, en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas
 15 formulaciones en mezcla con sinérgicos. Los sinérgicos son compuestos mediante los cuales se aumenta el efecto del producto activo, sin que el sinérgico agregado tenga que ser activo en sí mismo.

El contenido en producto activo de las formas de aplicación, preparadas a partir de las formulaciones usuales en el comercio, puede variar dentro de amplios límites. La
 20 concentración en producto activo de las formas de aplicación puede encontrarse desde 0,0000001 hasta 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre 0,0001 y 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

Cuando se emplea contra las plagas de la higiene y de los productos almacenados se caracteriza el producto activo por un efecto residual excelente sobre madera y arcilla así como por una buena estabilidad a los álcalis sobre soportes encalados.

Por materiales industriales se entenderán en el contexto presente materiales no-
5 vivos, tales como, preferentemente, materiales sintéticos, pegamentos, colas, papel y cartón, cuero, madera y productos de elaboración de la madera y pinturas.

De una manera muy especialmente preferente, los materiales a ser protegidos contra el ataque de los insectos están constituidos por madera y productos de elaboración de la madera.

10 Por madera y productos de elaboración de la madera, que pueden ser protegidos por medio de los agentes, según la invención, o bien de las mezclas que los contengan, deberá entenderse, por ejemplo:

madera para la construcción, vigas de madera, traviesas para ferrocarril, piezas para puentes, costillas para barcas, vehículos de madera, cajas, paletas, contenedores, postes
15 telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapado de madera, placas de contrachapado, trabajos de carpintería o productos de madera, que encuentran aplicación, de una manera muy general, en el hogar o en la industria de la construcción.

Las combinaciones de productos activos pueden emplearse como tales, en forma
20 de concentrados o de formulaciones usuales en general tales como polvos, granulados, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las citadas formulaciones puede prepararse en forma en sí conocida, por ejemplo por mezclado de los productos activos con al menos un disolvente o bien diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o agente de fijación, repelente del agua, en
25 caso dado secantes y estabilizantes contra los UV y, en caso dado, colorantes y pigmentos así como otros agentes auxiliares de elaboración.

- 28 -

Los agentes o concentrados insecticidas a ser empleados para la protección de la madera y de los materiales de madera, contienen el producto activo, según la invención, en una concentración de 0,0001 hasta 95 % en peso, especialmente de 0,001 hasta 60 % en peso.

5 Las cantidades de los agentes o bien de los concentrados empleados dependen del tipo y del origen de los insectos y del medio. Las cantidades de aplicación óptimas pueden determinarse respectivamente por medio de series de ensayos previamente a la aplicación. En general sin embargo es suficiente con emplear de 0,0001 hasta 20 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 10 % en peso del producto activo, referido al
10 material a ser protegido.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o una mezcla de disolventes órgano-químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos, oleaginosos o tipo oleaginoso, difícilmente volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos polares y/o agua y, en caso dado, un emulsionante y/o
15 humectante.

Como disolventes órgano-químicos se emplearán, preferentemente, disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente situado por encima de 45°C. A modo de tales disolventes difícilmente volátiles, insolubles en agua, oleaginosos
20 o de tipo oleaginoso, se emplearán aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contengan aceites minerales, preferentemente bencina para ensayos, petróleo y/o alquilbenceno.

Ventajosamente se emplearán aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, bencina para ensayos con un intervalo de ebullición de 170 hasta
25 220°C, aceite para husillos con un intervalo de ebullición de 250 hasta 350°C, petróleo o

bien hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 160 hasta 280°C, aceite de terpentina y similares.

En una forma de realización preferente se emplearán hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 210°C o mezcla de elevado punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 220°C y/o aceite para husillos y/o monocloronaftalina, preferentemente α -monocloronaftalina.

Los disolventes orgánicos, difícilmente volátiles, oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y con un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden substituirse parcialmente por disolventes órgano-químicos ligeros o de volatilidad media, con la condición de que la mezcla de disolventes presente un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, y que la mezcla insecticida-fungicida sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferente se substituirá una parte del disolvente o de la mezcla de disolventes órgano-químicos o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos alifáticos, polares. Preferentemente, se emplearán disolventes órgano-químicos, alifáticos, que contengan grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

Como aglutinantes órgano-químicos se emplearán en el ámbito de la presente invención las resinas sintéticas y/o los aceites secantes de fraguado, en sí conocidos, diluibles con agua y/o solubles o dispersables o bien emulsionables en los disolventes órgano-químicos empleados, especialmente aglutinantes constituidos por o que contengan una resina acrílica, una resina vinílica, por ejemplo acetato de polivinilo, resina de poliéster, resina de policondensación o de poliadición, resina de poliuretano,

6/

- 30 -

resina alquídica o bien resina alquídica modificada, resina fenólica, resina hidrocarbonada tal como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o secantes y/o aglutinantes secantes físicos a base de una resina natural y/o sintética.

- 5 La resina sintética empleada como aglutinante puede emplearse en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden emplearse también betún o sustancias bituminosas hasta un 10 % en peso. De manera complementaria pueden emplearse colorantes, pigmentos, agentes repelentes del agua, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores contra la corrosión en sí conocidos, y similares.
- 10 Es preferente emplear en el medio o en el concentrado, según la invención, como aglutinante órgano-químico al menos una resina alquídica o bien una resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante. Preferentemente se emplearán, según la invención, resinas alquídicas con un contenido en aceite mayor que el 45 % en peso, preferentemente del 50 hasta el 68 % en peso.
- 15 El aglutinante citado puede substituirse parcial o totalmente por un agente (mezcla) de fijación o por un plastificante (mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los productos activos así como una cristalización o bien una precipitación. Preferentemente substituyen a un 0,01 hasta un 30 % del aglutinante (referido al 100 % del aglutinante empleado).
- 20 Los plastificantes son de la clase química de los ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres del ácido fosfórico, tal como el fosfato de tributilo, ésteres del ácido adípico, tal como el adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tal como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de elevado peso molecular,
- 25 ésteres de glicerina así como ésteres del ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes de fijación están basados químicamente en polivinilalquiléteres tal como el polivinilmetiléter o en cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como disolvente o bien diluyente entra en consideración especialmente el agua, en caso dado en mezcla con uno o varios de los disolventes o bien diluyentes,
5 emulsionantes y dispersantes órgano-químicos, anteriormente citados.

Se consigue una protección especialmente efectiva de la madera mediante los procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo procedimientos al vacío, al vacío doble o a presión.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener, en caso dado, además
10 otros insecticidas y, en caso dado, además uno o varios fungicidas.

Al mismo tiempo las combinaciones de productos activos, según la invención, pueden emplearse para la protección contra la proliferación de organismos sobre objetos, especialmente de cuerpos de buques, tamices, redes, construcciones, instalaciones portuarias e instalaciones de señalización, que entran en contacto con agua de mar o con
15 agua salobre.

La proliferación de organismos provocada por Oligochaeten sesiles, tales como tubulánidos calcáreos así como por bivalvos y tipos del grupo ledamorfos (lapas), tales como diversos tipos de Lepas y de Scalpellum, o debido a tipos de los grupos balanomorfos (bellotas de mar), tales como especies de Balanus o de Pollicipes, aumenta
20 la resistencia al rozamiento de los buques y conduce, como consecuencia, debido a un mayor consumo energético y, además, a las frecuentes estancias en dique seco, a un aumento notable de los costes de explotación.

Además de la proliferación provocada por las algas, por ejemplo Ectocarpus sp. y Ceramium sp., tiene un significado especial en particular la proliferación debida a los
25 grupos sesiles de entomostráceos, que se agrupan bajo el nombre de Cirripedia (cirripedos).

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que las combinaciones de productos activos, según la invención, presentan un excelente efecto contra la incrustación (antiproliferación de organismos).

Mediante el empleo de las combinaciones de productos activos, según la invención, puede desistirse al empleo de metales pesados tales como, por ejemplo, sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-*n*-butilestaño, cloruro de tri-*n*-butilestaño, óxido cuproso(I), cloruro de trietilestaño, tri-*n*-butil(2-fenil-4-clorofenoxi)-estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, butiltitanato polímero, cloruro de fenil-(bispiridin)-bismuto, fluoruro de tri-*n*-butilestaño, etilenbistiocarbamato de manganeso, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbistiocarbamato de cinc, sales de cinc y de cobre de 2-piridintiol-1-óxido, etilenbistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoilcinc, óxido de cinc, etilen-bisditiocarbamato cuproso(I), tiocianato de cobre, naftenato de cobre y halogenuros de tributilestaño o puede reducirse decisivamente la concentración de estos compuestos.

Las pinturas contra la incrustación listas para su aplicación pueden contener, en caso dado, además otros productos activos, preferentemente alguicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas o bien otros productos activos contra la incrustación.

Como componentes de la combinación para los agentes contra la incrustación, según la invención, son adecuados, preferentemente:

alguicidas tales como 2-*terc.*-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isopruturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine y Terbutryn;

fungicidas tales como ciclohexilamida-S,S-dióxido del ácido benzo[*b*]tiofencarboxílico, Dichlofluamid, Fluorfolpet, 3-yodo-2-propinil-butilcarbamato, Tolyfluanid y azoles tales como Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole y Tebucanazole;

- 33 -

molusquicidas tales como formadores de complejos con Fe, Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb y Trimethacarb;

o productos contra la incrustación tradicionales, tales como 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometilparatrilsulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoilto)-5-nitrotiazilo, sales de potasio, de cobre, de sodio y de cinc de 2-piridintiol-1-óxido, piridin-trifenilborano, tetrabutildiestannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloro-isoftalonitrilo, disulfuro de tetrametiltiuram y 2,4,6-triclorofenilmaleinimida.

Los agentes contra la incrustación empleados contienen el producto activo en una concentración desde 0,001 hasta 50 % en peso, especialmente desde 0,01 hasta 20 % en peso.

Los agentes contra la incrustación contienen, además, los componentes usuales tales como por ejemplo los que se han descrito en Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 y Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973.

Las pinturas contra la incrustación contienen además de los productos activos alguicidas, fungicidas, molusquicidas e insecticidas, especialmente aglutinantes.

Ejemplos de aglutinantes reconocidos son cloruro de polivinilo en un sistema disolvente, caucho clorado en un sistema disolvente, resinas acrílicas en un sistema disolvente, especialmente en un sistema acuoso, sistemas copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites desecantes, tales como aceite de semillas de linaza, ésteres resínicos o resinas duras modificadas en combinación con alquitrán o betunes, asfalto, así como compuestos epoxi, pequeñas cantidades de clorocaucho, polipropileno clorado y resinas vinílicas.

En caso dado las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o colorantes, que, preferentemente, sean insolubles en el agua de mar. Además

- 34 -

las pinturas pueden contener materiales tales como colofonio para posibilitar una liberación controlada de los productos activos. Las pinturas pueden contener además plastificantes, agentes modificadores que influyan sobre las propiedades reológicas así como componentes tradicionales. También en los sistemas contra la incrustación de autopulimento pueden incorporarse las combinaciones de productos activos según la invención.

Las combinaciones de productos activos, según la invención, son adecuadas también para la lucha contra las plagas animales, especialmente contra los insectos, arácnidos y ácaros, que se presentan en recintos cerrados, tales como, por ejemplo, viviendas, naves fabriles, oficinas, cabinas de vehículos automóviles y similares. Pueden emplearse para la lucha contra estas plagas solas o en combinación con otros productos activos y auxiliares en los productos insecticidas para el hogar. Son activos contra tipos sensibles y resistentes así como contra todos los estadios de desarrollo. A estas plagas pertenecen:

Del orden de los Scorpionidea por ejemplo *Buthus occitanus*. Del orden de los Acarina por ejemplo *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*. Del orden de los Araneae por ejemplo *Aviculariidae*, *Araneidae*. Del orden de los Opiliones por ejemplo *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*. Del orden de los Isopoda por ejemplo *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*. Del orden de los Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.. Del orden de los Chilopoda por ejemplo *Geophilus* spp.. Del orden de los Zygentoma por ejemplo *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*. Del orden de los Blattaria por ejemplo *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp.,

- 35 -

Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa. Del orden de los Saltatoria por ejemplo Acheta domesticus. Del orden de los Dermaptera por ejemplo Forficula auricularia. Del orden de los Isoptera por ejemplo Kalotermea spp., Reticulitermes spp.. Del orden de los Psocoptera por ejemplo Lepinatus spp., Liposcelis spp.. Del orden de los Coleoptera por ejemplo Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum. Del orden de los Diptera por ejemplo Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysosoma pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa. Del orden de los Lepidoptera por ejemplo Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella. Del orden de los Siphonaptera por ejemplo Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis. Del orden de los Hymenoptera por ejemplo Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum. Del orden de los Anoplura por ejemplo Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis. Del orden de los Heteroptera por ejemplo Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

La aplicación en el sector de los insecticidas domésticos puede llevarse a cabo en combinación con otros productos activos adecuados tales como ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o productos activos de otras clases conocidas de insecticidas.

- 36 -

La aplicación se lleva a cabo en aerosoles, agentes atomizadores sin presión, por ejemplo atomizadores de bombeo o pulverizadores, dispositivos automáticos de nebulizado, generadores de niebla, espumas, geles, productos para evaporadores con plaquetas de evaporación de celulosa o de material sintético, evaporadores para líquidos, evaporadores de gel o de membrana, evaporadores accionados por hélice, sistemas de evaporación sin energía o bien pasivos, papeles antipolillas, bolsitas antipolillas y geles antipolillas como granulados o polvos, en cebos esparcibles o estaciones con cebos.

Cuando se emplean las combinaciones de los productos activos, según la invención, las cantidades de aplicación pueden variar dentro de amplios límites según el tipo de la aplicación. Cuando se tratan partes de las plantas, las cantidades de aplicación de los productos activos se encuentran comprendidas, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha.

El buen efecto insecticida de las combinaciones de productos activos, según la invención, se deduce de los ejemplos siguientes. Mientras que los productos activos individualmente presentan fallos en su efecto, las combinaciones muestran un efecto que va más allá de la simple suma de los efectos.

Fórmula para el cálculo del grado de destrucción de una combinación formada por dos productos activos.

El efecto esperable para una combinación dada de dos compuestos puede calcularse de la manera siguiente (véase COLBY, S.R.: "Calculating Synergistic and Antagonistic Response of Herbicide Combinations"; Weeds 15, páginas 20-22, 1967); si

X = es el grado de destrucción, expresado en %, de los controles no tratados, cuando se emplea el producto activo A con una cantidad de aplicación de m ppm,
Y = es el grado de destrucción, expresado en %, de los controles no tratados, cuando se emplea el producto activo B con una cantidad de aplicación de n ppm,

- 37 -

E = es el grado de destrucción, expresado en %, de los controles no tratados, cuando se emplean los productos activos A y B con cantidades de aplicación de m y n ppm,

entonces

5

$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

Si el grado de destrucción insecticida real es mayor que el calculado, entonces la combinación será sobreaditiva en cuanto a su destrucción, es decir que se presenta un efecto sinérgico. En este caso, el grado de destrucción, realmente observado, tiene que ser mayor que el valor calculado, según la fórmula anteriormente indicada para el grado de destrucción (E) esperable.

10

Ejemplo A

Ensayo con *Myzus persicae*

Disolvente: 7 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 2 Partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5 Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*), que están fuertemente atacadas por el pulgón verde de la hoja del duraznero (*Myzus persicae*), mediante inmersión en la preparación del producto activo de la concentración deseada.

15 Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se destruyeron todos los pulgones; 0 % significa que no se destruyó ningún pulgón. Los valores de destrucción determinados se calculan según la fórmula de Colby.

20 En este ensayo muestra, por ejemplo, la combinación de productos activos siguiente, según la presente solicitud, una actividad reforzada de manera sinérgica en comparación con la de los productos activos, aplicados individualmente, o bien en comparación con la de la combinación de productos activos, conocidas por el estado de la técnica (Tabla A):

Tabla A1

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo con Myzus persicae

	Producto activo	Concentración	Destrucción	
		en ppm	en % al cabo de 1 día	
5	Clothianidin	0,8	45	
10	Metalaxyl M	500	0	
	Metalaxyl	500	0	
15	Clothianidin + Metalaxyl M (1 : 625)		gef.*	ber.**
		0,8 + 500	80	45
20	Clothianidin + Metalaxyl (1 : 625)		gef.*	ber.**
		0,8 + 500	60	45

* gef. = efecto encontrado

25 ** ber. = efecto calculado según la fórmula de Colby.

Tabla A2

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo con *Myzus persicae*

	Producto activo	Concentración en ppm	Destrucción en % al cabo de 6 días	
5	Clothianidin	0,8	35	
10	Benalaxyl M	500	0	
	Clothianidin + Benalaxyl M (1 : 625)			
15		0,8 + 500	<u>gef.</u> * 80	<u>ber.</u> ** 35

* gef. = efecto encontrado

** ber. = efecto calculado según la fórmula de Colby.

Ejemplo B**Ensayo con larvas de *Phaedon cochleariae***

Disolvente: 7 Partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 Partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 5 Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso del producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

- 10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en la preparación de producto activo de la concentración deseada, y se cubren con larvas del escarabajo de la hoja del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

- 15 Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las orugas del escarabajo; 0 % significa que no se ha destruido ninguna oruga del escarabajo. Los valores de destrucción, determinados, se calculan según la fórmula de Colby.

En este ensayo mostró la combinación de productos activos siguiente, según la presente solicitud, una actividad reforzada de manera sinérgica en comparación con la de los productos activos, empleados individualmente (tabla B):

Tabla B1

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo con larvas de *Phaedon cochleariae*

	Producto activo	Concentración en ppm	Destrucción en % al cabo de 4 días	
5	Clothianidin	4	40	
10	Metalaxyl M	500	0	
15	Clothianidin + Metalaxyl M (1 : 125)	4 + 500	gef.* 65	ber.** 40

* gef. = efecto encontrado

** ber. = efecto calculado según la fórmula de Colby.

Tabla B2

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo con larvas de *Phaedon cochleariae*

	Producto activo	Concentración en ppm	Destrucción en % al cabo de 6 días	
5	Clothianidin	4	60	
10	Benalaxyl M	500	0	
	Benalaxyl	500	0	
15	Clothianidin + Benalaxyl M (1 : 125)		<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
		4 + 500	80	60
20	Clothianidin + Benalaxyl (1 : 125)		<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
		4 + 500	70	60

* gef. = efecto encontrado

25 ** ber. = efecto calculado según la fórmula de Colby.

- 44 -

REIVINDICACIONES

1.- Agente, que abarca una mezcla con efecto sinérgico, constituida por, al menos un compuesto elegido entre

(a) Benalaxyl M y Metalaxyl M

5 y, al menos, un compuesto elegido entre

(b) Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Acetamiprid, Nitenpyram y Dinotefuran.

2.- Agente, que abarca una mezcla con efecto sinérgico de Metalaxyl M y, al menos, un compuesto elegido entre Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid, 10 Thiamethoxam, Acetamiprid, Nitenpyram y Dinotefuran.

3.- Agente, que abarca una mezcla con efecto sinérgico de Benalaxyl M y, al menos, un compuesto elegido entre Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Acetamiprid, Nitenpyram y Dinotefuran.

4.- Agente, que abarca una mezcla con efecto sinérgico de Clothianidin y de 15 Metalaxyl M.

5.- Agente, que abarca una mezcla con efecto sinérgico de Clothianidin y de Benalaxyl M.

6.- Agente según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción en peso entre el compuesto del grupo (b), según la reivindicación 1, y el 20 componente de la mezcla se encuentra entre 625 sobre 1 y 1 sobre 50.

7.- Empleo de un agente según una de las reivindicaciones 1 a 6 para el tratamiento de las semillas.

8.- Empleo de un agente según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la lucha contra las plagas animales.

- 45 -

9.- Procedimiento para la lucha contra las plagas, caracterizado porque se dejan actuar agentes según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre las plagas y/o sobre su medio ambiente.

5 10.- Procedimiento para la obtención de agentes plaguicidas, caracterizado porque se combina una mezcla con efecto sinérgico, según una de las reivindicaciones 1 a 6, con agentes extendedores y/o con sustancias tensioactivas.

11.- Semillas, caracterizadas porque están tratadas con un agente según una de las reivindicaciones 1 a 6.

- 46 -

R E S U M E N

La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de productos activos, que contienen, como productos activos, un producto activo elegido entre la serie de los neonicotinoides, por un lado y, al menos, un producto activo elegido entre el grupo de
5 los derivados de los aminoácidos Benalaxyl M y Metalaxyl M, por otro lado, a su empleo como agentes pesticidas y como desinfectantes para el tratamiento de las semillas, a procedimientos para la lucha contra las plagas y para la protección de las semillas, así como a las semillas, que han sido tratadas con las combinaciones de productos activos según la invención.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

EP/EP2005/013623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N37/46

/(A01N37/46, 51:00, 47:40, 43:40)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CROPU [Online] G.H.SEWELL ET AL.: "Control of Colorado potatoe beetle on Irish potato, 1999" XP002375599 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 2001-82936 abstract & ARTHROPOD MANAGE.TESTS, vol. 25, 2000, pages 149-150, -----	1,2,6-11
X	DATABASE CAB [Online] CAB INTERNATIONAL, WALLINGFORD, OXON, GB; H.W.PLATT ET AL.: "Foliar and in-furrow treatments of mefenoxam for control of pink rot of potatoes" XP002375600 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 2004:32965 abstract -/--	1,2,6-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2006

Date of mailing of the international search report

27/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

EP/EP2005/013623

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	& TESTS OF AGROCHEMICALS AND CULTIVARS, vol. 24, 2003, pages 2-3, ----- DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; P.DOYLE ET AL.: "New generation seed treatment products for canola (Brassica napus, B. campestris) and mustard (Sinapis alba, Brassica juncea)" XP002375601 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 134:362728 abstract & BCPC SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 76(SEED TREATMENT), 2001, pages 173-180, -----	1,2,6-11
X	WO 02/102148 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG; WATRIN, CLIFFORD) 27 December 2002 (2002-12-27) page 1, line 2 - line 5 page 1, line 15 - line 20 page 2, line 4 - line 8 page 4, line 24 - line 28 page 5, line 5 - line 11 examples 4,5 claims 1,6,11,12 -----	1,2,4-11
X	WO 97/22254 A (NOVARTIS AG; ELMSHEUSER, HANS) 26 June 1997 (1997-06-26) page 1, paragraph 1 page 1, paragraph 3 - page 3, paragraph 1 page 9, line 16 - line 20 page 11, paragraph 15 - page 12, paragraph 1 page 19, line 17 - line 18 page 20, line 13 - line 16 page 26; example B3 -----	1,2,6-11
Y		1-4
X	WO 00/28825 A (NOVARTIS AG; NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH; SCHNEID) 25 May 2000 (2000-05-25) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 5 page 5, paragraph 1 page 6, paragraph 1 - paragraph 2 page 8, paragraph 2 page 9, paragraph 4 page 11, paragraph 1 - page 16, paragraph 2 page 20 - page 21; examples B1-B3 -----	1,2,4-11
Y		1-5
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

EP/EP2005/013623

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	C.D.S.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual, twelfth edition" 2000, THE BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, FARNHAM, GB, XP002375595 Seite 1246, Klasse "nitromethylene; neonicotinoid" Seite 1247, Klasse "phenylamide, acylaniline"	1-5
Y	WO 96/01559 A (CIBA-GEIGY AG; NUNINGER, COSIMA; GOGGIN, JOHN, EDWARD, NICHOLAS; SOZZI) 25 January 1996 (1996-01-25) page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 3 page 5, paragraph 1 page 5, paragraph 5 - page 6, paragraph 1	1-11
Y	WO 99/63826 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERSCH, WOLFRAM; STENZ) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application page 2, line 7 - line 22 page 12, line 5 - line 8	1-11
Y	WO 96/03045 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; DUTZMANN, STEFAN; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERS) 8 February 1996 (1996-02-08) page 2, line 11 - page 6, line 2 page 15, line 8 - line 12	1-11
Y	& EP 0 772 397 A 14 May 1997 (1997-05-14) cited in the application	1-11
P,X	WO 2005/062899 A (NITRAGIN, INC; SMITH, R., STEWART; OSBURN, ROBERT, M; KOSANKE, JOHN, W) 14 July 2005 (2005-07-14) page 8; table 1 page 9; table 2 examples 5,6,10,12	1,2,6-11
P,X	WO 2005/094585 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG; HOFER, DIETER) 13 October 2005 (2005-10-13) paragraphs [0001], [0004], [0012], [0024], [0074], [0075], [0077] claims 1,8,12,17	1,2,4,6-11
E	WO 2006/023899 A (BAYER CROPS SCIENCE LP; ROYALTY, REED, NATHAN; STEWARD, VICTOR, B) 2 March 2006 (2006-03-02) page 1, paragraph 3 page 4, paragraph 4 - paragraph 5 page 6, paragraph 3 claims 1,12	1-3,6-11

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

WI/EP2005/013623

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2006/024333 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG; SCHLATTER, CHRISTIAN; RAMACHANDRAN, RAVI) 9 March 2006 (2006-03-09) page 1, line 4 - line 8 page 3, line 9 - line 17 page 6, line 16 - page 8, line 10 page 8, line 29 - page 9, line 2 page 27; table IV examples 13,14	1,2,4, 6-11
P,X	& US 2005/215432 A1 (SCHLATTER CHRISTIAN ET AL) 29 September 2005 (2005-09-29) -----	1,2,6-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

1 / EP2005/013623

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02102148	A	27-12-2002	CA 2449831 A1 EP 1416793 A2 MX PA03011494 A	27-12-2002 12-05-2004 19-03-2004
WO 9722254	A	26-06-1997	AU 1191897 A CA 2240738 A1 EP 0883345 A1	14-07-1997 26-06-1997 16-12-1998
WO 0028825	A	25-05-2000	AT 231686 T AU 766142 B2 AU 1651600 A BR 9915398 A CA 2349231 A1 CN 1326319 A DE 69905192 D1 DE 69905192 T2 DK 1130968 T3 EP 1130968 A1 ES 2192094 T3 MX PA01004928 A TR 200101383 T2 ZA 200103794 A	15-02-2003 09-10-2003 05-06-2000 07-08-2001 25-05-2000 12-12-2001 06-03-2003 21-08-2003 26-05-2003 12-09-2001 16-09-2003 10-03-2003 22-10-2001 10-05-2002
WO 9601559	A	25-01-1996	AP 801 A AT 190465 T AU 700522 B2 AU 2925995 A BG 62991 B1 BG 101141 A BR 9508381 A CA 2194581 A1 CN 1152252 A CY 2239 A DE 29511079 U1 DE 69515664 D1 DE 69515664 T2 DK 769900 T3 DZ 1909 A1 EE 9700007 A EG 21478 A EP 0769900 A1 ES 2143055 T3 FI 970079 A GR 3033118 T3 HR 950369 A1 HU 75809 A2 IL 114526 A JP 10502379 T MA 23612 A1 MD 970014 A NO 970090 A NZ 289421 A PL 318018 A1 PT 769900 T RO 119676 B1 RU 2167524 C2 SK 2497 A3 TR 960769 A1	21-01-2000 15-04-2000 07-01-1999 09-02-1996 31-01-2001 29-08-1997 23-12-1997 25-01-1996 18-06-1997 04-07-2003 14-12-1995 20-04-2000 17-08-2000 14-08-2000 17-02-2002 16-06-1997 28-11-2001 02-05-1997 01-05-2000 08-01-1997 31-08-2000 31-08-1997 28-05-1997 26-07-2000 03-03-1998 01-04-1996 28-02-1999 28-02-1997 23-12-1998 12-05-1997 31-08-2000 28-02-2005 27-05-2001 09-07-1997 21-10-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/013623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9601559	A	US 5723491 A	03-03-1998
WO 9963826	A 16-12-1999	AT 313953 T	15-01-2006
		AU 766476 B2	16-10-2003
		AU 4503099 A	30-12-1999
		BR 9911125 A	20-02-2001
		CA 2334618 A1	16-12-1999
		CN 1307448 A	08-08-2001
		CN 1566104 A	19-01-2005
		EP 1085810 A2	28-03-2001
		HK 1038866 A1	08-07-2005
		HU 0102205 A2	28-10-2001
		ID 27072 A	22-02-2001
		JP 2002517417 T	18-06-2002
		NO 20006221 A	16-01-2001
		NZ 508749 A	28-06-2002
		PL 345196 A1	03-12-2001
		TR 200003651 T2	21-06-2001
		TR 200102836 T2	21-06-2002
		US 6436976 B1	20-08-2002
WO 9603045	A 08-02-1996	AT 313954 T	15-01-2006
		AU 693238 B2	25-06-1998
		AU 3112795 A	22-02-1996
		BG 101157 A	30-04-1998
		BR 9508434 A	23-12-1997
		CA 2195964 A1	08-02-1996
		CN 1541535 A	03-11-2004
		CN 1159142 A	10-09-1997
		CZ 9700077 A3	11-06-1997
		DE 4426753 A1	01-02-1996
		EP 0772397 A1	14-05-1997
		FI 970311 A	24-01-1997
		HU 77052 A2	02-03-1998
		JP 10502933 T	17-03-1998
		PL 318286 A1	09-06-1997
		RO 117226 B1	28-12-2001
		SK 10597 A3	04-06-1997
		UA 72173 C2	15-02-2005
		US 6114362 A	05-09-2000
EP 0772397	A 14-05-1997	AT 313954 T	15-01-2006
		AU 693238 B2	25-06-1998
		AU 3112795 A	22-02-1996
		BG 101157 A	30-04-1998
		BR 9508434 A	23-12-1997
		CA 2195964 A1	08-02-1996
		CN 1541535 A	03-11-2004
		CN 1159142 A	10-09-1997
		CZ 9700077 A3	11-06-1997
		DE 4426753 A1	01-02-1996
		WO 9603045 A1	08-02-1996
		FI 970311 A	24-01-1997
		HU 77052 A2	02-03-1998
		JP 10502933 T	17-03-1998
		PL 318286 A1	09-06-1997
		RO 117226 B1	28-12-2001
		SK 10597 A3	04-06-1997

89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

T/EP2005/013623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0772397	A	UA 72173 C2 US 6114362 A	15-02-2005 05-09-2000
WO 2005062899	A	14-07-2005	NONE
WO 2005094585	A	13-10-2005	US 2005208088 A1 22-09-2005
WO 2006023899	A	02-03-2006	NONE
WO 2006024333	A	09-03-2006	NONE
US 2005215432	A1	29-09-2005	NONE

181

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 49,050
FECHA : JUNIO 20 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 07-063501- -00000-0000
Fecha 2007-06-22 15:52:44 Dep 2020 NUECREACIONE
Pag 11 PATENTE YR Eje 378 FASENACIONALI
Pag 11 PRESENTACION Folios. 101

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800363	19/06/2007	49,912,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

LA: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

6060 13549 841 104 4



No. 07-063501- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:52:44 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEYII Eve 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha Junio 22/07.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia