

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-68309

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO FORMULACIONES LIQUIDAS ARTROPODICIDAS  
DE CARBOXAMIDA<sup>7</sup>

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DELAWARE, ESTADOS UNIDOS

74. APODERADO ALVARO CORREA ORDÓÑEZ. P2008/000251  
T.P. 20.281

22. BOGOTÁ, D. C., JULIO 3, 2008

# PETITORIO



Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-068309- -00000-0000

Fecha: 2008-07-03 16:07:29 Dep 2020 NUECREACIONE  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

ón

## FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

5 Ag. 2008

|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>1 SOLICITUD DE :</b><br><input checked="" type="checkbox"/> Patente de Invención <input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad<br><input checked="" type="checkbox"/> Capítulo I. <input type="checkbox"/> Capítulo II. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
| <b>2 SOLICITANTE</b><br>(71)                                                                                                                                                                                                        | Nombre: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY<br>Dirección: 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, Estados Unidos de América<br>Nacionalidad o Domicilio: Delaware, Estados Unidos de América<br>Lugar de Constitución: Estados Unidos de América<br>Teléfono:      Fax:<br>E-Mail                                                                                                                                    | <b>IDENTIFICACION</b><br>C.C. <input type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br>Número _____                                      |                                                                    |
| <b>3 REPRESENTANTE</b><br>O APODERADO                                                                                                                                                                                               | Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ<br>Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6<br>Teléfono: 634 1500      Fax: 376 2211<br>E-Mail: office.bogota@bakernet.com                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>IDENTIFICACION</b><br>C.C. <input checked="" type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br>Número 79.143.366 de Usaquén TP 20.281 |                                                                    |
| <b>4 INVENTOR (ES)</b><br>(72)                                                                                                                                                                                                      | Nombre: GUTSCHE, Oliver, Walter; ANNAN, Isaac, Billy; PORTILLO, Hector, Eduardo<br>Dirección: 1609 Orchard Road, Wilmington, Delaware 19810, Estados Unidos de América; 38 East Periwinkle Lane, Newark, Delaware 19711, Estados Unidos de América y 10 Maureen Way, Bear, Delaware 19701, Estados Unidos de América, respectivamente.<br>Nacionalidad o Domicilio: Alemán, Estadounidense y Estadounidense, respectivamente |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
| <b>5 PCT (85)</b><br>Solicitud Internacional No. PCT/US2006/049315      Fecha 27-DIC-06<br>Publicación Internacional No. WO/2007/081553      Fecha 19-JUL-07                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
| <b>6 Título (54)</b> FORMULACIONES LÍQUIDAS ARTROPODICIDAS DE CARBOXAMIDA                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
| <b>7 Clasificación Internacional (51)</b> A01N 43/56, A01N 25/02, A01N 25/04, A01N 25/30, A01N 41/10, A01P 7/00                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
| <b>8 Prioridad</b><br>SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/>                                                                                                                                            | (33) País de Origen<br>US<br>US<br>US                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | (32) Fecha<br>05-ENE-06<br>31-OCT-06<br>10-NOV-06                                                                                                                                                                     | (31) Número de Solicitud<br>60/756,377<br>60/855,606<br>60/858,296 |
| <b>9 Comprobante de pago No. 08-45815</b> Fecha 09-JUN-08                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                    |

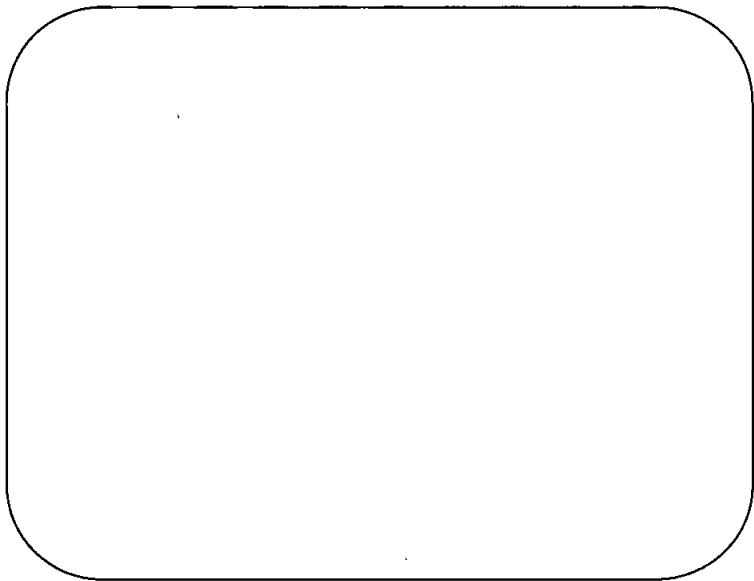
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ 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 internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional 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 12 x 12
- ☐ 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
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros:    Extractos

11

FIGURA CARATERISTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366 de Usaquén

T.P. 20.281

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

2008 / 011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 45,815  
 FECHA : JUNIO 9 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-068309- -00000-0000

Fecha: 2008-07-03 16:07:29 Dep: 2020 NUECREACION  
 Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONAL  
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

## \*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEBITANTE        | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|------------------|--------------|-----------------|-----------|----------|------------|---------------|
| BAKER & MCKENZIE | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 287210   | 09/06/2008 | 37,859,400.00 |

## \*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. RENTISTICO          | CONCEPTO                            | TOTAL CONCEPTO |
|---------------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 50005-01-01 SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN | 501,000.00     |
|                           | TOTAL :                             | \$ 501,000.00  |

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

APOSTILLA

1. País: Estados Unidos de América
- Este documento público
2. Ha sido firmado por Patricia Panariello
3. Quien actúa en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
4. Lleva el sello de Patricia Panariello, Notario Público, Delaware

Certificado

5. En Dover, Delaware
6. El séptimo día de marzo 2008 A.D.
7. Por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
8. N° 0345347
9. Sello (Aparece adherido sello dorado)
10. Firma (firmado) Harriet Smith Windsor, Secretario de Estado

*Jaime A. Garavito B.*  
 JAIMES A. GARAVITO B.  
 TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
 N° 19.130.702 de Bogotá D.C.  
 RESOLUCIÓN N° 034 DE 1983  
 MINISTERIO DE JUSTICIA

[No se traduce texto del poder por estar en inglés y en español]

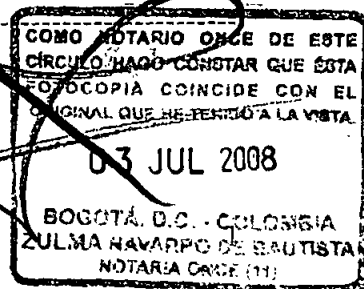
Se traduce lo siguiente después del texto del poder:

Dado y suscrito en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América

El 26 de febrero de 2008

Firma de la persona que expide el poder  
 [Firmado] Miriam A. Mecoxnahey

CERTIFICACIÓN NOTARIAL



5

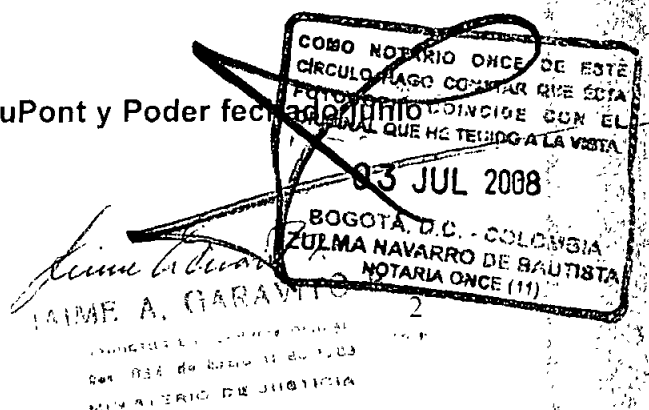
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

El 26 de febrero de 2008 el suscrito Notario

**DA FE**

1. Que **Miriam D. Meconnahey**, mayor y domiciliada en **1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805**, suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco personalmente al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de **Subsecretario - Junta de Patentes** de la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company** tiene sede en **1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos de América**, está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

**Directrices de la Junta de Patentes de DuPont y Poder fecho**  
**12, 2006.**



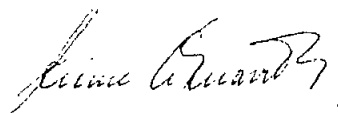
6

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

[Firmado] Patricia Panariello, Notario Público

[Aparece adherido sello dorado]

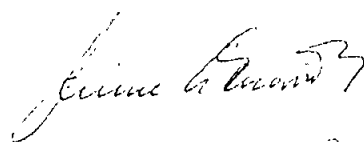
-----  
La anterior es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.



Jaime Armando Garavito Burgos  
c.c. N° 19.130.702 de Bogotá

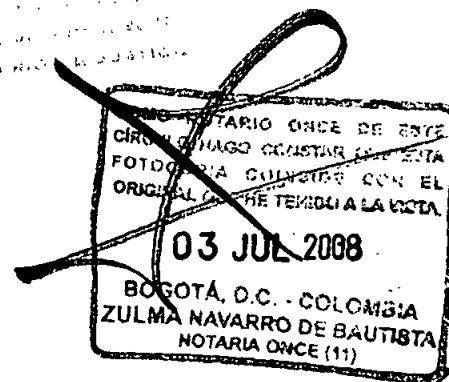
Traductor e Intérprete Oficial según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia

BOGDM5 # 107285



JAIME A. GARAVITO B

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL  
INGLES-ESPAÑOL-INGLES  
RESOLUCION N° 034 DE ENERO 11 DE 1983  
MINISTERIO DE JUSTICIA









FORMULACIONES LÍQUIDAS ARTROPODICIDAS DE CARBOXAMIDA

00010

CAMPO DE LA INVENCION

5        Esta invención se relaciona con ciertas composiciones concentradas de suspensión que comprenden artropodicidas de carboxamida, un método para producir las composiciones, y el uso de las composiciones de la invención para controlar artrópodos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10        Las antranilamidas (ver Patente US 6,747,047, Publicaciones PCT WO 2003/015519 y WO 2004/067528) y las diamidas eftálicas (ver Patente US 6,603,044) son clases recientemente descubiertas  
15 de artropodicidas de carboxamida que tienen actividad contra numerosas plagas de artrópodos de importancia económica.

20        Los artropodicidas de carboxamida como otros químicos agrícolas se pueden formular como concentrados en una variedad de diferentes formas, que incluyen composiciones líquidas tales como concentrados de suspensión y composiciones sólidas tales como polvos humectables y gránulos.

25        Típicamente los compuestos químicos para proteger las plantas, por ejemplo, artropodicidas, se formulan como composiciones (formulaciones) que comprenden el o los compuestos activos y los ingredientes inertes tales como portadores y adyuvantes. Estas composiciones se pueden aplicar por el usuario a las plantas/plagas objetivo no diluidas o después de dilución

con agua. Los concentrados de formulación líquida están entre las formulaciones más comúnmente utilizadas para los químicos de protección de plantas, en razón a que ellos pueden ser fácilmente medidos y vertidos, y cuando se diluyen con agua típicamente  
5 forman soluciones o dispersiones acuosas fácilmente rociables.

En razón a la eficiencia y la estabilidad química del ingrediente activo y la estabilidad física de la composición formulada se puede afectar por ingredientes inertes en la  
10 formulación, los ingredientes inertes adecuados no deben originar la descomposición del ingrediente activo, disminuir sustancialmente su actividad sobre aplicación, u originar una precipitación apreciable o la formación de cristal luego de almacenamiento de largo plazo. Adicionalmente, los ingredientes  
15 inertes no deben ser fitotóxicos y ambientalmente seguros. Los ingredientes inertes o las formulaciones destinadas para dilución con agua antes de aplicación deben ser fácilmente disueltos o dispersados en agua. En ciertas formulaciones los ingredientes  
20 inertes (a menudo denominados adyuvantes) pueden aún mejorar el desempeño biológico del ingrediente activo al facilitar la penetración o la toma en la planta o la plaga de artrópodo o al incrementar la resistencia al lavado. Aunque tales propiedades adyuvantes no son esenciales, ellas son altamente deseables.

25

Ahora se han descubierto formulaciones novedosas concentradas de suspensión líquida que comprenden carboxamidas sólidos artropodocidas que tienen propiedades superiores.

### RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención está dirigida a una composición concentrada en suspensión artropodocida que comprende peso basado en el peso total de la composición:

(a) aproximadamente 0.1 a aproximadamente 40% de por lo menos un artropodocida de carboxamida que es sólido a temperatura ambiente;

(b) 0 a aproximadamente 20% de por lo menos un agente biológicamente activo;

(c) Aproximadamente 30 a aproximadamente 95% de por lo menos un portador líquido miscible en agua;

(d) Aproximadamente 0 a aproximadamente 50% de por lo menos un emulsificador;

(e) Aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10% de un espesante de sílice;

(f) Aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% de por lo menos un disolvente prático seleccionado de agua, un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; y

(g) Aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5% de por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua.

Esta invención también se relaciona con un método para controlar una plaga de artrópodo que comprende diluir dicha composición concentrada en suspensión con agua y opcionalmente agregar un adyuvante para formar una composición diluida, y poner en contacto la plaga de artrópodo o su ambiente con una cantidad efectiva de dicha composición diluida.

### DETALLES DE LA INVENCION

Como se utiliza aquí, los términos "comprende", "que  
5 comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o  
cualquier otra variación de éstas, están destinadas a cubrir una  
inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, proceso,  
método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos  
no está necesariamente limitada a solamente aquellos elementos  
10 sino que también puede incluir otros elementos no expresamente  
listados o inherentes a tal composición, proceso, método,  
artículo, o aparato. Además, a menos que expresamente se  
establezca lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a  
un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface  
15 mediante uno cualquiera de lo siguiente: A es cierto (o presente)  
y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es  
cierto (o presente), y tanto A como B son ciertos (o presentes).

También, los artículos indefinidos "un" y "una" que preceden  
20 un elemento o componente de la invención pretenden ser no  
restrictivos con relación al número de ejemplos (es decir,  
ocurrencias) del elemento o componente. Por lo tanto "un" o "una"  
se debe leer por incluir uno o por lo menos uno, y la forma  
singular de la palabra del elemento o componente también incluye  
25 el plural a menos que el número signifique obviamente singular.

El término "composición concentrada en suspensión" y los  
términos derivados tales como "una composición concentrada en  
suspensión artropodocida" se refiere a composiciones que

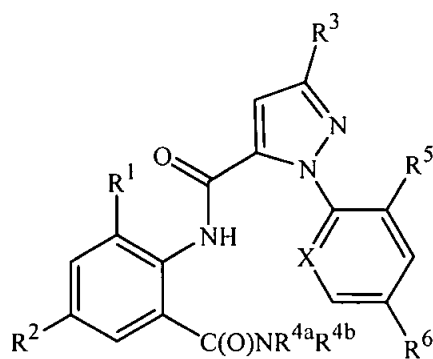
comprenden partículas sólidas finamente divididas de un ingrediente activo dispersado en agua o líquido orgánico. Dichas partículas retienen la identidad y se pueden separar físicamente del líquido.

5

Las modalidades de la presente invención incluyen:

Modalidad 1. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (a) (es decir, el por lo menos un artropodocida de carboxamida) se selecciona de antranilamidas (también descritas como diamidas antranílicas) de Fórmula 1, N-óxidos, y sales de éstos

15



20

1

en donde

X es N, CF, CCl, CB o CI;

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

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

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

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

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

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

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

Modalidad 1A. La composición de la Modalidad 1 en donde X es

5 N; R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> es Cl o -CN; R<sup>3</sup> es Cl, Br o CF<sub>3</sub>; R<sup>4a</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>4b</sup> es H; R<sup>5</sup> es Cl; y R<sup>6</sup> es H.

Modalidad 1B. La composición de la Modalidad 1 en donde X es

N; R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> es Cl o -CN; R<sup>3</sup> es Cl, Br o CF<sub>3</sub>; R<sup>4a</sup> es Me o CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>4b</sup> es H; R<sup>5</sup> es Cl; y R<sup>6</sup> es H.

10 Modalidad 1C. La composición de la Modalidad 1 en donde por

lo menos un artropodicida de carboxamida se selecciona de

N-[4-cloro-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-pridinil)-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

15 N-[4-cloro-2-metil-6-[(metiletil)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-pridinil)-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-pridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

20 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metiletil)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-pridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

3-bromo-1-(3-cloro-2-pridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,

1-(3-cloro-2-pridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-

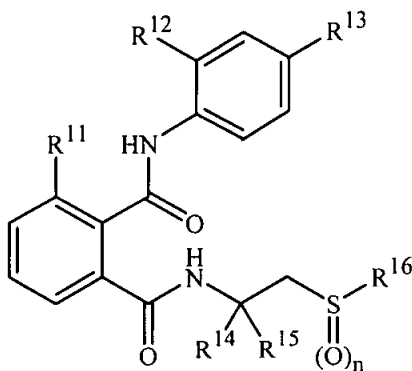
25 [(metilamino)carbonil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(1-metiletil)-amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,

00016

3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-  
 [(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-  
 [(metilamino)carbonil]-fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 5 3-bromo-N-[4-cloro-2-[[ (ciclopropilmetil) amino] carbonil]-6-  
 metil-fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-  
 [[ (ciclopropilmetil)-amino]-carbonil]-6-metilfenil]-1H-  
 pirazol-5-carboxamida,  
 10 3-bromo-N-[4-cloro-2-[[ (1-ciclopropiletil) amino] carbonil]-6-  
 metil-fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 y  
 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-[[ (1-  
 ciclopropiletil)-amino] carbonil]-6-metilfenil]-1H-pirazol-5-  
 15 carboxamida.

Modalidad 2. La composición concentrada en suspensión  
 artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en  
 donde el componente (a) (es decir, la por lo menos un  
 20 artropodocida de carboxamida) se selecciona de diamidas  
 eftálicas de Fórmula 2, y sales de éstas



en donde

$R^{11}$  es  $CH_3$ , Cl, Br o I;

$R^{12}$  es  $CH_3$ , o Cl;

5  $R^{13}$  es fluoroalquilo  $C_1-C_3$ ;

$R^{14}$  es H o  $CH_3$ ;

$R^{15}$  es H o  $CH_3$ ;

$R^{16}$  es alquilo  $C_1-C_2$ ; y

n es 0, 1, o 2.

10

Modalidad 2A. La composición de la Modalidad 2 en donde  $R^{11}$  es Cl, Br, o I;  $R^{12}$  es  $CH_3$ ;  $R^{13}$  es  $CF_3$ ,  $CF_2CF_3$  o  $CF(CF_3)_2$  (identificado equivalentemente como  $(CF_3)_2CF$ ;  $R^{14}$  es H, o  $CH_3$ ;  $R^{15}$  es H o  $CH_3$ ;  $R^{16}$  es  $CH_3$ ; y n es 0, 1 o 2.

15 Modalidad 2B. La composición de la Modalidad 2 en donde por lo menos un artropodocida de carboxamida es  $N^2$ -[1,1-dimetil-2-(metilsulfonil)etil]-3-yodo- $N^1$ -[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1,2-benzenodicarboxamida.

20

Modalidad 3. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (a) (es decir, la por lo menos un artropodocida de carboxamida) es de aproximadamente 5 a

25 aproximadamente 25% de la composición en peso.

Modalidad 3A. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 3 en donde el componente (a)

es de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% de la composición en peso de la composición.

Modalidad 4. La composición descrita en el Resumen de la  
5 Invención en donde el componente (a) (es decir, por lo menos un artropodocida de carboxamida) comprende un artropodocida de carboxamida que tiene un punto de fusión por encima de aproximadamente 80 °C.

10 Modalidad 4A. La composición de la Modalidad 4 en donde el componente (a) comprende un artropodocida de carboxamida que tiene un punto de fusión por encima de aproximadamente 100 °C.

15 Modalidad 4B. La composición de la Modalidad 4A en donde el componente (a) comprende un artropodocida de carboxamida que tiene un punto de fusión por encima de aproximadamente 120 °C.

20 Modalidad 5. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (b) (es decir, el por lo menos un otro agente biológicamente activo) se selecciona de insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas,  
25 molusquicidas, fungicidas, herbicidas, aseguradores, reguladores del crecimiento vegetal y nutrientes de plantas.

Modalidad 5A. La composición concentrada en suspensión  
artropodocida de la Modalidad 5 en donde el componente (b)  
se selecciona de abamectina, acetamiprid, amitraz,  
avermectina, azadiractina, bifentrina, buprofezina, cartap,  
5 clorfenapir, clorpirifos, clotianidin, ciflutrin, beta-  
ciflutrin, cihalotrin, lambda-cialotrin, cipermetrina,  
ciromazina, deltametrina, dieldrin, dinotefuran,  
diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol,  
fenotiocarb, fenoxycarb, fenvalerato, fipronil, flonicamid,  
10 flufenoxurón, hexaflumurón, hidrametilnon, imidacloprid,  
indoxacarb, lufenurón, metaflumizona, metomil, metopreno,  
metoxifenoazida, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamil,  
pimetrozina, piretrina, piridaben, piridalilo,  
piriproxifen, rianodina, spinetoram, spinosad,  
15 spirodiclofen, spiromesifen, tebufenozida, tiacloprid,  
tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrina,  
triazamato, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subsp.  
*Aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*,  
nucleopolihedrovirus (NPV), y una delta-endotoxina  
20 encapsulada de *Bacillus thuringiensis*.

Modalidad 5B. La composición concentrada en suspensión  
artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en  
donde el componente (b) (es decir, el por lo menos un otro  
agente biológicamente activo) es de 0 a aproximadamente 15%  
25 de la composición en peso.

Modalidad 6. La composición concentrada en suspensión  
artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en  
donde el componente (c) (es decir, el por lo menos un

vehículo líquido no miscible en agua) es de aproximadamente 30 a aproximadamente 80% de la composición en peso.

Modalidad 6A. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6 en donde el componente (c) es de aproximadamente 40 a aproximadamente 70% de la composición en peso.

Modalidad 6B. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6A en donde el componente (c) es de aproximadamente 50 a aproximadamente 60% de la composición en peso.

Modalidad 6C. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) comprende por lo menos una sustancia seleccionada del grupo que consiste de ésteres de ácido graso de alcoholes  $C_1-C_4$  (incluyendo aquellos derivados de aceites de semilla y fruta), ésteres de ácido graso alcoxilado (incluyendo aquellos derivados de aceites de semilla y fruta), aceites vegetales y aceites minerales.

Modalidad 6D. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6C en donde el componente (c) comprende éster de ácido graso de un alcohol  $C_1-C_4$ .

Modalidad 6E. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6D en donde el componente (c) comprende un éster de ácido graso  $C_{10}-C_{22}$  saturado o insaturado de un alcohol  $C_1-C_4$ .

Modalidad 6F. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6E en donde el componente (c)

comprende un éster de ácido graso  $C_{12}-C_{20}$  saturado o insaturado de un alcanol  $C_1-C_4$ .

Modalidad 6G. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6F en donde el componente (c) comprende un éster de ácido graso  $C_{16}-C_{18}$  saturado o insaturado de un alcanol  $C_1-C_4$ .

Modalidad 6H. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6G en donde el componente (c) comprende un éster de ácido graso  $C_{16}-C_{18}$  saturado o insaturado de un alcanol  $C_1-C_2$ .

Modalidad 6I. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6H en donde el componente (c) comprende un éster de ácido graso  $C_{16}-C_{18}$  saturado o insaturado de metanol.

Modalidad 6J. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6C en donde el componente (c) comprende un aceite de semilla de girasol metilado, soya, algodón o linaza.

Modalidad 6K. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 6J en donde el componente (c) comprende aceite de soya metilado (metil soyato).

Modalidad 7. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% de la composición en peso.

Modalidad 7A. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 7 en donde el componente (d)

es de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% de la composición en peso.

Modalidad 7B. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 7 en donde el componente (d) es de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% de la composición en peso.

Modalidad 8. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) se selecciona de tensoactivos aniónicos, tensoactivos no iónicos, y mezclas de éstos.

Modalidad 8A. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde los tensoactivos aniónicos se seleccionan de alquilbencenosulfonatos lineales y alquilbencenosulfonatos ramificados.

Modalidad 8B. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende un tensoactivo aniónico de alquilbencenosulfonato lineal.

Modalidad 8C. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende un tensoactivo aniónico de dodecilbencenosulfonato.

Modalidad 8D. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde los tensoactivos no iónicos se seleccionan de ésteres de sorbitol etoxilados, aceites vegetales etoxilados, y mezclas de éstos.

Modalidad 8E. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde los tensoactivos no iónicos se seleccionan de ésteres de sorbitol etoxilados, ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de ácido graso etoxilado, y mezclas de éstos.

Modalidad 8F. La composición de suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende un tensoactivo no iónico seleccionado de un trioleato de sorbitán etoxilado, un hexaoleato de sorbitol etoxilado, un aceite de soya etoxilado, un aceite de ricino etoxilado, y una mezcla de éstos.

Modalidad 8G. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende una mezcla de un dodecilbencenosulfonato y un hexaoleato de sorbitol etoxilado.

Modalidad 8H. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende un aceite de ricino etoxilado.

Modalidad 8I. La composición de suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico y la proporción del tensoactivo aniónico al tensoactivo no iónico varía desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:10 en peso.

Modalidad 8J. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 8 en donde el componente (d) comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico y la proporción del tensoactivo

aniónico al tensoactivo no iónico varía desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:5 en peso.

Modalidad 8K. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) es una proporción del componente (c) (es decir, por lo menos un portador líquido no miscible en agua) desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20 en peso.

Modalidad 9. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (e) (es decir, el espesante de sílice) comprende sílice en humos.

Modalidad 9A. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad 9 en donde el componente (e) es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de la composición en peso.

Modalidad 10. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (f) (es decir, el por lo menos un disolvente prótico) va de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% de la composición en peso.

Modalidad 11. La composición concentrada en suspensión artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (f) (es decir, el por lo menos un

disolvente prótico) se selecciona de agua, alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y etilenglicol (incluyendo mezclas de éstos).

Modalidad 11A. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad 11 en donde el componente (f) se selecciona de agua, metanol, etanol y etilenglicol (incluyendo mezclas de éstos).

Modalidad 11B. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad 11 en donde el componente (f) comprende agua.

Modalidad 11C. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad 11B en donde el agua va de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% de la composición en peso.

Modalidad 12. La composición concentrada en suspensión artropodícida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (g) (es decir, el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua) va de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de la composición en peso.

Modalidad 12A. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad 12 en donde el componente (g) va de 0.01 a aproximadamente 2% de la composición en peso.

Modalidad 13. La composición concentrada en suspensión artropodícida descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (g) (es decir, el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua) se selecciona de ácido acético, ácido cítrico, ácido propiónico y mezclas de éstos.

Modalidad 13A. La composición concentrada en suspensión  
artropodica de la Modalidad 13 en donde el componente (g)  
comprende ácido cítrico.

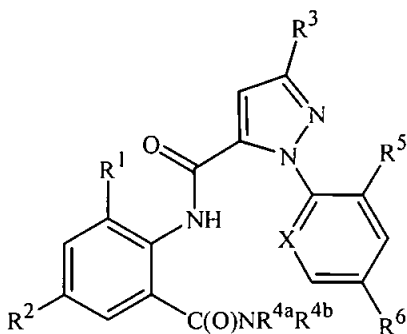
Modalidad 13B. La composición concentrada en suspensión  
artropodica de la Modalidad 13A en donde el ácido cítrico  
va de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2% de la  
composición en peso.

De notar como modalidades son los métodos para preparar la  
composición concentrada en suspensión artropodica, y el uso de  
dicha composición para controlar artrópodos.

Las modalidades de esta invención, que incluyen las  
Modalidades 1-13B anteriores así como también cualquiera otra de  
las modalidades descritas aquí, pertenecen a las composiciones y  
métodos de la presente invención, que se pueden combinar de  
cualquier manera.

Ejemplos de combinaciones de Modalidades 1-13B incluyen:

Modalidad A. La composición concentrada en suspensión  
artropodica descrita en el Resumen de la Invención en  
donde el componente (a) (es decir, la por lo menos un  
artropodica de carboxamida) se selecciona de  
antranilamidas de Fórmula 1, N-óxidos, y sales de éstos



en donde

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

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

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

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

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

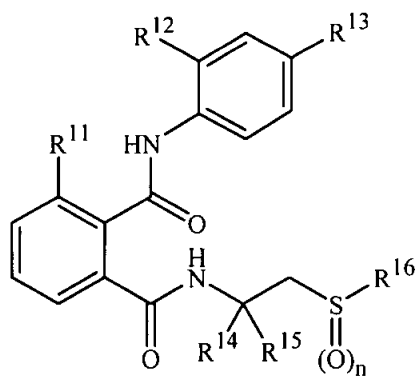
R<sup>4b</sup> es H o CH<sub>3</sub>,

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

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

Modalidad B. La composición concentrada en suspensión  
artropodocida descrita en el Resumen de la Invención en  
15 donde el componente (a) (es decir, la por lo menos un  
artropodocida de carboxamida) se selecciona de diamidas  
eftálicas de Fórmula 2, y sales de éstas

20



25

2

en donde

R<sup>11</sup> es CH<sub>3</sub>, Cl, Br o I;

R<sup>12</sup> es CH<sub>3</sub>, o Cl;

R<sup>13</sup> es fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sup>14</sup> es H o CH<sub>3</sub>;

R<sup>15</sup> es H o CH<sub>3</sub>;

R<sup>16</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; y

5 n es 0, 1, o 2.

Modalidad C. La composición concentrada en suspensión  
artropodocida descrita en el Resumen de la Invención o en  
la Modalidad A o B en donde el componente (a) (es decir, la  
10 por lo menos un artropodocida de carboxamida) va de  
aproximadamente 5 a aproximadamente 25% de la composición  
en peso; el componente (b) (es decir, el por lo menos un  
otro agente biológicamente activo) va de 0 a  
aproximadamente 15% de la composición en peso; el  
15 componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo  
líquido no miscible en agua) comprende por lo menos una  
sustancia seleccionada del grupo que consiste de ésteres de  
ácido graso de alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ésteres de ácido graso  
alcoxilados, aceites vegetales y aceites minerales, y va de  
20 aproximadamente 40 a aproximadamente 70% de la composición  
en peso; el componente (d) (es decir, el por lo menos un  
emulsificador) se selecciona de tensoactivos aniónicos,  
tensoactivos no iónicos y mezclas de éstos, y va de  
aproximadamente 10 a aproximadamente 40% de la composición  
25 en peso; el componente (e) (es decir, el espesante de  
sílice) va de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de  
la composición en peso; el componente (f) (es decir, el por  
lo menos un disolvente prótico) va de aproximadamente 0.5 a  
aproximadamente 5% de la composición en peso; y el

0002g

componente (g) (es decir, el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua) va de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de la composición en peso.

5 Modalidad D. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad C en donde el componente (c) comprende un éster de ácido graso  $C_{16}$ - $C_{18}$  saturado o insaturado de un alcohol  $C_1$ - $C_2$ , y va de aproximadamente 50 a aproximadamente 60% de la composición en peso; el  
10 componente (d) comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico en una proporción del tensoactivo aniónico al tensoactivo no iónico que varía desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:10; el componente (e) comprende sílice en humos; el componente (f)  
15 comprende agua, y el agua va de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% de la composición en peso; y el componente (g) comprende ácido cítrico, y el ácido cítrico va de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2% de la composición en peso.

20

Modalidad E. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad C en donde el componente (c) comprende un aceite de semilla de girasol metilado, soya, algodón o linaza.

25

Modalidad F. La composición concentrada en suspensión artropodícida de la Modalidad E en donde el componente (c) comprende un aceite de soya metilado (metil soyato).

Modalidad G. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad C en donde el tensoactivo aniónico es un alquilbencenosulfonato lineal, el tensoactivo no iónico se selecciona de ésteres de sorbitol etoxilados, ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de ácido graso etoxilados, y mezclas de éstos, y la proporción del tensoactivo aniónico al tensoactivo no iónico varía desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:5 en peso.

10 Modalidad H. La composición concentrada en suspensión artropodocida de la Modalidad G en donde el componente (d) comprende una mezcla de un dodecylbencenosulfonato y un hexaoleato de sorbitol etoxilado.

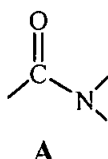
15 De notar son las composiciones de la presente invención, que incluyen las Modalidades anteriores, en donde el componente (b) (es decir, el por lo menos otro agente biológicamente activo) comprende agentes diferentes a spinetoram.

20 El término "artropodocida de carboxamida que está sólido a temperatura ambiente" en el presente contexto denota un compuesto artropodocida útil para controlar plagas de artrópodos, que tienen uno o más grupos funcionales carboxamida y un punto de fusión superior a 20 °C, o alternativamente y típicamente mayor de 50 °C. Más típicamente la por lo menos un artropodocida de carboxamida del componente (a) tiene un punto de fusión superior a aproximadamente 80 °C, aún más típicamente por encima de aproximadamente 100 °C, y más típicamente por encima de aproximadamente 120 °C. A menudo todos de por lo menos un

artropodícida de carboxamida del componente (a) tienen puntos de fusión superiores a aproximadamente 80 °C, por encima de aproximadamente 100 °C, o aún por encima de aproximadamente 120 °C. Típicamente la por lo menos un artropodícida de carboxamida del componente (a) tiene una solubilidad en agua de menos de aproximadamente 10 g/L y más típicamente menos de aproximadamente 5 g/L.

Como es bien conocido en la técnica, el término "carboxamida" se refiere a un grupo funcional que comprende un átomo de carbono, nitrógeno y oxígeno unido en la configuración mostrada como Fórmula **A**. El átomo de carbono en la Fórmula **A** está unido a un átomo de carbono en un radical al cual está unido el grupo funcional carboxamida. El átomo de nitrógeno en la Fórmula **A** está unido al carbono carbonilo de la Fórmula **A** y también unido a otros dos átomos, por lo menos un átomo que se selecciona de un átomo de hidrógeno o un átomo de carbono de otro radical al cual el grupo funcional carboxamida está unido.

20



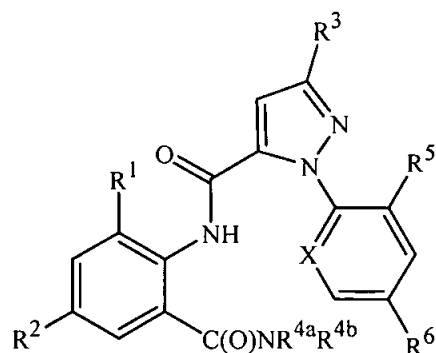
En una modalidad las presentes composiciones comprenden por lo menos un artropodícida de carboxamida que es sólida a temperatura ambiente y contiene por lo menos dos grupos funcionales carboxamida. En otra modalidad la por lo menos un artropodícida de carboxamida contiene por lo menos dos grupos funcionales carboxamida unidos de forma vecina a átomos de carbono (es decir en una disposición orto) de un anillo carbocíclico o

heterocíclico. En una modalidad adicional el anillo carbocíclico o heterocíclico de por lo menos un artropodocida de carboxamida es aromático (es decir, satisface la regla Hückel  $4n+2$  para aromaticidad).

5

De particular notoriedad como artropodocidas de carboxamida útiles en las composiciones de la presente invención son aquellas de la Fórmula 1, N-óxidos y sales de éstos, y Fórmula 2 y sales de éstos

10



15

1

en donde

X es N, CF, CCl, CB o CI;

20

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

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

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

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

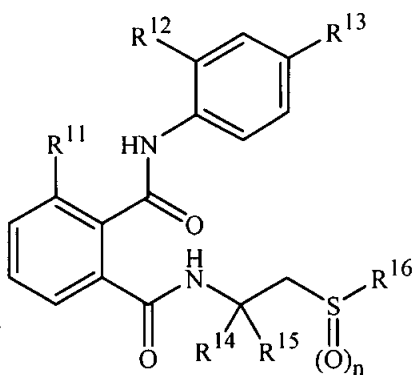
25

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

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

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

5



2

en donde

- 10

$R^{11}$  es  $CH_3$ , Cl, Br o I;

$R^{12}$  es  $CH_3$  o Cl;

$R^{13}$  es fluoroalquilo  $C_1-C_3$ ;

$R^{14}$  es H o  $CH_3$ ;

$R^{15}$  es H o  $CH_3$ ;

15

$R^{16}$  es alquilo  $C_1-C_2$ ; y

n es 0, 1, o 2.

En las citas anteriores, el término "alquilo", utilizado en palabras solas o compuestas tales como "haloalquilo" o "fluoroalquilo" incluye alquilo de cadena recta o ramificada, tales como, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, o los diferentes isómeros butilo. "Alcoxi" incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, *n*-propiloxi, isopropiloxi y los diferentes isómeros butoxi. El término "halógeno", en palabras solas o compuestas tales como "haloalquilo", incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se utiliza en palabras compuestas tales como "haloalquilo" o "haloalcoxi", dicho alquilo puede ser parcial o completamente sustituido con átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de "haloalquilo" incluye  $CF_3$ ,  $CH_2Cl$ ,  $CH_2CF_3$  y

$\text{CCl}_2\text{CF}_3$ . Los términos "haloalcoxi", y similares, se definen análogamente al término "haloalquilo". Ejemplos de "haloalcoxi" incluye  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$  y  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ .

5 El número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente se indica mediante el prefijo " $\text{C}_i\text{-C}_j$ " donde i y j son números de 1 a 4. Por ejemplo, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  designa metilo hasta butilo, incluyendo los varios isómeros.

10 De particular notoriedad es la composición descrita en el Resumen de la Invención en donde el componente (a) (es decir, la por lo menos un artropodocida de carboxamida) comprende un artropodocida de carboxamida seleccionada del grupo que consiste de

15

3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-

[(metilamino)carbonil]-fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,

3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]-fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

20 N-[4-cloro-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,  
N-[4-cloro-2-metil-6-[(metiletilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

25 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-

[(metilamino)carbonil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida,

3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]-carbonil]-fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 5 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-N-[4-cloro-2-[(ciclopropilmetil)amino]carbonil]-6-metilfenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-[[ciclopropilmetil)amino]-carbonil]-6-metilfenil]-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 10 3-bromo-N-[4-cloro-2-[(1-ciclopropiletil)amino]carbonil]-6-metilfenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida,  
 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-[(1-ciclopropiletil)amino]carbonil]-6-metilfenil]-1H-pirazol-5-carboxamida, y  
 15 N<sup>2</sup>-[1,1-dimetil-2-(metilsulfonil)etil]-3-yodo-N<sup>1</sup>-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1,2-bencenodicarboxamida.

20

Los artropodocidas de carboxamida (por ejemplo, Fórmula 1) de las presentes composiciones también pueden estar en la forma de N-óxidos. Un experto en la técnica apreciará que no todos los anillos heterocíclicos que contienen nitrógeno pueden formar N-  
 25 óxidos en razón a que el nitrógeno requiere un par de iones disponibles para oxidación al óxido; un experto en la técnica reconocerá aquellos anillos heterocíclicos que contienen nitrógeno que pueden formar N-óxidos. Un experto en la técnica también reconocerá que las aminas terciarias pueden formar N-

óxidos. Los métodos sintéticos para la preparación de *N*-óxidos de los anillos heterocíclicos y las aminas son muy bien conocidos por aquellos expertos en la técnica incluyendo la oxidación de los anillos heterocíclicos y las aminas terciarias con ácidos peroxi tales como ácido peracético y *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, alquil hidroperóxidos tales como *t*-butilo, hidroperóxido, perborato de sodio, y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos se han descrito y revisado extensamente en la literatura, ver por ejemplo: T.L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18-20, A.J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285-291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press;

Un experto en la técnica reconoce que en razón del ambiente y bajo condiciones fisiológicas las sales de compuestos químicos están en equilibrio con sus correspondientes formas no salinas, las sales comparten la utilidad biológica de las formas no salinas. Así una amplia variedad de sales de artropodidas de carboxamida (por ejemplo, Fórmulas 1 o 2) son útiles en las presentes composiciones (es decir, son agrícolamente adecuadas). Tales sales incluyen sales de adición de ácido con ácidos

semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, que incluyen tanto agentes químicos como biológicos, y mezclas de varios compuestos, agentes o sustancias seleccionadas de las clases anteriores. En una modalidad el por lo menos un agente biológicamente activo es sólido a temperatura ambiente, y en otra modalidad el por lo menos uno otro agente biológicamente activo tiene un punto de fusión superior a 50 °C.

Las mezclas de los diferentes agentes biológicamente activos pueden tener un espectro más amplio de actividad que un agente único solo. Adicionalmente, tales mezclas pueden exhibir un efecto sinérgico. En una modalidad de la presente invención, la composición concentrada en suspensión artropodocida comprende además por lo menos uno otro agente biológicamente activo en donde el otro agente biológicamente activo se suspende o se disuelve en el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua.

Ejemplos del componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente biológicamente activo) son: insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, amidoflumed (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistrifluoron, buprofezin, carbofuran, cartap, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenozida, clotianidina, ciflumetofen, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrin, gama-cihalotrin, lambda-cihalotrin, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinon, dieldrin, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol,

fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrin, fenvalerato, fipronil,  
flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701),  
flufenoxurón, fonofos, halofenozida, hexaflumurón, hidrametilnon,  
imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malation,  
5 metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil,  
metopreno, metoxiclor, metoflutrín, monocrotofos, metoxifeno-  
zida, momocrotofos, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón,  
(XDE-007), oxamil, paration, paration-metilo, permetrina, forato,  
fosadona, fosmet, fosfamidon, pirimicarb, profenofos, proflutrín,  
10 protrifenbute, pimetrozina, pirafluprol, piretrina, piridalilo,  
pirifluquinazon, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina,  
espinetoram, espinosad, espiroclorfen, espiromesifen (BSN 2060),  
espirotetramat, sulprofos, tebufenozida, teflubenzurón,  
teflutrín, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam,  
15 tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina,  
triazamato, triclorfon, y triflumuron; fungicidas tales como  
acibenzolar, aldimorf, amisulbrom, azaconazol, azoxistrobina,  
benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo,  
binomial, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, mezcla Bordeaux  
20 (sulfato de cobre tribásico), boscalid/nicobifen, bromuconazol,  
bupirimato, butiobato, carboxin, carpropamid, captafol, captan,  
carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, clotrimazol,  
oxicloruro de cobre, sales de cobre tales como sulfato de cobre e  
hidróxido de cobre, ciazofamid, ciflufenamid, cimoxanil,  
25 ciproconazol, ciprodinil, diclofluanid, diclocimet, diclomezina,  
dicloran, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf,  
dimoxiestrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinocap,  
discostrobina, ditianon, dodemorf, domina, econazol, etaconazol,  
edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol,

famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramid, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentin acetato, gentin hidróxido, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopicolida, 5 fluoxastrobina, fluquinconazol, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametapir, hexaconazol, himexasol, guazatina, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoconazol, isoprotiolano, 10 kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina/fenominostrobina, metrafenona, miconazol, miclobutanilo, neo-asozina (metanearsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, 15 orisastrobina, oxadixilo, ácido oxonílico, oxpoconazol, oxicarboxin, paclobutrazol, penconazol, pencicurón, pentiopirad, perfurazoato, ácido fosfónico, ftalida, picobenzamida, picoxistrobina, polioxinas, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propamocarb-clorhidrato, propiconazol, propineb, 20 proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, pirifenox, pirrolinitrina, piroquilon, quinconazol, quinoxifen, quintozeno, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato, 25 tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclofos-metilo, tolifluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazóxido, tridemorf, trimorfamid, triciclazol, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina, vinclozolina, zineb, ziram, y zoxamida; nematocidas tales como aldicarb, imiciafós,

oxamil y fenamifos; bactericidas tal como estreptomicina; acaricidas tales como amitraz, quinometionat, clorobenzilato, cihexatin, dicofol, etoxazol, fenazaquin, fenbutatin óxido, fenpropatrin, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y  
5 tebufenpirad; y agentes biológicos que incluyen bacterias entomopatógenas tales como *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, y delta endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, Cellcap, MPV, MPVII); hongos entomopatógenos tales como hongos de  
10 muscardina verde; y virus entomopatógenos que incluyen baculovirus, nucleopolihedrovirus (NPV) tales como *Helicoverpa zea* nucleopolioherovirus (HzNPV), *Anagrapha falcifera* nucleopolioherovirus (AfNPV) y virus de granulosis (GV) tales como el virus de granulosis *Cydia pomonella* (CpGV).

15

Las referencias generales para estos protectores agrícolas (es decir, insecticidas, nematocidas, acaricidas y agentes biológicos) incluyen *The Pesticide Manual, 13th Edition*, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey,  
20 U.K., 2003 y *The BioPesticide Manual, 2<sup>nd</sup> Edition*, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K. 2001.

De notar es una composición de la presente invención en donde el componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente  
25 biológicamente activo) comprende un agente biológicamente activo seleccionado del grupo que consiste de abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistriflurón, buprofezin, carbofuran, cartap,

quinometionat, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorobenzilato, cromafenozida, clotianidina, ciflumetofen, ciflultrin, beta-ciflutrin, cihalotrin, gama-cihalotrin, lambda-cihalotrina, cihexatin, cipermetrina, 5 ciromazina, deltametrin, diafentiurón, diazinon, dicofol, dieldrin, dienoclor, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endusulfan, esfenvalerato, etiprol, etoxazol, fenamifos, fenazaquin, fenbutatina óxido, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrin, fenpiroximato, 10 fenvalerato, fipronil, flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim, flufenoxurón, fonofos, halofenozido, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnon, imiciafos, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malation, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno, metoxiclor, 15 metoxifenoazida, metoflurtin, monocrotofos, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón, oxamil, paration, paration-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, pirimicarb, profenofos, proflutrin, propargita, protrifenbuto, pimetozina, pirafluprol, piretrina, piridaben, piridalil, pirifluquinazon, 20 piriprol, piriproxifen, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiroclorfen, espiromesifen, espirotetramat, sulprofos, tebufenozido, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrin, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrin, triazamato, 25 triclorfon, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*, nucleopolihedrovirus, una delta endotoxina encapsulada de *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, bacterias entomopatógenas, virus entomopatógenos y hongos entomopatógenos.

De notar adicionalmente es una composición de la presente invención en donde el componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente biológicamente activo) comprende un agente biológicamente activo seleccionado del grupo que consiste de abemectina, acetamiprid, amitraz, avermectina, azadiractina, bifentrina, buprofezinm cartap, 'clorfenapir, clorpirifos, clotianidin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cialotrin, lambda-cihalotrin, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, dieldrin, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flufenoxurón, hexaflumurón, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, lufenurón, metaflumizona, metomil, metopreno, metoxifenoza, nitenpiram, nitiazina, novalurón, oxamil, pimetrozina, piretrina, piridaben, piridalilo, piriproxifen, rianodina, espinetoram, espinosad, espiroclorfen, espiromesifen, tebufenoza, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrin, triazamato, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, nucleopoliherovirus, y un delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*.

De particular notoriedad en la presente invención son las composiciones concentradas de suspensión artropodocida en donde por lo menos uno otro agente biológicamente activo es un insectocida o un acaricida que incluye moduladores del canal de sodio tales como bifentrin, cipermetrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, deltametrina, dimeflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, indoxacarb,

metoflutrina, proflutrina, piretrina y tralometrina; inhibidores de colinesterasa tales como clorpirifos, metomil, oxamil, tiodicarb y triazamato; neonicotinoides tales como acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, y tiametoxam; lactonas macrocíclicas insecticidas tales como espinetoram, espinosad, abamectina, avermectina y emamectina; bloqueadores del canal de cloruro regulados por GABA (ácido  $\gamma$ -aminobutírico) tales como endosulfan, etiprol y fipronil; inhibidores de la síntesis de quitina tales como buprofezin, ciromazina, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón y triflumurón; imitadores de la hormona juvenil tales como diofenolan, fenoxicarb, metopreno y piriproxifen; ligandos receptores de octopamina tal como amitraz; agonistas de ecdisona tales como azadiractina, metoxifenoazido y tebufenoazido; ligandos receptores de rianodina tal como rianodina; análogos de nereistoxina tal como cartap; inhibidores del transporte de electrones mitocondriales tales como clorfenapir, hidrametilnon y piridaben; inhibidores de la biosíntesis de lípido tales como espiroclorfen y espiromesifen; insecticidas de ciclodieno tal como dieldrin; ciflumetofen; fenotiocarb; flonicamid; metaflumizona; pirafluprol; piridalilo; piriprol; pimetrozina; espirotetramat; y tiosultap-sodio. Una modalidad del componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente biológicamente activo) para mezclar con el componente (a) (es decir, el por lo menos un artropodocida de carboxamida) en las composiciones de esta invención incluyen nucleopolihedrovirus tales como HzNPV y AfNPV; *Bacillus thuringiensis* y delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* tales como Cellcap, MPV y MPVII; así como también insecticidas virales de

ocurrencia natural y genéticamente modificados que incluyen miembros de la familia Baculoviridae así como también hongos entomófagos.

5 De notar son composiciones de la invención en donde la proporción en peso del componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente biológicamente activo) al componente (a) (es decir, por lo menos un artropodocida de carboxamida) varía desde aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1.

10 El componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) en la composición de la presente invención suministra un medio de fluido líquido en el cual la por lo menos un artropodocida de carboxamida y otros sólidos que  
15 pueden estar presentes están dispersados. De notar es una composición de la presente invención que comprende el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) en una cantidad típicamente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 05% en peso, más típicamente desde  
20 aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en peso, aún más típicamente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 70% en peso, y más típicamente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 60% en peso con base en el peso total de la composición.

25 El término "vehículo líquido no miscible en agua" como se utiliza aquí se refiere a un compuesto químico que es líquido a 20 °C y es soluble en agua a una proporción de menos de aproximadamente el 2% en peso a 20 °C. De notar son las

composiciones de la presente invención en donde por lo menos un vehículo líquido es soluble en agua en una proporción de menos de aproximadamente 0.1%, o menos de aproximadamente 0.01%, o menos de aproximadamente 0.001% en peso a 20 °C. La baja solubilidad de los compuestos líquidos en agua es un resultado de la baja polaridad molecular. Como la baja polaridad molecular del vehículo líquido no miscible en agua es más cercana que la alta polaridad del agua a la polaridad de los artropodocidas de carboxamida, los artropodocidas de carboxamida generalmente son más solubles en vehículos líquidos no miscibles en agua que en agua, en la cual ellos tienen poca solubilidad. Sin embargo la cantidad del componente (a) (es decir, el por lo menos un artropodocida carboxamida) con relación a la cantidad del componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) puede resultar en la mayoría de los artropodocidas de carboxamida estando presentes como partículas sólidas en lugar de disueltas en las presentes composiciones. En una modalidad de las presentes composiciones el componente (c) comprende por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua que tiene una viscosidad por debajo de 50 cP a 20 °C que puede facilitar la vertibilidad de la composición, y en otra modalidad de las presentes composiciones en donde el componente (c) comprende por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua que tiene un punto de flash por encima de 65 °C y/o baja toxicidad (ambas propiedades tienen beneficios de seguridad potenciales).

Para ciertas modalidades de las composiciones de la presente invención, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en

agua se puede seleccionar de un éster de ácido graso de un alcanol  $C_1-C_4$ , un aceite vegetal y un aceite mineral. No solamente estos vehículos líquidos no miscibles en agua particulares tienen una baja polaridad y trabajan bien en las presentes composiciones, sino que ellos son relativamente no tóxicos y están fácilmente disponibles de fuentes comerciales a costos moderados.

Los aceites minerales, también conocidos como petrolato líquido, parafina líquida, aceite de parafina y aceite parafínico, comprende una mezcla de hidrocarburos líquidos de cadena larga obtenidos de petróleo. Los aceites minerales se pueden obtener comercialmente de muchas fuentes, como un aceite mineral recto o mezclado con emulsificadores, por ejemplo, Isopar<sup>®</sup> H (Deutsche Exxon Chemicals) o Suremix<sup>®</sup> (DuPont, USA).

Los aceites vegetales son aceites obtenidos de plantas. Los aceites vegetales se obtienen típicamente de semillas presionadas o extraídas con disolvente (por ejemplo, girasol, colza, soya, maíz (maíz), linaza (lino)) o frutas (por ejemplo, oliva). Ejemplos de aceites vegetales que están comercialmente disponibles a costos moderados son aceite de girasol, aceite de colza, aceite de canola, aceite de soya, aceite de maíz. El aceite vegetal principalmente comprende glicéridos de ácido graso, es decir, ésteres de glicerol de ácidos grasos.

Los ésteres de ácido graso de alcoholes  $C_1-C_4$  (es decir, ácidos grasos esterificados con alcoholes  $C_1-C_4$  en lugar de glicerol) tienen viscosidades más bajas que los aceites vegetales

y pueden ser particularmente útiles como por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua para las presentes composiciones.

Las porciones de ácido graso de los ésteres de ácido graso consisten de un grupo funcional carboxilato unido a una cadena de hidrocarburo, que puede ser no ramificada o ramificada, pero son típicamente no ramificadas en las fuentes naturales. La cadena de hidrocarburo puede ser saturada o insaturada; típicamente la cadena de hidrocarburo es saturada (es decir, alquilo) o contiene 1 o 2 dobles enlaces carbono-carbono (es decir, alqueno). Los ésteres de ácido graso formados de los ácidos grasos que contienen un número impar de átomos de carbono (es decir, número par de átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo) o un número par de átomos de carbono (es decir, número impar de átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo) son útiles en las composiciones de la presente invención. Aunque los ésteres de ácidos grasos inferiores (por ejemplo, que contienen tan pocos como 4 átomos de carbono) se pueden incluir en las presentes composiciones, ellos se mezclan preferiblemente con ésteres de ácidos grasos superiores para disminuir la polaridad total, la solubilidad y la volatilidad del agua. Los ésteres de ácidos grasos que tienen por lo menos 10 átomos de carbono son útiles como el vehículo líquido no miscible en agua para las composiciones de la presente invención por sus propiedades físicas favorables. Como los ácidos grasos obtenidos de fuentes naturales típicamente contienen un número par de átomos de carbono que varían desde 10 a 22 átomos de carbono, los ésteres de alcohol de estos ácidos grasos son de notoriedad por razones de disponibilidad comercial y costos. Los ésteres de ácido graso

C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> con un número par de átomos de carbono son, por ejemplo, ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoleico y ácido linolenico. De notar son las composiciones de la presente invención en donde el componente

5 (c) comprende ésteres de ácidos grasos que contienen 12 a 20 átomos de carbono. De notar además son las composiciones de la presente invención en donde el componente (c) comprende ésteres de ácidos grasos que contienen 16 a 18 átomos de carbono.

10 Las porciones derivadas de alcanol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de los ésteres de ácido graso pueden ser no ramificadas (es decir, de cadena recta) o ramificada, pero típicamente son no ramificadas. Por razones que incluyen propiedades físicas favorables, disponibilidad comercial y costos, son de notar los ésteres de ácido graso que

15 son ácidos grasos esterificados con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y de notar adicionalmente es el alcanol C<sub>1</sub> (es decir, metanol). Los ésteres de alcanol de ácido graso en una composición de la presente invención también se pueden derivar de una mezcla de alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol).

20 Las composiciones de ácido graso obtenidas de las fuentes naturales (por ejemplo, aceites de semilla) consisten típicamente de ácidos grasos que tienen un rango de longitudes de cadena y diferentes grados de insaturación. Las composiciones de éster de

25 ácido graso derivadas de tales mezclas de ácido graso pueden ser útiles en las composiciones de la presente invención sin la necesidad de separar primero los ésteres de ácido graso. Las composiciones de éster de ácido graso adecuadas obtenidas de las plantas incluyen semillas y aceites de frutas de girasol, colza,

oliva, maíz, soya, algodón y linaza. Es de notar una composición de la invención en donde el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) comprende metil ésteres de ácido graso derivados de aceites de semilla de girasol, soya, algodón o linaza. Es de notar particularmente una composición de la invención en donde el componente (c) comprende metil ésteres de ácido graso derivados de aceite de soya (también conocido como aceite de soya metilado o metil soyato).

Los ésteres de ácido graso de alcanoles y métodos para su preparación son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, "biodiesel" comprende típicamente ésteres de ácido graso de etanol o más comúnmente metanol. Dos rutas principales utilizadas para preparar los ésteres de alcohol de ácido graso son la transesterificación que parte con otro éster de ácido graso (a menudo un éster de ocurrencia natural con glicerol) y la esterificación directa que parte con el ácido graso. Una variedad de métodos se conocen para estas rutas. Por ejemplo, la esterificación directa se puede lograr al poner en contacto un ácido graso con un alcohol en la presencia de un catalizador de ácido fuerte tal como ácido sulfúrico. La transesterificación se puede lograr al poner en contacto un éster de ácido graso de partida con el alcohol en la presencia de un catalizador de ácido fuerte tal como ácido sulfúrico pero más comúnmente una base fuerte tal como hidróxido de sodio.

Los aceites de semilla alquilatados son los productos de transesterificación de aceites de semilla con un alcohol. Por ejemplo aceite de soya metilado, también conocido como metil

soyato, comprende metil ésteres producidos mediante la transesterificación de aceite de soya con metanol. El metil soyato comprende así metil ésteres de ácidos grasos en aproximadamente la proporción molar que se presentan esterificados con glicerol en aceite de semilla de soya. Los aceites de semilla alquilatados tales como el metil soyato se pueden destilar para modificar la proporción de metil ésteres de ácido graso.

Los ésteres de ácido graso alcoxilados, que incluyen glicéridos de ácido graso (también conocidos como triglicéridos alcoxilados), son a menudo considerados como tensoactivos "semi-naturales", en razón a que ellos se hacen de la alcoxilación (etoxilación o propoxilación) de ésteres de ácido graso de origen natural tal como aceite vegetal (o aceite de semilla). Los ésteres de ácido graso comunes alcoxilados de aceites vegetales incluyen ésteres de ácido graso etoxilados que contienen 10 a 60 unidades derivadas de óxido de etileno. Los ésteres de ácido graso (por ejemplo, aceites de triglicérido) se pueden etoxilar en un proceso que involucra típicamente calentar con una cantidad catalítica de un hidróxido o alcóxido de metal alcalino, opcionalmente una cantidad catalítica de un alcohol (por ejemplo, glicerol), y una cantidad de óxido de etileno dependiente de la proporción de la etoxilación deseada. Estas condiciones aparentemente grupos funcionales alcohol etoxilados con óxido de etileno para formar especies etoxiladas (típicamente que comprenden múltiples unidades derivadas de óxido de etileno en una cadena), que se condensan en el extremo terminal de la cadena derivada de óxido de etileno con grupos funcionales carboxílicos

para formar enlaces éster (por ejemplo, a través de la transesterificación catalizada con base), liberando de esta manera grupos funcionales alcohol adicionales, que son entonces hidroxilados y condensados con grupos funcionales carboxílicos para formar ésteres. La etoxilación continúa hasta que la cantidad de óxido de etileno agregada se consume. Bajo estas condiciones, los grupos hidroxilo sobre cadenas de alquilo o alqueno de ácido carboxílico (por ejemplo, ácido ricinoléico en aceite de ricino) también se puede hidroxilar. Los ésteres de ácido graso etoxilados y los procedimientos para su preparación se describen en la Patente U.S. 4,536,324. Los ésteres de ácido graso se puede propoxilar al sustituir el óxido de propileno para todo o parte del óxido de etileno en procedimientos de alcoxilación. Para las composiciones de la presente invención, el aceite de ricino POE 25, el aceite de soya POE 30 y el aceite de colza POE 30 son particularmente útiles como componente (c). Los ésteres de ácido graso alcoxilados típicamente se consideran como tensoactivos no iónicos, pero también se pueden utilizar como un vehículo líquido no miscible en agua que tiene la capacidad de auto-emulsificarse.

Generalmente, con el fin de que el componente (c) forme unas gotas finamente dispersadas luego de disolución con agua, se necesitan uno o más emulsificadores (es decir, un tipo de tensoactivo) en la composición de esta invención. Sin embargo, en ciertas composiciones de la invención, el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) tiene una capacidad auto-emulsificante; por ejemplo, cuando el componente (c) comprende ésteres de ácido graso etoxilados tales

como aceite de soya etoxilado (POE 20-30), el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) se puede omitir de las presentes composiciones. Son de notar las composiciones de la presente invención en donde el componente (c) comprende vehículos  
5 líquidos auto-emulsificantes tales como ésteres de ácido graso etoxilados, luego la cantidad del componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) puede ser 0% de la composición en peso.

10 Los tensoactivos (también conocidos como "agentes de superficie activa") generalmente modifican, y más a menudo reducen, la tensión superficial de un líquido. Dependiendo de la naturaleza de los grupos hidrófilos y lipófilos en una molécula tensoactiva, los tensoactivos pueden ser útiles como agentes  
15 humectantes, agentes dispersantes (es decir, dispersantes), emulsificadores o agentes anti-espumantes (es decir, desespumantes). Los tensoactivos se describen como tensoactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos basados en la naturaleza química de sus grupos hidrófilos. Los tensoactivos típicos se  
20 describen en *McCutcheon's 2005, Volumen 1: Emulsifiers and Detergents Annual*, MC Publ. Co., Glen Rock, New Jersey, así como también Sisely y Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964.

25 Un tensoactivo aniónico es una molécula de superficie activa en la cual el grupo hidrófilo conectado a la porción lipófila de la molécula forma un ión negativo (es decir, anión) cuando se coloca en solución acuosa. El carboxilato, sulfato, sulfonato y fosfato son los grupos hidrófilos comúnmente encontrados en

tensoactivos aniónicos. Ejemplos de tensoactivos aniónicos incluyen alquilnaftaleno sulfonatos de sodio, naftalenosulfonato formaldehído condensados, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de lignina, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, dialquil sulfosuccinatos, *N,N*-dialquiltauratos, policarboxilatos, ésteres de fosfato, sales de tristirilfenol fosfato etoxiladas y sales alcalinas de ácidos grasos.

Un tensoactivo no iónico es una molécula de superficie activa que no contiene grupos finales polares ionizables pero contienen porciones hidrófilas y lipófilas. Ejemplos de tensoactivos no iónicos incluyen alcoholes etoxilados, alquilfenoles etoxilados, ésteres de sorbitol etoxilados, ésteres de ácido graso etoxilados, copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno, ésteres de glicerol, y alquilpoliglicósidos donde el número de unidades de glucosa, denominadas como grado de polimerización (D.P.), puede variar de 1 a 3 y las unidades alquilo pueden variar de  $C_6$  a  $C_{14}$  (ver *Pure and Applied Chemistry* 72, 1255-1264). Como es bien conocido en la técnica, en estos tensoactivos "etoxilados" se refiere a la presencia de cadenas que comprenden una o más unidades oxietileno ( $-OCH_2CH_2-$ ) formadas mediante la reacción de óxido de etileno con grupos hidroxilo sobre el sorbitán, componentes de sorbitol o ácido graso, respectivamente. En los ésteres de sorbitán etoxilados y los ésteres de sorbitol etoxilados, los grupos hidroxilo presentes después de la etoxilación son esterificados. Si más de una unidad de oxietileno está presente generalmente en cada molécula de tensoactivo, "polioxietileno" se puede incluir en el nombre del tensoactivo, o alternativamente un número POE

(polioxi-etileno) se puede incluir en el nombre para indicar el número promedio de unidades de oxietileno por molécula.

Un tensoactivo catiónico es una molécula de superficie activa en la cual el grupo hidrófilo conectado a la porción lipófila de la molécula forma un ión positivo (es decir, catión) cuando se coloca en solución acuosa. Ejemplos de tensoactivos catiónicos incluyen sales de amonio cuaternaria tales como aminas grasas etoxiladas, sales de benzilalquilamonio, sales de piridinio y compuestos de imidazolio cuaternario.

La capacidad de los tensoactivos para reducir la tensión superficial dependen de la estructura molecular del tensoactivo. En particular, el balance de los grupos lipófilo a hidrófilo influyen si el tensoactivo es soluble al agua y si las gotas líquidas no miscibles en agua se pueden estabilizar (por ejemplo, emulsificar) en agua. El número HLB de un tensoactivo indica la polaridad de las moléculas en un rango arbitrario de 1-40, con la mayoría de los tensoactivos comúnmente utilizados teniendo un valor entre 1 a 20. El número se incrementa con el incremento de la hidrofiliidad. Los tensoactivos con números HLB entre 0 y 7 se consideran lipófilos, tensoactivos con números HLB entre 12 y 20 se consideran hidrófilos, y los tensoactivos con números HLB entre 7 y 12 se consideran intermedios.

Ejemplos de tensoactivos hidrófilos incluyen sales de sodio, calcio e isopropilamina de alquilbencenosulfonatos ramificados o lineales. Los tensoactivos no iónicos tales como aceite de ricino etoxilado, oleatos de sorbitán etoxilados, alquil fenoles

etoxilados y ácidos grasos etoxilados pueden estar en el rango HLB intermedio, dependiendo de la longitud de la cadena y el grado de etoxilación. Los triésteres de ácido oléico y sorbitán (es decir, trioleato de sorbitán) y triésteres de ácido esteárico y sorbitán (es decir, triestearato de sorbitán) son ejemplos de tensoactivos lipófilos. Las listas de tensoactivos y sus números HLB respectivos se han publicado ampliamente, por ejemplo, en A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, 1982.

10

j

Los tensoactivos que son útiles como emulsificadores típicamente residen en la interfase aceite-agua con su porción lipófila sumergida en las gotas líquidas no miscibles en agua y su porción hidrófila que penetra la fase acuosa circundante, originando de esta manera la reducción de la tensión superficial. Los emulsificadores pueden evitar la coalescencia de las gotas líquidas no miscibles en agua y ayudar así a mantener la dispersión estable de las gotas líquidas no miscibles en agua en fase acuosa, que se conocen como emulsiones. Así en el contexto de la presente composición, los emulsificadores facilitan la formación de la dispersión de las gotas que comprenden el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) (por ejemplo, el aceite hidrófobo); el componente (a) (es decir, el por lo menos un artropodocida de carboxamida), y otros componentes que incluyen opcionalmente el componente (b) (es decir, el por lo menos uno otro agente biológicamente activo) cuando la composición concentrada en suspensión se diluye con agua, por ejemplo, formando una mezcla de pulverizado antes de una aplicación de pulverizado.

En una modalidad de las composiciones de la presente invención, el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) se selecciona de un tensoactivo aniónico y un  
5 tensoactivo no iónico.

Por razones que incluyen las propiedades físicas favorables, la disponibilidad comercial y los costos, son de notar los tensoactivos aniónicos seleccionados de alquilbencenosulfonatos  
10 lineales (no ramificados) y alquilbencenosulfonatos ramificados. Son de particular notoriedad los tensoactivos aniónicos, que son alquilbencenosulfonatos lineales. Son de notar adicionalmente las composiciones de la presente invención en donde el componente (d) comprende por lo menos un tensoactivo aniónico en la clase de  
15 dodecilbencenosulfonatos, por ejemplo, dodecilbencenosulfonato de calcio (por ejemplo, Rhodacal® 70/B (Rhodia) o Fenilsulfonat® CA100 (Clariant)) o dodecilbencenosulfonato de isopropilamonio (por ejemplo, Atlox® 3300B (Croda)).

20 Por razones que incluyen propiedades físicas favorables, disponibilidad comercial y costo, son de notar los tensoactivos no iónicos seleccionados de ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de sorbitol etoxilados, ésteres de ácido graso etoxilados (también conocidos como triglicéridos etoxilados), y mezclas de  
25 éstos. Los ésteres de sorbitán etoxilados de notar son oleato de sorbitán etoxilado (es decir, monooleato, trioleato), laurato de sorbitán etoxilado (es decir, trilaurato), teniendo cada uno 10-30 unidades de oxietileno (es decir, POE 10 a POE 30). Los ésteres de sorbitol etoxilados de notar son el oleato de sorbito

etoxilado (es decir, hexaoleato), laurato de sorbitol etoxilado (es decir, hexalaurato). Los ésteres de ácido graso etoxilados de notar son los aceites de semilla etoxiladas tales como aceite de soya etoxilado, aceite de ricino etoxilado y aceite de colza etoxilado, que tiene cada uno 10-30 unidades de oxietileno (es decir, POE 10 a POE 30). Son de notar las composiciones de la presente invención en donde el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) comprende por lo menos un tensoactivo no iónico seleccionado de ésteres de sorbitán etoxilados (por ejemplo, sorbitán trioleato POE 20, sorbitán monooleato POE 20), ésteres de sorbitol etoxilados (por ejemplo, sorbitol hexaoleato POE 40), y aceites de semilla etoxiladas (por ejemplo, aceite de soya POE 30, aceite de ricino POE 25, aceite de colza POE 30). Ejemplos de tensoactivos no iónicos incluyen Emsorb 6900 (Cognis), Tween® 80 (Croda), Cirresol® G-1086 (Croda), Agnique SBO-30 (Cognis) y Trylox 5904 (Cognis).

Las mezclas de los compuestos emulsificadores son una modalidad del componente (d) de la presente composición y se puede utilizar para facilitar el ajuste del HLB total para suministrar el desempeño óptimo. Aunque las cantidades relativas del componente (d) necesitan ajustarse para lograr los mejores resultados para una combinación particular del componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua), los ingredientes activos (es decir, el componente (a) y opcionalmente el componente (b)) y otros componentes, óptimos resultan para las composiciones de la presente invención que comprenden un vehículo líquido no miscible en agua seleccionado de un aceite vegetal, un aceite mineral, un aceite de semilla

etoxilado y un aceite de semilla alquilatado se logran típicamente con una mezcla emulsificadora que tiene números HLB en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 15, y más particularmente en el rango de aproximadamente 8 a 5 aproximadamente 12. El número HLB de una mezcla emulsificadora se calcula como la suma de los productos de la fracción de masa de cada componente emulsificador multiplicado por su respectivo número HLB. Por ejemplo, una mezcla 6:4 de un aceite de ricino POE 30 (HLB 11.8) con un hexaoleato de sorbitol etoxilado (HLB 10.5) tendría un número HLB de 11.3. Agregar un monolaurato de sorbitán (HLB 8.6) a un nivel de 30% y reducir el hexaoleato de sorbitol etoxilado al 20%, con el resto siendo el aceite de ricino POE 30 (es decir, 50%), reduciría el número HLB de la mezcla emulsificadora a 10.6.

15

La composición de la presente invención comprende generalmente el componente (d) (es decir, el por lo menos un emulsificador) en una cantidad típicamente de 0 a aproximadamente 50% en peso, más típicamente desde aproximadamente 2 a 20 aproximadamente 50% en peso, aún más típicamente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso, y más típicamente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso con base en el peso total de la composición. La composición de la presente invención puede comprender una mezcla de un 25 tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico como el por lo menos un emulsificador en donde la proporción en peso del tensoactivo aniónico al tensoactivo no iónico varía desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:10, o desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:5. En una modalidad de la

presente invención la proporción en peso de por lo menos un emulsificador al por lo menos un vehículo líquido varía desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20.

5 Los espesantes son líquidos orgánicos o inorgánicos o aditivos sólidos que incrementan la viscosidad de las composiciones concentradas de suspensión. La mayor viscosidad es deseable para disminuir la sedimentación de las partículas sólidas suspendidas y para reducir la separación de fase durante  
10 el almacenamiento. La separación de fase usualmente ocurre eventualmente en dispersiones inorgánicas no estructuradas y concentrados de suspensión. La separación de fase significativa de una composición concentrada en suspensión se puede percibir como un signo de calidad pobre. Las composiciones concentradas de  
15 suspensión que tienen menos del 5 por ciento de separación de fase son particularmente deseables, pero las composiciones concentradas de suspensión que tienen hasta aproximadamente el 20 por ciento de separación de fase pueden ser aceptables. Los espesantes se agregan típicamente a una composición concentrada  
20 en suspensión a bajas concentraciones para permitir a la formulación de la composición acomodar otros ingredientes. Una lista extensiva de espesantes y sus aplicaciones se pueden encontrar en *McCutcheon's 2005, Volumen 2: Functional Materials* publicado por MC Publishing Company.

25

Los espesantes que comprenden sílice se han encontrado que trabaja bien en combinación con los otros componentes en las composiciones de la presente invención. Sin estar ligados por ninguna teoría particular, se cree que la sílice incrementa la

viscosidad a través de la formación de una estructura de red suelta que comprende partículas de sílice dispersas, que se mantienen juntas mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas electroestáticas de largo rango. Las composiciones de sílice son comercialmente elaboradas mediante precipitación, secado por rociado o hidrólisis de llama a alta temperatura (sílice en humos). Los grupos de silanol libres (Si-OH) sobre la superficie hacen la sílice generalmente hidrófila a menos que los grupos de silanol terminen con grupos hidrófobos tales como a través del contacto con clorotrimetilsilano y 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano. Aunque tal sílice hidrófoba tratada la superficie se puede utilizar en las presentes composiciones, ellas son costosas y se requiere mayor cantidad.

Particularmente útil como espesante de sílice en las composiciones de la presente invención es la sílice en humos tal como Aerosil®200 (Degussa AG) o Cab-O-Sil® M5 (Cabot Corp.). No solo la sílice en humos es hidrófila, sino que también está comprendida por agregados de partícula submicrónica con un área de superficie mayor de 100 m<sup>2</sup>/g. Tales partículas de sílice pequeñas con áreas de superficie grandes promueven el desarrollo de la estructura, incrementando así la viscosidad. La sílice precipitada más gruesa o secada por rociado también se puede utilizar para espesar las presentes composiciones: sin embargo, se pueden lograr mejores resultados si el tamaño de las partículas de sílice se reduce a través de molido u otros medios para suministrar áreas de superficie comparables. De notar para incrementar la viscosidad de las presentes composiciones, particularmente aquellas composiciones que comprenden un aceite

vegetal, un aceite mineral o un aceite de semilla alquilatado, son los espesantes de sílice donde el área de superficie de la sílice es por lo menos 20 m<sup>2</sup>/g.

5 Otra ventaja de la sílice en humos hidrófila es que éste tiene un pH ligeramente ácido, por ejemplo, pH 4-6 para Aerosil<sup>®</sup> 200, que ayuda a evitar la degradación química de los compuestos sensibles a las bases tal como por lo menos una antranilamida de carboxamida de Fórmula 1, un N-óxido o una sal de éstos. Alguna  
10 sílice precipitada y sílice tratada en la superficie tienen valores de pH que varían desde alrededor de neutro a aún alcalina (es decir, pH mayor de 7). Por lo tanto la sílice en humos hidrófila es de notar para el espesante de sílice en la composición de la presente invención. Es de particular notoriedad  
15 la composición de esta invención en donde el componente (e) (es decir, el espesante de sílice) comprende sílice en humos tal como Aerosil<sup>®</sup> 200 en una cantidad típicamente desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% en peso, y más típicamente desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso con base en el  
20 peso total de la composición.

Para obtener la viscosidad adecuada de las presentes composiciones, un espesante de sílice solo es generalmente no suficiente en las cantidades relativamente pequeñas que se pueden acomodar en una formulación. Sin embargo, este problema se  
25 descubre ahora para resolverse al incluir en la presente composición aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% en peso del componente (f) (es decir, el por lo menos un disolvente prótico) seleccionado de agua, un alanol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, que funciona cooperativamente con el espesante de sílice y potencia

su desempeño para suministrar suficiente viscosidad. Sin estar ligados por ninguna teoría particular, una posibilidad para los beneficios suministrada mediante este acoplamiento es que por lo menos un disolvente prótico en contacto con el espesante de sílice se extiende en el rango de las fuerzas de interacción entre las partículas de sílice del espesante de sílice y así incrementa la viscosidad de la composición concentrada en suspensión artropodocida. Los alcanoles  $C_1$ - $C_{12}$  incluyen alcanoles de cadena recta y ramificada que contienen 1 a 12 átomos de carbono. Es de notar que la composición de la presente invención en donde el componente (f) comprende un alcohol  $C_1$ - $C_4$ . Los glicoles  $C_2$ - $C_3$  incluyen etilenglicol y propilenglicol. En una modalidad el componente (f) comprende un disolvente prótico seleccionado de agua, metanol, etanol y etilenglicol. Por razones de costo y seguridad ambiental, es de notar una composición concentrada en suspensión artropodocida en donde el por lo menos un disolvente prótico es agua. La composición de la presente invención generalmente comprende por lo menos un disolvente prótico en una cantidad de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% o desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso con base en el peso total de la composición. Cuando por lo menos un disolvente prótico es agua, éste no necesita agregarse a la composición de la invención como un ingrediente separado siembre y cuando otros ingredientes en la composición contengan una cantidad suficiente de agua.

Incluyendo el componente (f) (es decir, el por lo menos un disolvente prótico) en la presente composición también sorprendentemente resuelve otro problema. En la ausencia del

componente (f), la composición concentrada en suspensión artropodocida puede formar un gel rígido después de la exposición a temperatura elevada. Por "temperatura elevada" se significa una temperatura mayor de 45 °C. Tales geles pueden ser difíciles de relicuificar, y ellos pueden incrementar el residuo que permanece en un recipiente después de que la composición se vierte por fuera del recipiente. Incluyendo el componente (f) en la presente composición se puede reducir, y en algunos casos, aún eliminar la formación de un gel. Adicionalmente aún cuando un gel se forma en la presencia del componente (f), el gel es generalmente débil, por ejemplo, fácilmente rompible y relicuifica luego de la agitación media del recipiente, minimizando así el residuo que permanece en el recipiente después de verter la composición. Tales geles débiles también tiene la ventaja de ayudar a evitar el asentamiento y la separación de fase. Sin estar ligados por ninguna teoría particular, una posibilidad para la formación de un gel débil es si el gel resulta de la interacción entre el componente (a) (es decir, el por lo menos un artropodocida de carboxamida) y el componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua), el componente (f) tal como agua, puede circundar la artropodocida de carboxamida y hacerla efectivamente más polar, y por lo tanto menos lipófila y menos atractiva al vehículo líquido lipófilo no miscible en agua.

Aunque la inclusión del componente (f) puede reducir la gelificación y potenciar el efecto del espesante de sílice para suministrar viscosidad adecuada, el componente (f) en combinación con el componente (c) (es decir, el espesante de sílice) también puede potenciar la degradación de la artropodocidas de

carboxamida sensibles aún cuando el espesante de sílice comprende sílice en humos medianamente ácida. Sin embargo, este problema se descubre ahora para resolverse al incluir el componente (g) (es decir, el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua) en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% en peso con base en el peso total de la composición. Adicionalmente el componente (g) también puede ayudar a espesar la formulación. Los ácidos carboxílicos solubles en agua se refieren a compuestos orgánicos que comprenden por lo menos un grupo ácido carboxílico y que son solubles en agua a 20 °C a una proporción de por lo menos aproximadamente 0.1% en peso. El ácido carboxílico útil soluble en agua típicamente contiene desde 1 a 10 átomos de carbono, puede contener heteroátomos, que incluyen sustituyentes tales como halógeno e hidróxi. Los sustituyentes hidroxí también se pueden utilizar para incrementar la solubilidad en el agua de por lo menos un ácido carboxílico. De notar para prevenir la degradación del componente (a) (es decir, la por lo menos un artropodícida de carboxamida), una composición de la presente invención comprende por lo menos un ácido carboxílico donde el grupo de ácido carboxílico más ácido sobre el ácido carboxílico tiene un  $pK_a$  por debajo de aproximadamente 5 pero por encima de aproximadamente 2. Sin estar ligados por ninguna teoría particular, la presencia del componente (g) se cree que incrementa la resistencia iónica del componente (f) (es decir, el por lo menos un disolvente prótico) que circunda las partículas del espesante de sílice y facilita así las interacciones electroestáticas entre las partículas de sílice, que resultan en una viscosidad creciente. Como los ácidos carboxílicos de cadena larga pueden interferir potencialmente

estéricamente con la interacción entre las partículas de sílice, los ácidos carboxílicos de cadena corta con pesos moleculares que no exceden 300 g/mol son de notar para el componente (f) en la presente composición. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados  
5 solubles en agua incluyen ácido acético, ácido propiónico y ácido cítrico. Por las razones que incluyen baja volatilidad así como también disponibilidad comercial y bajo costo, el ácido cítrico es de notar como el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua en la presente composición. La composición de la presente  
10 invención comprende generalmente el componente (f) (es decir, el por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua) en una cantidad de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5%, más típicamente aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% y más típicamente aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2% en peso con  
15 base en el peso total de la composición.

Se pueden utilizar otros ingredientes de la formulación en la presente invención tal como los modificadores de reología, agentes humectantes, tintes, deformadores y similares. Estos  
20 ingredientes son conocidos para un experto en la técnica y se pueden encontrar descritos, por ejemplo, en *McCutcheon's 2005 Volumen 2: Functional Materials* publicado por MC Publishing Company.

25 Los métodos para elaborar suspensiones y dispersiones de partículas son bien conocidos e incluyen molido con bola, molido con microesfera, molido con arena, molido con coloide y molido con aire combinado con una mezcla a alta velocidad, y tales métodos pueden ser útiles en la preparación de composiciones

concentradas de suspensión artropodocidas de la presente invención. El método deseado para aplicar las composiciones diluidas de la presente invención, tal como rociado, atomizado, dispersado o vertido, dependerá de los objetivos deseados y de las circunstancias dadas, y se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica.

Aunque la composición concentrada en suspensión artropodocida de la presente invención se puede aplicar directamente a una plaga de artrópodo o a su ambiente, la composición concentrada en suspensión artropodocida es habitualmente diluida primero con agua para formar una composición diluida, y luego la plaga de artrópodo o su ambiente se pone en contacto con una cantidad efectiva de la composición diluida para controlar la plaga de artrópodos. Luego de mezclar con agua, la presente composición concentrada en suspensión artropodocida forma una emulsión de gotas del componente (c) (es decir, el por lo menos un vehículo líquido no miscible en agua) que comprende partículas sólidas suspendidas del componente (a) (es decir, la por lo menos un artropodocida de carboxamida) y otros componentes incluyendo opcionalmente el componente (b). Esta composición diluida se puede aplicar a una plaga de artrópodos o a su ambiente mediante una variedad de métodos que incluye rociado. Las presentes composiciones concentradas de suspensión artropodocida después de la dilución con agua, se ha descubierto que rociar y luego secar suministra un control notoriamente efectivo a las plagas de artrópodos (por ejemplo, matar las plagas, interferir con su desarrollo de crecimiento o

reproducción, y/o inhibir su alimentación) que es resistente al lavado posterior (por ejemplo, a exposición a la lluvia).

Para suplementar los adyuvantes contenidos en las formulaciones pesticidas, los productos adyuvantes separadamente formulados se pueden agregar a mezclas de tanques de rociado. Estos adyuvantes adicionales son comúnmente conocidos como "adyuvantes de rociado" o "adyuvantes de mezcla en tanque", e incluyen cualquier sustancia mezclada en un tanque de rociado para mejorar el desempeño de un tratamiento pesticida, tal como al mejorar la eficacia (por ejemplo, disponibilidad biológica, adhesión, penetración, uniformidad de cubrimiento y durabilidad de la protección), o minimizar o eliminar los problemas de aplicación de rociado asociados con incompatibilidad, espumado, amontonado, evaporación, volatilización y degradación. Como ningún adyuvante único generalmente puede suministrar todos estos beneficios, los adyuvantes compatibles se combinan a menudo para desarrollar funciones múltiples. Para obtener el desempeño óptimo, los adyuvantes se seleccionan con relación a las propiedades del ingrediente activo, la formulación y el objetivo (por ejemplo, cultivos, artrópodos).

Entre los adyuvantes de rociado, los aceites que incluyen aceites de cultivo, concentrados de aceites de cultivo, concentrados de aceite vegetal y concentrados de aceite de semilla metilados se utilizan para mejorar la eficacia de los pesticidas, posiblemente por medio de promover más depósitos de rociado homogéneos y uniformes. Los productos identificados como "aceite de cultivo" contienen típicamente 95 a 98% de aceite de

petróleo basado en parafina o nafta y 1 a 2% de uno o más  
tensoactivos que funcionan como emulsificadores. Los productos  
identificados como "concentrados de aceite de cultivo" consisten  
típicamente de 80 a 85% de aceite emulsificable basado en  
5 petróleo y 15 a 20% de tensoactivos no iónicos. Los productos  
correctamente identificados como "concentrados de aceite vegetal"  
típicamente consisten de 80 a 85% de aceite vegetal (es decir,  
aceite de semilla o fruta, más comúnmente conocido de algodón,  
linaza, soya o girasol) y 15 a 20% de tensoactivos no iónicos. El  
10 desempeño del adyuvante se puede mejorar al reemplazar el aceite  
vegetal con ésteres de metilo de ácidos grasos que se derivan  
típicamente de aceites vegetales. Ejemplos de concentrados de  
aceites de semilla metilado incluyen Concentrado MSO® de UAP-  
Loveland Products, Inc. y Premium MSO Methylated Spray Oil de  
15 Helena Chemical Company. La cantidad de adyuvantes basados en  
aceite agregados a mezclas de aerosol generalmente no excede de  
aproximadamente el 2.5% de volumen, y más típicamente la cantidad  
es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1% de volumen. La  
proporción de aplicación de los adyuvantes basados en aceite  
20 agregados a la mezclas de aerosol están típicamente entre  
aproximadamente 1 a aproximadamente 5 L por hectárea, y los  
adyuvantes basados en aceite de semilla metilado en particular se  
utilizan típicamente en una proporción de aproximadamente 1 a  
aproximadamente 2.5 L por hectárea.

25

Las mezclas que contienen adyuvantes de aerosol de  
emulsificadores con aceites, particularmente aceites de semillas  
metiladas, se encuentra que son compatibles en mezclas de tanques  
con las composiciones de concentrado de suspensión

artropodidas. Adicionalmente, las mezclas de aerosol que comprenden adyuvantes de aceites de semilla metiladas en adición a las actuales composiciones se encuentran que proporcionan eficacia de control destacadamente mejorada sobre ciertas plagas de artrópodos (tal como para proteger plantas de tales plagas de artrópodos). Por lo tanto una modalidad de la presente invención se relaciona con un método para controlar una peste de artrópodos, que comprenden diluir una composición concentrada en suspensión artropodida de la presente invención con agua, y opcionalmente agregar un adyuvante tal como un aceite de semilla metilado (en cualquier orden de adición o mezcla) para formar una composición diluida, y poner en contacto la plaga artrópoda o su ambiente con una cantidad efectiva de dicha composición diluida.

La proporción del volumen de la composición concentrada en suspensión artropodida con el volumen de agua utilizado para diluir está generalmente en el rango de aproximadamente 1: 100 a aproximadamente 1: 1000, más típicamente de aproximadamente 1: 200 a aproximadamente 1: 800, y más típicamente de aproximadamente 1:300 a aproximadamente 1 : 600. La cantidad de composición diluida necesaria para el control efectivo de una plaga artrópoda depende de una variedad de factores que incluyen la concentración de por lo menos un artropodida carboxamida en la composición concentrada en suspensión artropodida, el alcance de la dilución en agua, la susceptibilidad de la plaga artrópoda con por lo menos un artropodida carboxamida y las condiciones ambientales así como también la concentración de otros adyuvantes, pero se puede determinar fácilmente mediante cálculo y experimentación simple por el experto en la técnica.

Sin elaboración adicional, se considera que un experto en la técnica que utiliza la descripción precedente puede utilizar la presente invención en su alcance completo. Los siguientes  
5 ejemplos son, por lo tanto, constituidos únicamente como ilustración y no son limitantes de la descripción en ninguna otra forma.

Procedimiento general para preparar una composición concentrada  
10 en suspensión

---

El siguiente procedimiento general se utiliza para los ejemplos A-E y los ejemplos A-E comparativos. La tabla 1 lista las identidades químicas para los ingredientes, y las tablas 2A y  
15 2B listan las cantidades utilizadas en las composiciones de los ejemplos A-E y los ejemplos comparativos A-E. En un baker de acero inoxidable de 250-mL equipado con un agitador superior, un portador líquido, un artropodocida de carboxamida, emulsificadores y otros ingredientes (como se especifica para  
20 cada ejemplo) se mezcla con agitación para hacer 100 g de una mezcla. La mezcla se homogeniza utilizando un mezclador estator rotor (Polytron PT 3000, Kinematica AG, Suiza), y luego se muele a aproximadamente un tamaño de partícula medio de 1 micrón utilizando un molino Eiger Motormill de 50 mL (un molino de bolas  
25 horizontal fabricado por Eiger Machinery Inc., Chicago, Illinois) para proporcionar un concentrado de suspensión.

Tabla 1. Identidad de ingredientes utilizados en los ejemplos

03072

|    | <u>Nombre</u>                      | <u>Identidad</u>                                                                                                        |
|----|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | Compuesto 1                        | 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-<br>N-[4-ciano-2-metil-<br>6-[(metilamino)carbonil]fenil]-<br>1H-pirazol-5-carboxamida  |
| 5  | Compuesto 2                        | 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-<br>[(metilamino)carbonil]fenil]-1-<br>(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-<br>5-carboxamida, |
|    | Agnique® ME 18SDU<br>(Cognis Corp) | Aceite de soya metilado                                                                                                 |
|    | Cirrasol™ G-1086<br>(Croda)        | Polioxietileno (40) sorbitol<br>hexaoleato                                                                              |
| 10 | Agnique® BL2707<br>(Cognis Corp)   | Mezcla de dodecilbencenosulfonato<br>Ca & aceite de ricino etoxilado<br>POE30                                           |
|    | Aerosil® 200<br>(Degussa AG)       | Sílice ahumado                                                                                                          |
|    | Cab-O-Sil® M5<br>(Cabot Corp.)     | Sílice ahumado                                                                                                          |

15 La muestra del compuesto 1 utilizado en los ejemplos actuales  
y los ejemplos comparativos se preparan como se describe con  
referencia al ejemplo 1. La muestra de compuesto 1 utilizado en  
los actuales ejemplos y los ejemplos comparativos es una mezcla  
de productos preparados utilizando los métodos descritos en las  
20 publicaciones PCT WO 03/015519 A1 y WO 2006/062978, y fundido en  
el rango entre 234 y 236 °C.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 1

25 Preparación de 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-  
metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

---

A una mezcla de ácido 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-  
pirazol-5-carboxílico (20.6 kg) y 2-amino-5-ciano-N,3-

dimetilbenzamida (14.1 kg) en acetonitrilo (114 kg) se agrega 3-picolina (22.2 kg). La mezcla se enfría de -10 a -14 °C, y luego se agrega lentamente cloruro de metanosulfonilo (10.6 kg) de tal manera que la temperatura no exceda 5° C. Después de la terminación de la reacción según se comprueba por análisis HPLC y RMN, la mezcla se trabaja al agregar exitosamente agua (72.6 kg) y ácido clorhídrico concentrado (7.94 kg) en tal una proporción que la temperatura no excede 5° C. Después de ser mantenido a una temperatura que no excede 5° C durante aproximadamente 30 minutos, la mezcla de reacción se filtra para recolectar el producto sólido, que se lava exitosamente con acetonitrilo-agua (2:1, 2 x 12.3 kg) y acetonitrilo (2 x 10.4 kg). El sólido se seca luego a aproximadamente 50 °C bajo presión reducida y un flujo de gas de nitrógeno para dar el producto del título como un sólido cristalino blanco, que se utiliza en los ejemplos de la presente formulación y los ejemplos comparativos. Con un índice moderado de calentamiento (calentamiento de aproximadamente 150 °C durante 5 minutos y luego se reduce la proporción de calentamiento de aproximadamente 4-5 °C/minuto a aproximadamente 3 °C/minuto para alcanzar 210 °C durante aproximadamente 15 minutos más) para facilitar la volatilización de los disolventes que ingresan de forma floja desde el producto sólido, la fusión ocurre en el rango entre 204 y 210 °C.

Tabla 2A. Composiciones de ejemplo de la presente invención. Las cantidades son en peso basado en el peso total de la composición

|    | <u>Ingrediente</u><br><u>(g)</u> | <u>Ejemplo</u><br><u>A</u> | <u>Ejemplo</u><br><u>B</u> | <u>Ejemplo</u><br><u>C</u> | <u>Ejemplo</u><br><u>D</u> | <u>Ejemplo</u><br><u>E</u> |
|----|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 5  | Compuesto 1                      | 10.0                       | 10.0                       | 20.0                       | 10.0                       | -                          |
|    | Compuesto 2                      | -                          | -                          | -                          | -                          | 10.0                       |
|    | Agnique® ME 18SDU                | 51.96                      | 54.583                     | 43.48                      | 54.58                      | 54.583                     |
|    | Agnique® BL2707                  | 25.0                       | 25.0                       | 25.0                       | 25.0                       | 25.0                       |
|    | Cirresol® G-1086                 | 5.0                        | 5.0                        | 5.0                        | 5.0                        | 5.0                        |
| 10 | Aerosil® 200                     | 4.0                        | 1.3                        | -                          | 1.3                        | 1.3                        |
|    | Cab-O-Sil® M5                    | -                          | -                          | 1.5                        | -                          | -                          |
|    | Agua                             | 4.0                        | 4.1                        | 5.0                        | 4.1                        | 4.1                        |
|    | Ácido cítrico                    | 0.04                       | 0.017                      | 0.02                       | 0.02                       | 0.017                      |

Tabla 2B. Composiciones de ejemplos comparativos. Las cantidades son en peso basadas en el peso total de la composición.

|    |                   |                       |                       |                       |                       |                       |
|----|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 15 | Ingrediente (g)   | Ejemplo comparativo A | Ejemplo comparativo B | Ejemplo comparativo C | Ejemplo comparativo D | Ejemplo comparativo E |
| 20 | Compuesto 1       | 10.0                  | 20.0                  | 20.0                  | 20.0                  | 20.0                  |
|    | Agnique® ME 18SDU | 57.475                | 50.0                  | 48.5                  | 45.0                  | 43.5                  |
|    | Agnique® BL2707   | 25.0                  | 25.0                  | 25.0                  | 25.0                  | 25.0                  |
|    | Cirresol® G-1086  | 5.0                   | 5.0                   | 5.0                   | 5.0                   | 5.0                   |
| 25 | Cab-O-Sil® M5     | 0.0                   | 0.0                   | 1.5                   | 0.0                   | 1.5                   |
|    | Agua              | 2.5                   | 0.0                   | 0.0                   | 5.0                   | 5.0                   |
|    | Ácido Cítrico     | 0.025                 | 0.0                   | 0.0                   | 0.0                   | 0.0                   |

30 Evaluación química de estabilidad física y capacidad para verter de los concentrados de suspensión

La estabilidad química de cada ejemplo se evalúa al agregar muestras en hornos calientes (es decir a 54° C durante dos

semanas) y luego comparar el contenido del artropodocida carboxamida antes y después de madurez. El contenido de artropodocida carboxamida se determina al ensayar las composiciones con cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizando columnas de fase inversa. El porcentaje de descomposición relativa se calcula al restar el porcentaje de peso final del artropodocida carboxamida, luego dividir la diferencia por el porcentaje de peso inicial del artropodocida carboxamida, y luego multiplicar el cociente resultante por 100.

10

La estabilidad física de los ejemplos de concentrado de suspensión se determina al medir el alcance de la separación de fase de las muestras maduradas al horno. El grado de separación de fase se determina al medir con una regla el espesor de la capa de portador inmiscible en agua desprovisto de partículas suspendidas y la altura total del material líquido en la botella de la muestra, y luego dividir el espesor del portador inmiscible en agua separado por el peso total de material líquido, y multiplicar el cociente por 100%. Si la interfaz entre el portador inmiscible separado y la suspensión son uniformes, se hacen varias mediciones y se promedia los resultados.

20

La capacidad para verter de los ejemplos de concentrado de la suspensión se determina al verter la muestra madurada en el horno, y luego medir el peso del residuo en el contenedor de muestra. El porcentaje del residuo se calcula al dividir el peso del residuo por el peso de la muestra, y multiplicar el cociente por 100%. La capacidad para verter un concentrado de suspensión

25

de manera deseable resulta en menos de 5% de residuo, aunque, menos del 10% de residuo es aceptable.

Las Tablas 3A y 3B listan los resultados de la estabilidad  
5 química, estabilidad física y/o pruebas de capacidad para verter.

Tabla 3A. Estabilidades físicas y químicas de las composiciones  
preparadas

10

|                       | % de<br>descomposición<br>relativa | % de separación<br>de fase |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Ejemplo A             | 1.1                                | 0.0                        |
| Ejemplo B             | 1.2                                | 3.4                        |
| Ejemplo comparativo A | 0.81                               | 53.0                       |

15

Los resultados listados en la tabla 3A ilustran la importancia del espesante de sílice para las composiciones de la presente invención. El ejemplo comparativo A que tiene 0% de espesante de sílice muestra mayor separación de fase  
20 significativamente que los ejemplos A y B, que comprenden 4% y 1.3% de espesante de sílice, respectivamente.

Tabla 3B. Estabilidades físicas y químicas y capacidad para  
verter de las composiciones preparadas

25

|                          | % de descomposición relativa | % de separación de fase | % de residuo después de vertido |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 5 Ejemplo C              | 0.67                         | 3.9                     | 9.6                             |
| Ejemplo comparativo B    | 0.14                         | 0.0                     | 100.0                           |
| Ejemplo comparativo C    | 0.14                         | 0.0                     | 100.0                           |
| 10 Ejemplo comparativo D | 0.77                         | 15.4                    | 1.8                             |
| Ejemplo comparativo E    | 0.74                         | 3.9                     | 12.6                            |

Los resultados listados en la tabla 3B ilustran la importancia del espesante de sílice, por lo menos un disolvente aprótico y por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua. Los ejemplos comparativos B y C no muestran separación de fase, pero forman un gel rígido, y así las muestras maduradas en horno no pueden ser vertidas. El ejemplo comparativo D que no tiene espesante de sílice y no tiene ácido cítrico muestra mayor separación de fase y mayor porcentaje de descomposición que el ejemplo C. El ejemplo comparativo E no tiene ácido cítrico y muestra mayor porcentaje de descomposición y pobre capacidad para vertido que el ejemplo C.

EJEMPLOS BIOLÓGICOS DE LA INVENCIONPRUEBA A

Para evaluar el control del trip de la flor occidental (*Frankliniella occidentalis* Pergande) a través de medios de contacto y/o sistémicos, cada unidad de prueba consiste de una  
5 planta de grano (var. Soleil) con por lo menos dos hojas verdaderas, que se plantan en medio Redi-earth® (Scotts Co.). Una planta se considera como una replicación; cuatro replicaciones se utilizan por tratamiento.

10 Se disuelve el material técnico (no formulado) en acetona y se mezcla con agua que contiene 500 ppm de una mezcla de tensoactivo no iónico con organosilicona (Kinetic®, Helena Chemical Co.). Se diluyen materiales formulados solo con agua. La  
15 proporción de las soluciones de prueba se reportan por la cantidad de ingrediente activo en ppm. Las plantas se rocían utilizando una boquilla de aerosol de ventilador plana TeeJet de 7.5 pulgadas posicionada (19 cm) por encima de la planta más  
20 alta. El índice de aerosol se ajusta a 5.5 ml/seg para un equivalente de 500 L/ha. Después de rociar las soluciones de prueba, las unidades de prueba se colocan en cubiertas ventiladas durante por lo menos una hora para secado. 30 trip adultos se  
25 agregan luego a cada unidad, y luego las plantas se colocan en jaulas cerradas para evitar el egreso de los insectos. Las unidades de prueba se mantienen durante 7 días en una cámara de crecimiento a 25° C, con un ciclo de luz de 16 h con luz (como luz día) y 8h en la oscuridad (como tiempo nocturno). Se hace la

evaluación al contar los números de trips inmaduros en cada unidad de prueba. El porcentaje de control se calcula al dividir el número de trips inmaduros en una unidad de prueba por el número de trip inmaduros en la unidad no tratada, restar el cociente D1 y luego multiplicar la diferencia por 100%. Los resultados se listan en la tabla 4A.

Tabla 4A. % de control de trips de la flor occidental

| proporción<br>(ppm a.i.) | Ejemplo D | Compuesto técnico 1 |
|--------------------------|-----------|---------------------|
| No tratado               | 0         |                     |
| 100                      | 74        | 74                  |
| 200                      | 78        | 72                  |

Los resultados indican que la composición del ejemplo D de la presente invención muestran niveles de eficacia similares al compuesto 14 no formulados para controlar trips de la flor occidental.

#### PRUEBA B

Para evaluar el control de la mosquita blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii* Bellows & Perring), la unidad de prueba consiste de una planta de algodón de 14-21 días de edad con por lo menos dos hojas verdaderas, que se planta en medio Redi-earth® (Scotts Co.). Las plantas se colocan en jaulas seleccionadas, en donde los adultos de la mosquita se introducen y se les permite dejar huevos durante aproximadamente 24 horas. Solo las plantas que muestran huevos se utilizan para la prueba. Antes de rociar las soluciones de prueba, se revisan las plantas

03080

de nuevo para huevos y colonias de chupadores. Una hoja por planta se considera como una replicación; se utilizan 4 replicaciones por tratamiento.

5 Las soluciones de prueba se formulan como se describe en la PRUEBA A. Una solución de control que consiste de 25% de acetona en agua también se prepara. Después de rociado, a las plantas se les permite secarse en una cubierta ventilada y mantenida durante seis días en una cámara de crecimiento a 50% de humedad relativa, 10 16 h con luz (como tiempo día) a 28° C y 8h en la oscuridad (como tiempo noche) a 24° C. Después de remover todas las hojas de cada planta de prueba, se hace la evaluación al contar las ninfas vivas y muertas presentes por debajo de las hojas. Los resultados se listan en la tabla 4B.

15

Tabla 4B. % de mortalidad en mosquita blanca de la hoja plateada

20

| Proporción<br>(ppm a.i.) | Ejemplo D | Compuesto técnico 1 |
|--------------------------|-----------|---------------------|
| Control                  | 13        |                     |
| 22                       | 89        | 90                  |
| 66                       | 98        | 91                  |
| 200                      | 100       | 100                 |
| 600                      | 100       | 100                 |

25

Los resultados indican que la composición del ejemplo D de la presente invención muestra niveles de eficacia similares al compuesto 1 no formulado para controlar la mosquita blanca de la hoja plateada.

PRUEBA C

Para evaluar el control del áfido verde del durazno (*Myzus persicae*) a través de medios de contacto y/o sistémicos, la unidad de prueba consiste de una planta de rábano vieja de semanas de edad pre-infestada con 30-40 áfidos 24h antes de tratamiento con soluciones de prueba. Una planta se considera como una replicación; se utilizan 4 replicaciones por tratamiento.

Después de rociar las soluciones de prueba formuladas, cada unidad de prueba se le permite secarse, y las unidades de prueba se mantienen durante 6 días en cámara de crecimiento a 19-21° C y 50-70% de humedad relativa. Los áfidos vivos y muertos se cuentan en cada unidad de prueba para determinar el porcentaje de mortalidad. Los resultados se listan en la Tabla 4C.

Tabla 4C. % de mortalidad del áfido verde del durazno

| Proporción<br>(ppm a.i.) | Ejemplo D | Compuesto técnico 1 |
|--------------------------|-----------|---------------------|
| No tratado               | 2         |                     |
| 50                       | 71        | 8                   |
| 100                      | 69        | 9                   |
| 200                      | 95        | 19                  |
| 400                      | 100       | 35                  |

Los resultados indican que la composición del ejemplo D de la presente invención muestra sorprendentemente eficacia mejorada

comparada con el compuesto 1 no formulado para controlar el áfido verde del durazno.

#### PRUEBA D

5

Para evaluar la resistencia del lavado a la lluvia (resistencia de lavado) para el control del gusano de la remolacha (*Spodoptera exigua*), la unidad de prueba consiste de una planta de algodón que crece en pote que contiene Redi-earth®.

10

Las soluciones de prueba se formulan como se describe en la prueba A. Cuando las plantas están en la etapa de crecimiento de 4 a 6 hojas verdaderas, las plantas se rocían con la solución de prueba formulada utilizando un rociador de bolsillo con boquilla posicionada 19 cms sobre las plantas y proporciona un volumen de

15

aplicación de 234 litros/ha. Después de rociar las soluciones de prueba formuladas, cada unidad de prueba se le permite secarse durante 6h y luego se expone aproximadamente 95 mm de lluvia simulada en un invernadero. Luego se le permite a las plantas secarse, y las hojas se cortan y se colocan sobre agar en

20

bandejas plásticas de 16 celdas. Se coloca una larva de gusano de la remolacha de tres días de edad, sobre cada celda, y las celdas se cubren con una tapa plástica. Se utilizan dos bandejas de 16 celdas por tratamiento. Las bandejas se mantienen en una cámara de crecimiento a 75% de humedad relativa, 16h con luz (como

25

tiempo día) y 8h en la oscuridad (como tiempo noche) a 25°C. 4 días después de infestación, cada unidad de prueba se evalúa para mortalidad de larvas, y el 50% de la muerte en concentraciones medias de la población (LC50 medio) se calcula y se lista en la tabla 4D.

Tabla 4D. LC<sub>50</sub> medio de gusano de la remolacha

| Prueba | Composición         | Lluvia | LC <sub>50</sub> medio (g<br>a.i./Ha) |
|--------|---------------------|--------|---------------------------------------|
| 1      | Ejemplo D           | Si     | 20                                    |
| 2      | Compuesto técnico 1 | Si     | Muy poca<br>actividad                 |
| 3      | Ejemplo E           | No     | 0.7                                   |
| 4      | Compuesto técnico 2 | No     | 4                                     |
| 5      | Ejemplo E           | Si     | 4                                     |
| 6      | Compuesto técnico 2 | Si     | Inactivo                              |

Los resultados en la tabla 4D demuestran que aún en la ausencia de lluvia simulada, la composición del ejemplo E de la presente invención muestra marcada eficacia destacadamente mejorada comparado con el Compuesto 2 no formulado (LC<sub>50</sub> 0.7 vs. 4) para controlar el gusano de la remolacha. La diferencia es aún más dramática después de la exposición a la lluvia simulada. Aunque la eficacia de la composición del ejemplo E cae de un LC<sub>50</sub> de 0.7 a 4, esta tiene todavía bastante actividad alta en contraste, la eficacia del compuesto 2 no formulado cae de un LC<sub>50</sub> de 4 a una actividad no detectable. También después de lluvia simulada, la composición del ejemplo D de la presente invención aún muestra un LC<sub>50</sub> de 20, mientras que el compuesto 1 no formulado mostró muy poca actividad. Estos resultados indican que las composiciones de la presente invención tienen mucha mejor resistencia a la lluvia y resistencia al lavado comparado con los artropodicidas activos no formulados. La resistencia a la lluvia y la resistencia al lavado de las composiciones actuales hacen

que estas composiciones sean particularmente útiles para controlar plagas de artrópodos en campos de cultivo, huertos y otras áreas sujetas a lluvia.

5

PRUEBA E

Para evaluar el efecto del aceite metilado como un adyuvante para la presente composición para controlar mosquita de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*), la unidad de prueba consiste de una planta de algodón de 14-21 días de edad con por lo menos dos hojas verdaderas, que se plantan en medio Redi-earth® (Scotts Co.). Las plantas se colocan en jaulas seleccionadas, en donde los adultos de la mosquita blanca se introducen y se les permite dejar huevos durante aproximadamente 24 horas. Solo las plantas que muestran huevos se utilizan para la prueba. Antes de rociar las soluciones de prueba, se revisan las plantas de nuevo para huevos y colonias de chupadores. Una hoja por planta se considera como una replicación; se utilizan 4 replicaciones por tratamiento.

20

El compuesto del ejemplo B se diluye con agua para proporcionar una mezcla de aerosol que contienen concentraciones específicas del ingrediente activo (Compuesto 1). Las mezclas de rociado también se preparan para contener no solo la composición de ejemplo D diluida sino también tres concentraciones (500, 1000 o 3000 ppm) de adyuvante de aceite para rociado metilado MSO Premium, una mezcla propietaria de aceites vegetales metilados y tensoactivos no iónicos comercializados por Helena Chemical Company, Collierville, TN.

Las plantas se rocían utilizando una boquilla de aerosol de ventilador plana TeeJet de 7.5 pulgadas posicionada por encima de la planta más alta. La proporción de flujo de rociado se 5.5 ml/seg para suministrar un equivalente de 500 L/ha. Después de rociar a las plantas se les permite secarse en un área ventilada y luego se mueven a una cámara de crecimiento que proporciona 10h de luz (como tiempo día) a 28° C y 8h en la oscuridad (como tiempo noche) a 24° C y 50% de humedad relativa.

Seis días después de que se rocían las plantas, se hacen evaluaciones al remover todas las hojas de cada planta de prueba, y contar el número de ninfas vivas y muertas presentes por debajo de las hojas; los datos se listan en la Tabla 4E. Adicionalmente, la muerte en concentración media del 50% de la población (LC<sub>50</sub> medio) se calcula y también se lista en la tabla 4E.

Tabla 4E. % de mortalidad de mosquita blanca de la hoja plateada

| Concentración de a.i.<br>(ppm) | Concentración de adyuvante basado<br>en aceite de semilla metilado (ppm) |     |      |      |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|
|                                | 0                                                                        | 500 | 1000 | 3000 |
| 75                             | 15                                                                       | 44  | 87   | 100  |
| 150                            | 56                                                                       | 83  | 88   | 100  |
| 300                            | 91                                                                       | 99  | 99   | 100  |
| 600                            | 100                                                                      | 99  | 99   | 100  |

Tabla 4F. Efectos de concentración de adyuvante sobre LC<sub>50</sub> medio de mosquita blanca de hoja plateada

|   |                                  |                                   |     |      |      |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|-----|------|------|
| 5 |                                  | LC <sub>50</sub> Medio (ppm a.i.) |     |      |      |
|   | Concentración de adyuvante (ppm) | 0                                 | 500 | 1000 | 3000 |
|   |                                  | 121                               | 64  | 27   | *    |

\* LC<sub>50</sub> no se puede calcular como todas las proporciones da 100% de mortalidad.

10

Los datos demuestran que la adición del adyuvante como una mezcla de tanque de aerosol con la composición del ejemplo D mejora grandemente la eficacia. Como se muestra en la Tabla 4E, la mezcla de aerosol que contiene 75 ppm del ingrediente activo y 3000 ppm del adyuvante como una mezcla de tanque es tan efectivo como la mezcla de aerosol que contiene 600 ppm de ingrediente activo sin adyuvante. El adyuvante incrementa la potencia en por lo menos aproximadamente 8 veces. Los datos LC<sub>50</sub> listados en la tabla 4F muestran que 500 ppm del adyuvante agregado como una mezcla para tanque proporciona un incremento de dos veces la potencia del ingrediente activo, gy 100 ppm proporciona un incremento de la potencia en 4.5 veces. La magnitud de la mejora de la eficacia resultante de la adición del adyuvante basado en aceite de semilla metilado es particularmente destacado considerando que la composición del ejemplo B en sí misma contiene 56% de soyato de metilo así como también emulsificantes.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

5 1. Una composición concentrada en suspensión artropodida que comprende peso basado en el peso total de la composición:

(a) aproximadamente 0.1 a aproximadamente 40% de por lo menos un artropodida de carboxamida que es sólido a  
10 temperatura ambiente;

(b) 0 a aproximadamente 20% de por lo menos un otro agente biológicamente activo;

15 (c) aproximadamente 30 a aproximadamente 95% de por lo menos un portador líquido no miscible en agua;

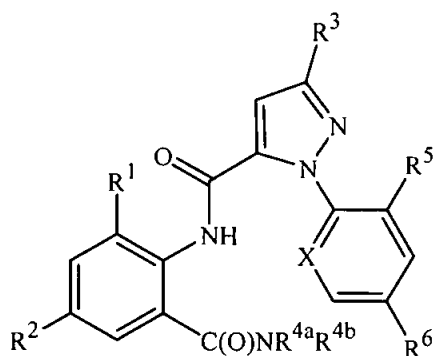
(d) aproximadamente 0 a aproximadamente 50% de por lo menos un emulsificador;

20 (e) aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10% de un espesante de sílice;

(f) aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% de por lo menos un disolvente prótico seleccionado de agua, un  
25 alcanol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; y

(g) aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5% de por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde el componente  
 (a) se selecciona de antranilamidas de la fórmula 1, *N*-  
 óxidos, y sales de estos



1

en donde

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

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

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

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

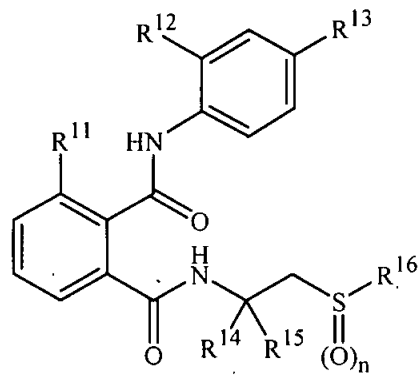
R<sup>4a</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclopropilmetilo o 1-  
 ciclopropiletilo;

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

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

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

3. La composición de la reivindicación 1 en donde componente  
 (a) se selecciona de diamidas ftálicas de la fórmula 2 y  
 sales de estos



2

en donde

$R^{11}$  es  $CH_3$ , Cl, Br o I;

$R^{12}$  es  $CH_3$  o Cl;

$R^{13}$  es  $C_1$ - $C_3$  fluoroalquilo;

$R^{14}$  es H o  $CH_3$ ;

$R^{15}$  es H o  $CH_3$ ;

$R^{16}$  es  $C_1$ - $C_2$  alquilo; y

n es 0, 1 o 2.

4. La composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1, 2 y 3 en donde el componente (a) es de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% de la composición por peso; el componente (b) es de 0 a aproximadamente 15% de la composición por peso; el componente (c) comprende por lo menos una sustancia seleccionada del grupo que consiste de ésteres de ácido graso de alcoholes  $C_1$ - $C_4$ , ésteres de ácido graso alcoxilados, aceites vegetales y aceites minerales, y es de aproximadamente 40 a aproximadamente 70% de la composición por peso; el componente (d) se selecciona de tensoactivos aniónicos, tensoactivos no iónicos y mezclas de estos, y es de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% de la composición

por peso; el componente (e) es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de la composición por peso; el componente (f) es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% de la composición por peso; y componente (g) es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5% de la composición por peso.

5. La composición de la reivindicación 4 en donde componente (c) comprende un éster de ácido graso C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado de un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, y es de aproximadamente 50 a aproximadamente 60% de la composición por peso; el componente (d) comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico en una proporción del tensoactivo aniónico a el tensoactivo no iónico que varía de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:10; el componente (e) comprende sílice pirógena; el componente (f) comprende agua, y el agua es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% de la composición por peso; y el componente (g) comprende ácido cítrico, y el ácido cítrico es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2% de la composición por peso.

6. La composición de la reivindicación 4 en donde componente (c) comprende un aceite de semilla metilado de girasol, soya, algodón o linaza.

7. La composición de la reivindicación 6 en donde componente (c) comprende un aceite de soya metilado.

8. La composición de la reivindicación 4 en donde el tensoactivo

aniónico es un alquilbencenosulfonato lineal, el tensoactivo no iónico se selecciona de ésteres de sorbitol etoxilados, ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de ácido graso etoxilados y mezclas de estos, y la proporción del tensoactivo aniónico al tensoactivo no iónico varía de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:5 por peso.

9. La composición de la reivindicación 8 en donde componente (d) comprende una mezcla de un dodecilbencenosulfonato y un hexaoleato de sorbitol etoxilado.

10. La composición de la reivindicación 1 en donde por lo menos un otro agente biológicamente activo se selecciona de abamectina, acetamiprid, amitraz, avermectina, azadirachtina, bifentrina, buprofezina, cartap, clorfenapir, clorpirifos, clotianidina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, dieldrina, dinotefurano, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flufenoxúron, hexaflumúron, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, lufenúron, metaflumizona, metomilo, metopreno, metoxifenoza, nitenpiram, nitiazina, novalúron, oxamilo, pimetrozina, piretrina, piridaben, piridalilo, piriproxifen, rianodina, espinetoram, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen, tebufenoza, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodium, tralometrina, triazamato, triflumúron, *Bacillus turingiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus turingiensis* subsp. *kurstaki*, nucleopolihedrovirus, y una delta-endotoxina de

*Bacillus turingiensis* encapsulada.

11. Un método para controlar una plaga artrópoda, que comprende diluir una composición concentrada en suspensión  
5 artropodocida de la reivindicación 1 con agua, y opcionalmente agregar un adyuvante para formar una composición diluida, y poner en contacto la plaga artrópoda o su ambiente con una cantidad efectiva de dicha composición diluida.

TÍTULOFORMULACIONES LÍQUIDAS DE ARTROPODICIDAS DE CARBOXAMIDARESUMEN DE LA DESCRIPCIÓN

5

Se describen composiciones concentradas de suspensión que comprenden peso basado en el peso total de la composición, aproximadamente 0.1 a aproximadamente 40% de por lo menos un artropodocida de carboxamida; 0 a aproximadamente 20% de por lo menos otro agente biológicamente activo; aproximadamente 30 a aproximadamente 95% de por lo menos un portador líquido no miscible en agua; aproximadamente 2 a aproximadamente 50% de por lo menos un emulsificador; aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10% de un espesante de sílice; aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% de por lo menos un disolvente prótico seleccionado de agua, un alcohól C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; y aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5% de por lo menos un ácido carboxílico soluble en agua.

20 Esta invención también se relaciona con un método para controlar una plaga artrópoda que comprende diluir dicha composición concentrada en suspensión con agua, y opcionalmente agregar un adyuvante para formar una composición diluida, y poner en contacto la plaga artrópoda o su ambiente con una cantidad  
25 efectiva de dicha composición diluida.



No. 08-068309- -00000-0000

Fecha 2008-07-03 16:07:29 Dep. 2020 NUECREACIONE  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI  
Act 411 PRESENTACION Folios 96



Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial  
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y  
AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

|                                                                                                             | USUARIO                             | RADICADOR                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| PATENTE DE INVENCION <input checked="" type="checkbox"/> MODELO DE UTILIDAD ( )                             | ( )                                 | ( )                                 |
| -Indicación de que se solicita la concesión de una patente.                                                 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| -Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.                      | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| -Descripción de la invención.                                                                               | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| -Dibujos de ser estos pertinentes.                                                                          | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| -Comprobante de Pago de las tasas establecidas.                                                             | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| COMPLETA <input checked="" type="checkbox"/> INCOMPLETA                                                     | ( )                                 | ( )                                 |
| DISEÑO INDUSTRIAL ( )                                                                                       |                                     |                                     |
| -Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.                                            | ( )                                 | ( )                                 |
| -Datos de identificación del solicitante o de la persona que se 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 Diseño Industrial.                                            | ( )                                 | ( )                                 |
| -Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.                      | ( )                                 | ( )                                 |
| -Representación gráfica del Esquema Trazado.                                                                | ( )                                 | ( )                                 |
| -Comprobante de Pago de las tasas establecidas.                                                             | ( )                                 | ( )                                 |
| COMPLETA ( ) INCOMPLETA                                                                                     | ( )                                 | ( )                                 |

Firma Responsable:

DIAGO  
JULIO 3, 2008

