

Formulación de mezclas insecticidas que comprenden solventes de glicol éter

La invención se refiere a formulaciones de ingredientes activos insecticidas que comprenden al menos un ingrediente activo disuelto y un ingrediente activo en forma sólida que tiene una buena estabilidad de almacenamiento a altas y bajas temperaturas y una alta penetración de ingrediente activo, también se refiere a un proceso de producción del mismo y al uso del mismo para la aplicación de los ingredientes activos presentes. La presente invención se refiere además a combinaciones adyuvantes para formulaciones de ingredientes activos insecticidas que tienen al menos un ingrediente activo disuelto y al menos un ingrediente activo en forma sólida para mejorar la penetración de ambos ingredientes activos.

- 5 Para exhibir una eficacia biológica, los ingredientes agroquímicos activos sistémicos, especialmente insecticidas sistémicos, necesitan una formulación que permita la absorción de los ingredientes activos en las plantas/los organismos objetivo. El mejor efecto puede lograrse si los ingredientes activos correspondientes se diluyen bien sea en solución acuosa para su uso y/o se encuentran preferiblemente en el estado disuelto en el concentrado, de modo que una alta
- 15 concentración de ingrediente activo esté disponible en cualquier momento.

Este es el caso siempre que los ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos se formulen como un concentrado emulsionable (EC) o líquido soluble (SL), mientras que la disponibilidad de ingredientes activos disueltos y suspendidos se limita a través del equilibrio de disolución.

- 20 Adicionalmente, la actividad biológica puede aumentarse aún más opcionalmente al agregar adyuvantes/penetrantes adecuados.

Como se mencionó anteriormente, en formulaciones tales como concentrados en suspensión (SC) y/o concentrados en suspensión a base de aceite (OD), los ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos no están en forma disuelta sino en forma sólida, particulada, por lo cual

25 comúnmente estos ingredientes activos no tienen una buena biodisponibilidad en las formulaciones. Es posible aquí aumentar la actividad biológica esencialmente solo mediante la adición de adyuvantes/penetrantes adecuados, pero esto, en comparación con las formulaciones EC o SL descritas anteriormente, conduce sin embargo a una actividad biológica reducida.

- Se conoce que los ingredientes agroquímicos activos difieren entre sí en aspectos que incluyen sus propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, solubilidad en agua, solventes y/o aceites, puntos de fusión y ebullición, polaridad, masa molar, etc. Estas propiedades afectan la formulabilidad
- 30

de los ingredientes activos. Un gran número de ingredientes agroquímicos activos conocidos, por ejemplo, tienen un alto punto de fusión y pueden por lo tanto soportar estrés térmico como ocurre, por ejemplo, en la producción de concentrados en suspensión. Por el contrario, los ingredientes activos que tienen un bajo punto de fusión son capaces de soportar estas condiciones de producción solo con dificultad y pueden producirse como suspensiones estables en almacenamiento solo en un grado muy limitado dado que se espera que el ablandamiento o la fundición del ingrediente activo sea a temperaturas más altas. Sin embargo, si el ingrediente activo deja de estar en forma cristalina, la estabilidad física del producto formulado a menudo se reduce significativamente y deja de tener una utilidad práctica.

- 5 Se conoce adicionalmente que las sustancias orgánicas tienen diferentes solubilidades en agua, y estas solubilidades en agua, de acuerdo con las características químicas, pueden depender del pH, por ejemplo, mediante la formación de sal.

También se conoce que a menudo es apropiado combinar ingredientes agroquímicos activos entre sí con el fin de prevenir, por ejemplo, la formación de resistencia (por ejemplo, al combinar diferentes mecanismos de acción), o bien sea cuando las plagas responden de manera diferente a diferentes ingredientes activos, o con el fin de ampliar el espectro de acción de la mezcla. La mezcla de los ingredientes activos en el último caso, por ejemplo, puede reducir distintivamente la tasa de aplicación efectiva, lo que permite un control específico de los insectos dañinos sin hacer un daño excesivo o en absoluto en los organismos beneficiosos. Otra razón para el uso de mezclas de ingredientes activos podría ser la diferente duración de acción (semi vida en la planta o en el suelo) de los ingredientes activos, de modo que un solo tratamiento genera protección durante un período muy largo.

Una característica de los concentrados en suspensión estables es que son tanto física como químicamente estables en almacenamiento durante un período de tiempo prolongado (12-24 meses) y en un amplio rango de temperatura (0 a 54 °C). Este amplio rango de temperatura es requerido para que, ventajosamente, sola una única formulación con los mismos ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos pueda ser usada en diferentes regiones climáticas.

La estabilidad de almacenamiento de los concentrados en suspensión se caracteriza en que, entre otras cosas, los recipientes de estos concentrados de suspensión tienen solo una separación de fases reducida, si existe, durante un período de almacenamiento. Un parámetro adicional para la

estabilidad de los concentrados en suspensión es, por ejemplo, la estabilidad de la dispersión en el concentrado, que se manifiesta en la presencia o ausencia de aglomerados en el concentrado.

El documento WO 2011/029552 describe formulaciones agroquímicas que contienen alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol (p. ej., Antarox B/848) en las que esta clase de
5 tensioactivo se usa como emulsionante y/o penetrante para ingredientes agroquímicos activos.

Adicionalmente, el documento WO 2003/000053 describe en particular alquilpolipropilenglicol-polietilenglicoles, por ejemplo, Atlas G5000, como dispersantes para productos de protección de cultivos orgánicos en aceites.

El uso de sales de amonio para potenciar la acción de ingredientes agroquímicos activos se conoce
10 en la literatura; por ejemplo, el documento WO 2011/131623 (US 2011/0281727 A1, Fischer) describe formulaciones insecticidas y/o herbicidas con base en ácidos tetrámicos basados en heterociclilo que tienen una eficacia potenciada en la presencia de sales de amonio. Además, el documento WO 2007/068428 describe efectos potenciadores de la actividad de cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo en presencia de sales de amonio. El documento WO 2011/131623
15 está dirigido a una combinación de un solo ingrediente activo seleccionado de un grupo de sustancias de la fórmula [I] y una sal orgánica o inorgánica de amonio o fosfonio, y al uso del mismo en un licor de pulverización acuoso en presencia o ausencia de un penetrante adecuado. Partiendo de las enseñanzas del documento WO 2011/131623, el experto no puede sacar ninguna conclusión en cuanto a las formulaciones con combinaciones de otros ingredientes activos, o a la
20 estabilidad física y química de estas formulaciones de mezcla. Los penetrantes adecuados se describen en términos generales en los párrafos [0111] a [0171] y generalmente se reivindican en [0178], pero solo se cita el éster metílico de aceite de colza como ejemplo de un derivado de aceite vegetal, y Genapol LRO como ejemplo de un sulfato de éter de alcohol aniónico.

En el documento WO 2011/131623 no se describe ni sugiere una formulación que tenga una
25 buena penetración de un ingrediente activo disuelto y un ingrediente activo no disuelto según la presente invención.

Las formulaciones a base de aceite que contienen sales de amonio también son conocidas en la literatura. Por ejemplo, el documento WO 2008/151725 describe composiciones adyuvantes a base de aceites en las que las sales de amonio se encuentran en forma dispersa. Además, el
30 documento EP 2193712 A1 describe formulaciones agroquímicas a base de aceite en las que las

sales de amonio se encuentran en forma dispersa. Sin embargo, no hay descripción de suspensiones de sales de amonio en solventes miscibles con agua.

En resumen, sin embargo, ninguno de los documentos citados anteriormente, ya sea individualmente o vistos en conjunto, indica que los alquilpolipropilenglicol-polietilenglicoles, por ejemplo, Antarox B/848, pueden usarse como dispersantes efectivos de sales inorgánicas de amonio a altas cargas en solventes polares solubles en agua, como éteres de glicol, especialmente junto con ingredientes activos suspendidos y disueltos.

Los concentrados solubles a base de agua de derivados del ácido tetrámico son conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo, por el documento WO 2009/115262. Debido a problemas de solubilidad, estos no son combinables con productos de protección de cultivos e ingredientes de formulación particulares. Además, estas formulaciones de SL a base de agua generalmente tienen valores de pH altos que también conducen a la incompatibilidad con productos de protección de cultivos sensibles a bases particulares e ingredientes de formulación.

El problema abordado fue entonces el de desarrollar una formulación estable que consiste en una combinación de un ingrediente activo disuelto con un ingrediente activo suspendido, que tenga buena biodisponibilidad y capacidad de penetración -de ambos ingredientes activos-, y tenga buena estabilidad de almacenamiento tanto a altas como a bajas temperaturas. Los ingredientes activos son preferiblemente insecticidas.

Este problema se resolvió mediante las formulaciones descritas a continuación que comprenden una combinación de ingredientes activos y una sal de amonio y un éter de glicol como solvente.

Por lo tanto, la invención proporciona composiciones insecticidas que comprenden:

- a. al menos un ingrediente activo sólido a temperatura ambiente, preferiblemente insoluble o poco soluble en el solvente elegido g),
- b. al menos un ingrediente activo soluble en un solvente orgánico distinto de a),
- c. al menos una sal de amonio,
- d. al menos un dispersante de la clase de los etoxilatos de propoxilato de alquilo,
- e. opcionalmente uno o más tensioactivos,
- f. al menos una carga insoluble en agua,

g. al menos un solvente del grupo de los éteres de glicol, y

h. adyuvantes adicionales.

En una modalidad preferida, el componente e) es obligatorio.

Además, las composiciones en una modalidad preferida están esencialmente libres de agua. El
5 término “esencialmente libre de agua” se refiere a composiciones que contienen menos del 5% de agua, preferiblemente menos del 4% de agua y más preferiblemente menos del 3% de agua.

Se ha encontrado de acuerdo con la invención que las composiciones correspondientes tienen buenas propiedades de promoción de la penetración tanto para los ingredientes agroquímicos activos presentes como para una alta estabilidad. Esto fue sorprendente dadas las diferentes
10 propiedades de los ingredientes activos a) y b).

En la presente invención, en fórmulas, *p. ej.*, la fórmula (I), los radicales opcionalmente sustituidos, a menos que se indique lo contrario, pueden estar mono o polisustituidos, donde los sustituyentes en el caso de las polisustituciones pueden ser iguales o diferentes.

Además, en los intervalos de preferencia establecidos en la presente invención, los diferentes
15 niveles de preferencia deben entenderse de manera que puedan combinarse entre sí en permutaciones, pero en cualquier caso los niveles de preferencia idénticos y especialmente la modalidad/ nivel de preferencia más preferido en cada caso deben combinarse entre sí y, de hecho, se describen como tal combinación.

Las composiciones descritas en la presente solicitud que consisten únicamente en los
20 componentes esenciales (no en los componentes opcionales) también deben considerarse divulgadas.

La temperatura ambiente en el contexto de la presente invención significa, a menos que se indique lo contrario, una temperatura de 20 °C a 25 °C.

Los componentes a-h se definen más adelante.

25 a. Ingrediente activo sólido a temperatura ambiente

El ingrediente activo sólido a temperatura ambiente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende insecticidas, herbicidas y fungicidas. Más preferiblemente, los ingredientes activos seleccionados son insolubles o sólo ligeramente solubles en el solvente elegido g). Se da

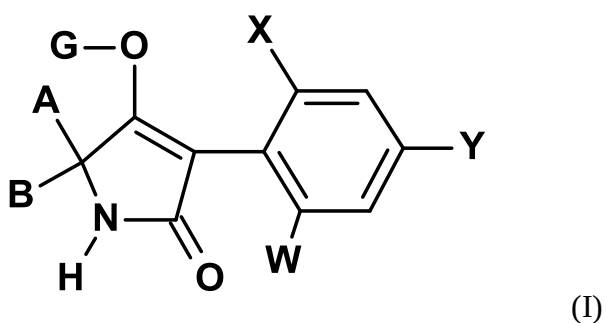
preferencia además a los ingredientes insecticidas activos que son sólidos a temperatura ambiente y son insolubles o sólo escasamente solubles en el solvente elegido g).

Los ingredientes activos escasamente solubles o insolubles en el contexto de la presente invención son ingredientes activos que son sólidos a temperatura ambiente y tienen una solubilidad a 20 °C en el solvente elegido g) de preferiblemente no más de 5 g/l, más
5 preferiblemente no más de 4 g/l, aún más preferiblemente no más de 2,5 g/l y de manera especialmente preferible no más de 1 g/l.

Aún más preferiblemente, los ingredientes activos se seleccionan del grupo que comprende insecticidas diamídicos (broflanilida, clorantraniliprol, ciantraniliprol, ciclaniliprol, cihalodiamida, flubendiamida, tetraclorantraniliprol y tetraniliprol), espinosinas (IRAC grupo 5),
10 las llamadas “mectinas” (por ejemplo, abamectina, benzoato de emamectina, milbemectina; IRAC grupo 6), etiprol, triflumuron, deltametrina, tiacloprid y ácido tetrónico y derivados del ácido tetrámico (IRAC grupo 23, incluidos los compuestos de las fórmulas I y II especificados a continuación).

15 En una modalidad preferida, el componente a) en las composiciones según la invención es tetraniliprol, ciantraniliprol, etiprol, tiacloprid, spirotetramat, o

un ceto-enol basado en ácidos tetrámicos, preferiblemente compuestos de la fórmula (I)



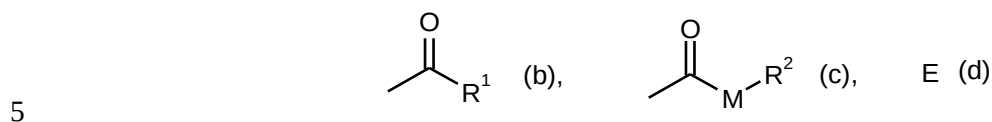
en la cual

20 W y son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cloro, bromo, yodo o flúor,

X es alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro, bromo o yodo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C₃-C₆- sustituido opcionalmente por alquilo C₁-C₄- o un grupo alquilenodioxo sustituido por alcoxi C₁-C₄--alquilo C₁-C₂- que forma un cetel de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



en la cual

E es un ion metálico o un ion amonio,

M es oxígeno o azufre,

R¹ es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada,

10 R² es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada,

Se pueden utilizar con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

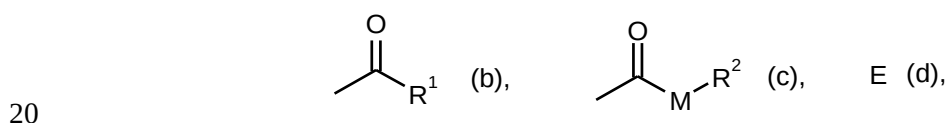
W es más preferiblemente metilo,

X es más preferiblemente cloro o metilo (más preferiblemente metilo),

15 Y es más preferiblemente cloro, bromo o metilo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son más preferiblemente cicloalquilo C₆ saturado sustituido con un grupo alquilenodioxo que forma un cetel de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido.

G es más preferiblemente hidrógeno (a) o es uno de los grupos



en la cual

M es oxígeno,

-8-

E es un equivalente de ion metálico o un ion de amonio (específicamente sodio o potasio),

R¹ es más preferiblemente alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

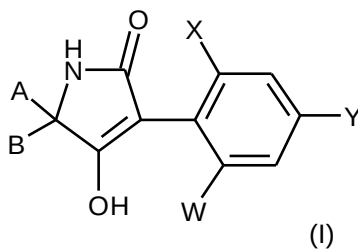
R² es más preferiblemente alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada.

Específicamente utilizables son los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada

5 anteriormente con G = hidrógeno (a).

Asimismo, se pueden utilizar específicamente derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = E (d).

Se utilizan con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:



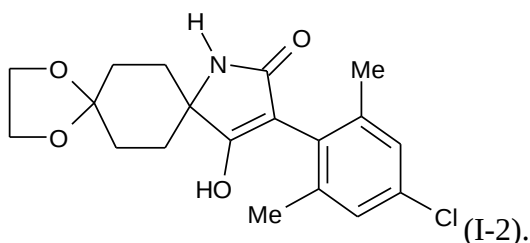
10

P. No.	ej.	W	X	Y	A	B	Conocido de WO 06/089633; P. ej. No.
I-1		CH ₃	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{O} \end{array} $		I-1-a-2
I-2		CH ₃	CH ₃	Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{O} \end{array} $		I-1-a-4
I-3		CH ₃	CH ₃	Br	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{O} \end{array} $		I-1-a-26

-9-

I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	I-1-a-18
I-5	CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	I-1-a-14
I-6	CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	I-1-a-19

En una modalidad particularmente preferida, el componente a) es un compuesto de la fórmula



El compuesto I-2 se usa preferiblemente en la forma de su estructura polimorfa más estable termodinámicamente. Esta estructura cristalina y otros datos físicos se determinaron de la siguiente manera:

Preparación de muestras:

El compuesto I-2 (C₁₉H₂₂ClNO₄/PM = 363,84 g/mol) se cristalizó en metanol y se secó a temperatura ambiente para obtener la modificación A.

- 10 La modificación A de I-2 se puede caracterizar mediante difracción de rayos X en polvo basada en los diagramas de difracción correspondientes que se han registrado a 25 °C y con radiación Cu-Kα 1 (1,5406 Å) (FIGURA 1).

La modificación A según la presente invención exhibe al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 7, aún más preferiblemente al menos 10, y lo más preferiblemente todas las reflexiones que se muestran en la FIGURA 1:

La modificación A según la presente invención también se caracteriza por el diagrama de difracción de rayos X que se muestra en la figura I.

Los estudios cristalográficos en monocristales de modificación A mostraron que la estructura cristalina es monoclinica. La celda unitaria tiene el grupo espacial $P2_1/c$.

Tabla 2: Propiedades cristalográficas de la modificación A

Parámetro	<i>Modificación A</i>
Sistema de cristal	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a en Å	11,66544(14)
b en Å	9,50603(10)
c en Å	16,66907(19)
α	90
β	110,2045(13)
γ	90
Z	4
Densidad (calculada)	1,393 g/cm ³

5 a, b, c = longitud de los lados de la celda unitaria

α , β , γ = ángulos de la celda unitaria

Z = número de moléculas en la celda unitaria

Tablas 2a/b: Datos cristalográficos / reflexiones [$^{\circ}2\theta$] de la modificación A

2a	2b
[$^{\circ} 2\theta$]	Reflexiones [$^{\circ}2\theta$]
Modificación A	Modificación A
11,3	8,0
14,6	10,8
16,0	11,3
20,1	12,2
21,7	14,6
22,7	16,0
23,1	17,6
24,5	18,4
28,2	19,4
29,0	20,1
	21,7
	22,7
	23,1
	23,8
	24,5
	25,9
	26,4

2a	2b
[° 2teta]	Reflexiones [°2teta]
Modificación A	Modificación A
	28,2
	29,0
	29,4
	30,1
	30,6
	32,2
	36,2
	37,4
	38,2
	39,1

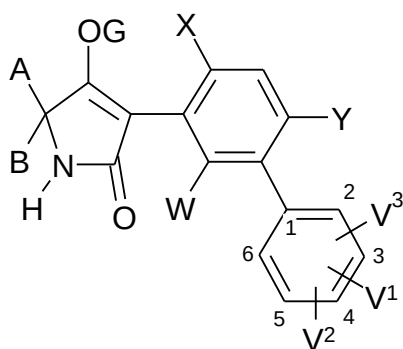
La forma polimorfa de la modificación A de I-1 se puede determinar mediante espectroscopia IR utilizando el espectro correspondiente que se ha registrado a 25°C utilizando un instrumento ATR de diamante a una resolución de 4 cm⁻¹ (FIGURA 2). La modificación A de la presente invención
5 exhibe al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 7 y más preferiblemente todas las bandas como se muestra en la Figura 2 y se describe en la Tabla 2c.

Tabla 2c) Bandas de infrarrojos [cm⁻¹]

Banda máxima [cm ⁻¹]	Banda máxima [cm ⁻¹]
Modificación A	
3378	1133
2969	1109
2955	1088
2943	1045
2924	1036
2876	1027
2858	1015
2326	997
1637	980
1592	965
1575	946
1564	936
1470	903
1444	869
1438	856
1428	821
1394	783
1372	769
1344	748

Banda máxima [cm ⁻¹]	Banda máxima [cm ⁻¹]
Modificación A	
1325	704
1317	691
1297	659
1272	639
1247	625
1194	573
1157	563
	553

En una modalidad alternativa, el componente a) comprende ácidos tetrámicos de la fórmula (II)



(II)

en la cual

W y son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cloro, bromo, yodo o flúor,

5 X es alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro, bromo o yodo,

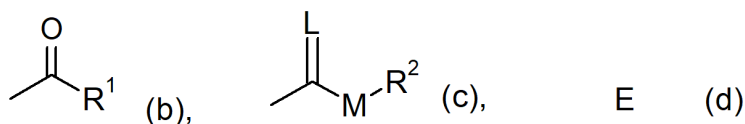
V^1 es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquilsulfinilo C_1-C_6 , alquilsulfonilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , nitro o ciano,

V^2 es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ,

V^3 es hidrógeno o halógeno,

- 5 A, B y el átomo al cual se unen son cicloalquilo C_5-C_6 -saturado en el que un miembro de anillo se ha reemplazado por un oxígeno y el cual es opcionalmente monosustituido por alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o alquilo C_1-C_6 -alquilo- C_1-C_6 ,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



- 10 en la cual

E es un ion metálico o un ion amonio,

L es oxígeno o azufre y

M es oxígeno o azufre,

R^1 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

- 15 R^2 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

Se pueden utilizar con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

W es más preferiblemente hidrógeno o metilo,

X es más preferiblemente cloro o metilo,

- 20 Y es más preferiblemente hidrógeno,

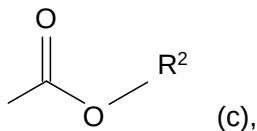
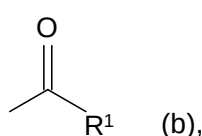
V^1 es más preferiblemente flúor o cloro (específicamente flúor o cloro en la posición 4),

V^2 es más preferiblemente hidrógeno o flúor (específicamente flúor en la posición 3),

V^3 es más preferiblemente hidrógeno o flúor (específicamente flúor en la posición 5),

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son más preferiblemente cicloalquilo C_6 saturado en el que un miembro del anillo ha sido reemplazado por oxígeno,

G es más preferiblemente hidrógeno (a) o es uno de los grupos



E (d),

5

en el cual

E es más preferiblemente un equivalente de ion metálico o un ion de amonio (específicamente sodio o potasio),

R^1 es más preferiblemente alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada,

10 R^2 es más preferiblemente alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada.

Específicamente utilizables son los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = hidrógeno (a).

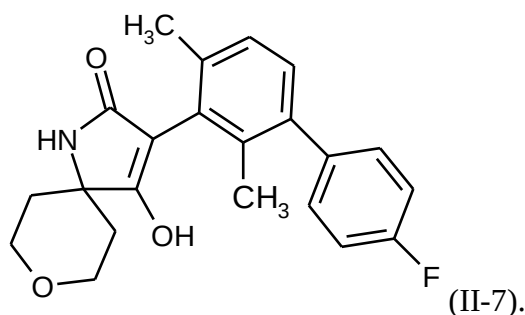
Asimismo, se pueden utilizar específicamente derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = E (d).

15 Se utilizan con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (II) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

P. ej. No.	A B	W	X	Y	V^1	V^2	V^3	G	Conocido a partir del documento WO 08/067911.
II- 1	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	H	Cl	H	4-F	H	H	H	I-1-a-13
II-2	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	H	Cl	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-21

II-3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-30
II-4	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-1
II-5	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-3
II-6	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-28
II-7	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-4
II-8	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-5
II-9	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-25

En una modalidad alternativa particularmente preferida, a) es



b. Ingrediente activo soluble

El ingrediente activo soluble se selecciona preferiblemente del grupo de los insecticidas, herbicidas y fungicidas. Más preferiblemente, los ingredientes activos seleccionados tienen buena o suficiente solubilidad en el solvente g) elegido, siendo la solubilidad a 20 °C preferiblemente al menos 10 g/l, aún más preferiblemente al menos 20 g/l, aún más preferiblemente al menos 30 g/l, y más preferiblemente al menos 40 g/l.

El ingrediente activo soluble se selecciona preferiblemente del grupo de insecticidas. Aún más preferiblemente, los ingredientes activos se seleccionan del grupo de los agonistas de nAChR (grupo IRAC 4, por ejemplo, imidacloprid, tiacloprid, clotianidina, tiametoxam, acetamiprid, sulfoxaflor, nitenpiram y flupiradifurona), flonicamid y otros insecticidas como se describe en el documento WO 2007/115644 , por ejemplo 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3-fluoro-n-

propil)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3,3-dicloroprop-2-en-1-il)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, (E/Z)-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluorovinil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 3-bromo-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, 3-cloro-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, o en WO 2009/118025, por ejemplo 4-[metil[(6-cloropiridin-3-il)metil](amino)]furan-2(5H)-ona.

Más preferiblemente, los ingredientes activos b) se seleccionan entre imidacloprid, clotianidina, flupiradifurona, flonicamida y acetamiprid.

10 Más preferiblemente, el ingrediente activo b) es flupiradifurona.

En otra modalidad, el ingrediente activo b) es flonicamida.

En aún otra modalidad, el ingrediente activo b) es acetamiprid.

c. sal de amonio

La sal de amonio se selecciona preferiblemente del grupo que comprende sales de amonio inorgánicas solubles en agua.

Más preferiblemente, c) se selecciona del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP).

Más preferiblemente, c) es DAHP y AMS.

20 d. Dispersante

El componente d) se selecciona preferiblemente del grupo que comprende compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

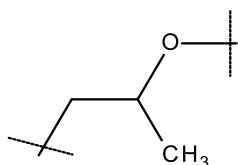


(III-a)

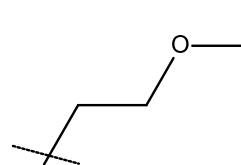
25 donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

- 5 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consta de 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO.



Fórmula III-b

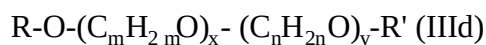


Fórmula III-c

- 10 Ejemplos de “compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol” son:

Nombre comercial	Fabricante
Antarox B/848	Solvay
Antarox BL-470	Solvay
Antarox BL-480	Solvay
Atlas G 5000	Croda
Atlas G 5002	Croda
Emulsogen 3510	Clariant
Emulsogen EP 4901	Clariant
Etilan NS 500 K	Akzo Nobel
Etilan NS 500 LQ	Akzo Nobel
Etilan NS 505 K	Akzo Nobel
Lucramul AG 411	Levaco
Synergen 848	Clariant
Termul 5429	Huntsman
Tergitol XD	Dow
Toximul 8320	Stepan
Toximul 8325	Stepan
Ultraric 5000	Oxiteno

y los compuestos de la fórmula general (IIIId)



5 en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

10 x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

15 En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₁ a C₅ lineal un radical metilo, un radical etilo, un radical n-propilo, un radical n-butilo o un radical n-pentilo.

En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₃ a C₄ ramificado un radical isopropilo, un radical isobutilo o un radical terc-butilo.

20 En una modalidad preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo formado por un radical metilo, un radical n-butilo e hidrógeno.

En una modalidad aún más preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un radical n-butilo e hidrógeno.

25 Con respecto a la disposición de las unidades de polietileno y polipropileno,

(a) m puede asumir el valor de 2 y n el valor de 3;

(b) o m puede asumir el valor de 3 y n el valor de 2.

Se da preferencia a la configuración (b) con m = 3 y n = 2.

30 Se da una preferencia muy particular a los compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula (IIIId) en la que

m es 3,

n es 2,
 x es 5 a 80,
 y es 5 a 80,
 R es n-butilo o hidrógeno y

5 R' es hidrógeno.

e. Los tensioactivos adecuados e) en el contexto de la presente invención se seleccionan del grupo que comprende:

10 e1) tensioactivos del tipo policarboxilato, por ejemplo aquellos tales como polímeros tipo peine hidrofóbicamente modificados, por ejemplo ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polimaleico, anhídrido polimaleico, un copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico con una olefina (tal como isobutileno o diisobutileno), un copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico, un copolímero de ácido metacrílico y ácido itacónico, un copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico y estireno, un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, un copolímero de ácido acrílico y metacrilato, un copolímero de ácido acrílico y acetato de vinilo, un copolímero de estireno y ácido metacrílico, copolímeros modificados de estireno y ácido metacrílico, un copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico y ácido acrílico, un ácido graso N-metilo (por ejemplo, C₈-C₁₈)-sarcosinato, un ácido carboxílico tal como un ácido resínico o un ácido graso (por ejemplo, C₈-C₁₈) o una sal de dicho ácido carboxílico. Los copolímeros mencionados anteriormente también pueden estar en forma de sus sales, p. ej., sales de metales alcalinos (preferiblemente Li, Na, K), sales de metales alcalinotérreos (preferiblemente Ca, Mg), amonio o varias aminas. Ejemplos de los descritos anteriormente incluyen Gerocon T/36, Gerocon TA/72, Tersperse 2700, Atlox Metasperse 550 S, Gerocon Ultrasperse, Narlex D-72, Versa TL3 y Agrilan 789 Dry, y e2)

20 tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, p. ej., MORWET D-425 (de Akzo Nobel); OPARYL DT 120, OPARYL DT 201, OPARYL DT 530 (de Bozzetto); TERSPERSE 2020 (de Huntsman) y sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo (por ejemplo, BAYKANOL SL, de Levaco) y sales de productos de condensación de

30 formaldehído sulfatado con ciclohexanona (por ejemplo, LUCRAMUL DAC 210, de Levaco), y

e3) tensioactivos seleccionados del grupo de los lignosulfonatos y sus sales, preferiblemente seleccionados del grupo de los lignosulfonatos y sus sales que consiste en Borresperse NA,

Borresperse 3A, Ultrazine NA, Ufoxane 3A, Vanisperse CB, Marasperse AG, MARASPERSE N 22, MARASPERSE C 21, MARASPERSE CBOS-4, WAFEX CA122 y Borresperse CA de Borregaard; KRAFTSPERSE EDF-350, KRAFTSPERSE 25M, KRAFTSPERSE EDF-450, REAX 100M, REAX 83A, REAX 85A, REAX 88A, REAX 88B, REAX 907, REAX 910, 5 POLYFON H, POLYFON O y POLYFON T de Ingevity; AGRINOL DN 19 y Agrinol C12 de Tembec, y

e4) tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en alquilarilsulfonatos sulfatados y sus sales, p. ej., alquilarilsulfonatos y sales de los mismos tales como, por ejemplo, AEROSOL OS (de Solvay); AGNIQUE ANS 3DNP-U, AGNIQUE ANS 4DNP, AGNIQUE NSC 2NP-U, 10 NEKAL BX DRY (de BASF); MORWET B, MORWET DB, MORWET EFW, MORWET IP (de Akzo Nobel); OPARYL MT 704, OPARYL MT 800, OPARYL MT 804 (de Bozzetto); RHODACAL BX 78, SUPRAGIL WP (de Solvay); SURFOM HRB (de Oxiten), y

e5) tensioactivos del grupo de los fosfatos de etoxilato de di-/triestirilfenol y sus sales, 15 DISPERSOGEN LFH, DISPERSOGEN TP 160 (de Clariant); LUCRAMUL PPS 16, LUCRAMUL PPS K 16 (de Levaco); FOSFOLAN PHB 14 (de Akzo Nobel); SOPROPHOR 3 D 33, SOPROPHOR TS 20-F, SOPROPHOR FL, SOPROPHOR FLK (de Solvay); STEPFAC TSP-PE, STEPFAC TSP PE-K (de Stepan); SURFOM 1323 SC, SURFOM 1325 SC (de Oxiten); TERSPERSE 2222 (de Huntsman); y del grupo de los fosfatos de etoxilato 20 de alcohol, p. ej., EMPIPHOS 03 D (de Akzo Nobel); MULTITROPE 1214, serie Crodafos, Atphos 3226 (de Croda); FOSFOLAN PE 169 (de Akzo Nobel); RHODAFAC RS-410, RHODAFAC RS-710, RHODAFAC TD 20 F (de Solvay); SERVIXIL VPDZ 20/100 (de Elementis); STEPFAC 8180 (de Stepan); CRAFOL AP261 (de BASF); GERONOL CF/AR (de Clariant).

25

Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos e1), e2), e3) y e4).

Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos e1), e2) y e3).

30 Aún más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos e1) y e2).

Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos e1).

- Se da una preferencia muy particular a los tensioactivos del grupo e1) que comprenden sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas (por ejemplo, Geroon T/36/Solvay; Duramax D-305/Dow); y sales de sodio de copolímeros de ácido metacrílico y estireno (Tersperse 2700/ Huntsman; Atlox Metasperse 500S/Croda); especialmente sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas (por ejemplo, Geroon T/36).

Los tensioactivos adecuados como Tersperse 2700 también se describen en el documento WO 2008036865 A2.

- 10 Los tensioactivos descritos anteriormente se pueden utilizar individualmente o en combinación, prefiriéndose las combinaciones de los tensioactivos seleccionados del grupo de las sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas con sales de productos de condensación de formaldehídos sulfatados con alquilaromáticos y lignosulfonatos y sales de los mismos.

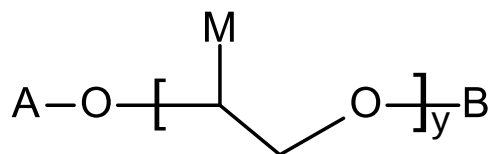
F. carga insoluble en agua

- 15 Las cargas adecuadas se eligen preferiblemente del grupo que comprende
- f1) silicatos naturales modificados tales como bentonitas, hectoritas, atapulgitas, montmorillonitas, esmectitas modificadas químicamente u otros minerales de silicato tales como Bentone® (Elementis), Attagel® (BASF), Agsorb® (Oil-Dri Corporation), Pangel B (Tolsa) o Hectorite® (Akzo Nobel),
- 20 f2) silicatos sintéticos y sílices pirogénicas, tales como los silicatos de la serie Sipernat®, Aerosil® o Durosil® (Degussa), la serie CAB-O-SIL® (Cabot) o la serie Van Gel (R.T. Vanderbilt), y
- f3) cargas a base de polímeros sintéticos, tales como espesantes de la serie Thixin® o Thixatrol® (Elementis).
- 25 Más preferidos son las cargas del grupo f2.

Se da preferencia particular a las sílices pirógenas como relleno f), tales como productos Aerosil, productos Aerosil R y productos Cab-O-Sil, así como atapulgitas, solas y en mezclas.

g. Solvente

El solvente g) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde



5 fórmula 4

y = 1-9

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

M = H, o alquilo C₁-C₂.

10 Con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g), que se refiere a todas las definiciones de g) en la presente invención.

En una modalidad más preferida, g) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-5

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

15 M = H;

O g) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-5

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

20 M = alquilo C₁-C₂;

con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

Aún más preferido, g) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde $y = 1-3$

A,B = H, o metilo, independientes entre sí, y

5 M = metilo;

con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

Lo más preferiblemente, g) se selecciona del grupo que comprende éter monometílico de dipropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y dipropilenglicol.

10 En una modalidad preferida, los solventes g) según la invención pueden presentarse en mezclas. Las mezclas de cualquiera de g) pueden estar presentes en proporciones que oscilan entre 1:50 y 50:1, preferiblemente en proporciones que oscilan de 1: 25 a 25:1, más preferiblemente en mezclas que van desde 1:10 a 10:1, tales como 1:10, 1:8, 1:6, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, 6:1, 8:1 o 10:1. Otra modalidad preferida más comprende mezclas de cualquiera de g) en proporciones que
15 oscilan entre 1:8 y 1:1, o en proporciones que oscilan entre 1:1 y 8:1. Ejemplos de solvente g) son los productos de éter de glicol Dowanol de Dow, o diferentes grados de éteres de polietilenglicol (por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, éter monobencílico de etilenglicol, éter
20 monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter monoisopropílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monofenílico de dietilenglicol, éter monobencílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monopropílico de trietilenglicol, éter monoisopropílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monofenílico de
25 trietilenglicol, éter monobencílico de trietilenglicol),

o diferentes grados de éteres de polipropilenglicol (por ejemplo, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monoisopropílico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol, éter monobencílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter
30 monoetílico de dipropilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol, éter monoisopropílico

de dipropilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monofenílico de dipropilenglicol, éter monobencílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monoetílico de tripropilenglicol, éter monopropílico de tripropilenglicol, éter monoisopropílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, éter monofenílico de tripropilenglicol, 5 éter monobencílico de tripropilenglicol)

h. Otros adyuvantes

Las composiciones de la invención comprenden opcionalmente otros coadyuvantes h), por ejemplo, opcionalmente sustancias del grupo de los emulsionantes, los humectantes, los inhibidores de espuma, los conservantes, los colorantes, los estabilizantes y los antioxidantes.

10 Los emulsionantes útiles incluyen todas las sustancias no ionógenas, aniónicas, catiónicas y zwitteriónicas habituales que tienen propiedades tensioactivas que se usan típicamente en productos agroquímicos. Estas sustancias incluyen productos de reacción de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, alquilfenoles o alquilarilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y sus ésteres sulfúricos, 15 monoésteres fosfóricos y diésteres fosfóricos, así como los productos de reacción de óxido de etileno con óxido de propileno, y además sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, haluros de tetraalquilamonio, haluros de trialquilarilamonio, sulfonatos de alquilamina, alcoholes alcoxilados lineales y ramificados, saturados e insaturados, con grupo terminal y sin grupo terminal (p. ej., butoxi polietilenglicoles de propileno), y polietilenglicoles y 20 polipropilenglicoles.

Los emulsionantes se pueden utilizar individualmente o también en mezcla. Los ejemplos preferidos incluyen productos de reacción de aceite de ricino con óxido de etileno en una relación molar de 1:20 a 1:60, productos de reacción de alcoholes C₆-C₂₀ con óxido de etileno en una relación molar de 1:5 a 1:50, productos de reacción de alcoholes C₆-C₂₀ con óxido de propileno 25 y óxido de etileno en una relación molar de 1:1:1 a 1:5:10, productos de reacción de aminas grasas con óxido de etileno en una relación molar de 1:2 a 1:25, productos de reacción de 1 mol de fenol con 2 a 3 mol de estireno y 10 a 50 mol de óxido de etileno, productos de reacción de alquilfenoles C₈-C₁₂ con óxido de etileno en una proporción molar de 1:5 a 1:30, glicósidos de alquilo, sales de alquilbencenosulfónico C₈-C₁₆, por ejemplo sales de calcio, monoetanolamonio, 30 dietanolamonio y trietanolamonio.

Los humectantes útiles son todas las sustancias típicamente utilizables para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia a los líquidos solubles en agua, y los ejemplos incluyen glicerol y 1,2-propilenglicol.

5 Los inhibidores de espuma útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia a los aceites de silicona, p. ej., SAG1572 y estearato de magnesio.

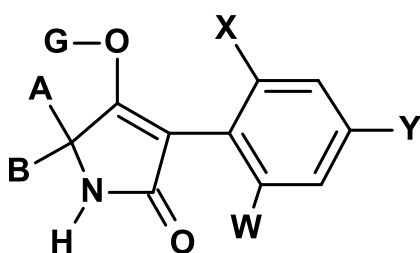
Los antioxidantes útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia al butilhidroxitolueno.

10 Los tintes útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Los ejemplos incluyen dióxido de titanio, pigmento negro, óxido de zinc y pigmentos azules, y también Rojo Permanente FGR.

Los posibles estabilizadores utilizados pueden ser, por ejemplo, ácidos o bases. Ejemplos de ácidos incluyen ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético o ácido bórico. Los ejemplos de bases incluyen sales de sodio de ácidos carboxílicos y aminas sustituidas con mono o polialquilo.

15 En una modalidad preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

a. compuestos de la fórmula (I)



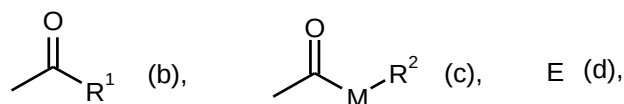
donde los compuestos de la fórmula (I) tienen las siguientes definiciones:

20 W es metilo,
X es cloro o metilo,
Y es cloro, bromo o metilo,

-28-

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C₆ saturado sustituido por un grupo alquilendioxi que, junto con el átomo de carbono al que está unido, forma un cetal de 5 o 6 miembros,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



5

en la cual

M es oxígeno,

E es un ion metálico equivalente o un ion amonio,

R¹ es alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

10

R² es alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

B. al menos un ingrediente activo se selecciona preferiblemente del grupo de insecticidas que comprende agonistas de nAChR, flonicamid y 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3-fluoro-n-propil)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3,3-dicloroprop-2-en-1-il)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, (E/Z)-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluorovinil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 3-bromo-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, 3-cloro-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, y 4-[metil[(6-cloropiridin-3-il)metil](amino)]furan-2(5H)-ona.

15

20

c. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),

d. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



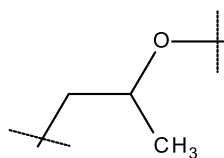
25

(III-a)

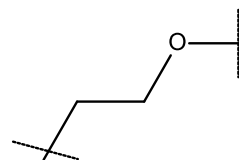
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

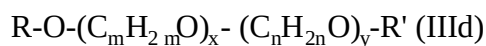


Fórmula III-b



Fórmula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

e. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilatos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona, lignosulfonatos y sales de los mismos, alquilarilsulfonatos sulfatados y

las sales de los mismos, fosfatos etoxilados de di-/triestirilfenol y sales de los mismos, y fosfatos etoxilados de alcohol.

5 f. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende silicatos naturales modificados, minerales de silicato, silicatos sintéticos y sílices pirógenas, atapulgitas y cargas a base de polímeros sintéticos.

g. al menos un solvente seleccionado de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-5

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

10 M = H;

O g) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-5

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal

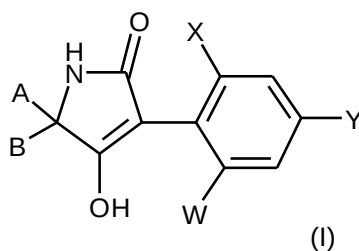
15 M = alquilo C₁-C₂;

con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

h. adyuvantes adicionales.

20 En otra modalidad preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

a. el compuesto de la fórmula (I) seleccionado a partir de los siguientes compuestos:



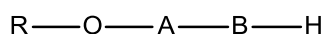
-31-

W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$	

b. al menos un ingrediente activo se selecciona preferiblemente del grupo de insecticidas que comprende imidacloprid, tiacloprid, clotianidina, tiametoxam, acetamiprid, sulfoxaflor, nitenpiram y flupiradifurona, flonicamid y 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3-fluoro-n-propil)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3,3-dicloroprop-2-en-1-il)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, (E/Z)-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluorovinil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 3-bromo-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, 3-cloro-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, y 4-[metil[(6-cloropiridin-3-il)metil](amino)]furan-2(5H)-ona.

c. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),

5 d. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-poli(etilenglicol) de la fórmula general (III-a)

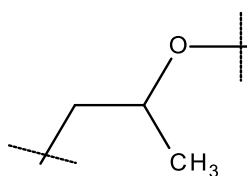


(III-a)

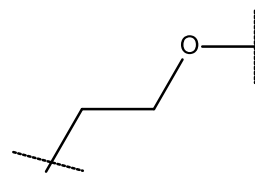
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

10 A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

15 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

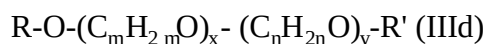


Fórmula III-b



Fórmula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-poli(etilenglicol) de la fórmula general (IIIId)



20

en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

25

n es 2 o 3;

-33-

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

5 e. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende tipos de policarboxilato, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona y lignosulfonatos y sus sales,

10 f. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende silicatos naturales modificados, minerales de silicato, silicatos sintéticos y sílices pirógenas, atapulgitas y cargas a base de polímeros sintéticos.

g. al menos un solvente seleccionado de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

15 y = 1-3

A,B = H, o metilo, independientes entre sí, y

M = metilo;

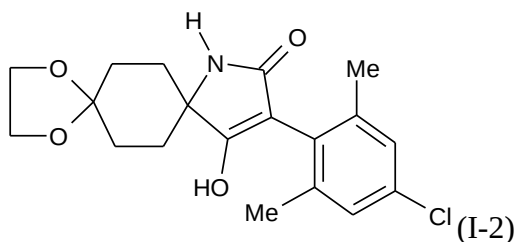
con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según
20 g).

h. adyuvantes adicionales.

En una modalidad aún más preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

25 a. compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:

-34-



b. flupiradifurona,

c. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),

5 d. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

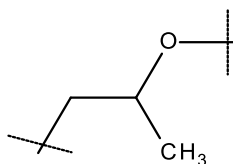


(III-a)

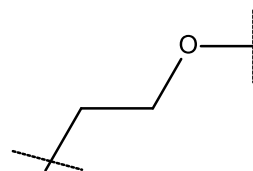
10 donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

15 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

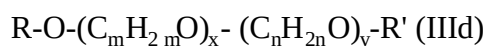


Fórmula III-b



Fórmula III-c

20 y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIId)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

5 m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

e. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilato,

f. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices de pirólisis y atapulgitas.

g. al menos un solvente seleccionado de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-3

A,B = H, o metilo, independientes entre sí, y

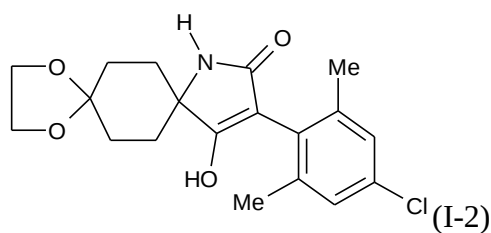
M = metilo; con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

h. adyuvantes adicionales.

En una modalidad más preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

a. compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:

-36-



b. flupiradifurona,

c. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),

- 5 d. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-poli(etilenglicol) de la fórmula general (III-a)

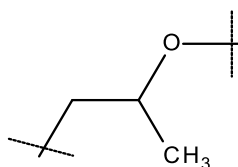


(III-a)

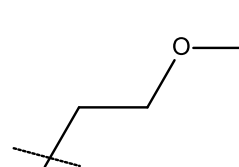
10 donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

15 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

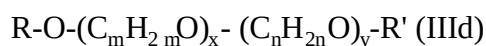


Fórmula III-b



Fórmula III-c

20 y compuestos de alquilpolipropilenglicol-poli(etilenglicol) de la fórmula general (III-d)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

5 m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

10

e. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilato,

f. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices de pirólisis y atapulgitas.

g. al menos un solvente o mezcla de solventes seleccionados del grupo que comprende éter

15

monometílico de dipropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y dipropilenglicol

h. adyuvantes adicionales.

El compuesto I-2 se usa preferiblemente en la forma de su estructura polimorfa más estable termodinámicamente.

20 Los porcentajes, a menos que se indique lo contrario, deben considerarse como porcentajes en peso, donde el porcentaje en peso de las composiciones suman 100.

Las proporciones de los componentes individuales que siguen se basan cada una en el peso total de la composición, donde la proporción de hasta 1 litro de la composición total está formada por el componente h) (solvente). La proporción del componente h) es, por lo tanto, preferiblemente de 1 a 80 % en peso, más preferiblemente de 20 a 60 % en peso.

25

La proporción del ingrediente activo sólido (componente a) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0,5-30% en peso,

más preferiblemente 1-20% en peso, y

más preferiblemente 1-15% en peso.

La proporción del ingrediente activo disuelto (componente b) en las composiciones según la invención es

5 preferiblemente 1-20% en peso,

más preferiblemente 1-16% en peso, y

más preferiblemente 1-12% en peso.

La proporción de la sal de amonio (componente c) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 1-40% en peso,

10 más preferiblemente 5-35% en peso, y

más preferiblemente 15-30% en peso.

La proporción del dispersante (componente d) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0,5-40% en peso,

más preferiblemente 2,5-35% en peso, y

15 más preferiblemente 5-30% en peso.

La proporción del tensioactivo (componente e) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0-10% en peso,

más preferiblemente 0,3-8% en peso, y

más preferiblemente 0,5-2,5% en peso.

20 La proporción de la carga (componente f) en las composiciones es

preferiblemente 0,1-10% en peso,

más preferiblemente 0,5-10% en peso, y

más preferiblemente 2-10% en peso.

La proporción de los otros adyuvantes (componente h) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 1-20% en peso,

5 más preferiblemente 2,5-17,5% en peso, y

más preferiblemente 5-15% en peso.

Una modalidad preferida de la invención son las composiciones que comprenden los componentes

a) 1-30% en peso

10 b) 1-20% en peso

c) 1-40% en peso

d) 1-40% en peso

e) 0-10% en peso

f) 0,1-15% en peso

15 h) 1-20% en peso

g) a un litro.

Otra modalidad preferida de la invención son las composiciones que comprenden componentes

a) 2-20% en peso

20 b) 1-60% en peso

c) 5-35% en peso

d) 5-35% en peso

e) 0,3-8% en peso

f) 0,5-12,5% en peso

25 h) 2,5-17,5% en peso

g) a un litro.

Otra modalidad aún más preferida de la invención son las composiciones que comprenden componentes

30 a) 2-15% en peso

- b) 1-12% en peso
 c) 15-30% en peso
 d) 10-30% en peso
 e) 0,5-2,5% en peso
 5 f) 1-10% en peso
 h) 5-15% en peso
 g) a un litro.

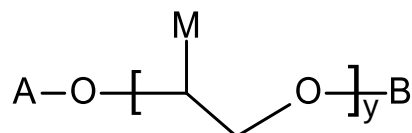
La presente invención se refiere además a combinaciones de adyuvantes para formulaciones de
 10 ingredientes activos insecticidas que tienen al menos un ingrediente activo disuelto y un
 ingrediente activo en forma sólida para mejorar la penetración de ambos ingredientes activos, que
 comprende

- c. al menos una sal de amonio, y
 d. al menos un dispersante de la clase de los etoxilatos propoxilados de alquilo.

15

En una modalidad preferida, la combinación de adyuvantes comprende además

- g. un solvente seleccionado de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula
 4, en donde



20

fórmula 4

$$y = 1-9$$

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

M = H, o alquilo C₁-C₂;

- 25 con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según
 g).

La sal de amonio de la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente del grupo que comprende sales de amonio inorgánicas solubles en agua.

Más preferiblemente, c) se selecciona del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP).

Más preferiblemente, b) es DAHP y AMS.

El componente d) (dispersante) de la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

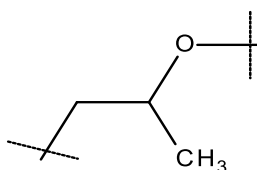


(III-a)

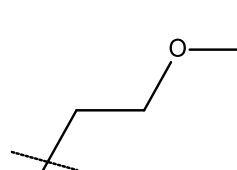
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO-) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO.



Fórmula III-b



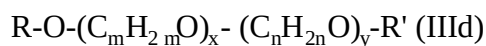
Fórmula III-c

Ejemplos de “compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol” son:

Nombre comercial	Fabricante
Antarox B/848	Solvay
Antarox BL-470	Solvay
Antarox BL-480	Solvay

Atlas G 5000	Croda
Atlas G 5002	Croda
Emulsogen 3510	Clariant
Emulsogen EP 4901	Clariant
etilan NS 500 K	Akzo Nobel
etilan NS 500 LQ	Akzo Nobel
etilan NS 505 K	Akzo Nobel
Lucramul AG 411	Levaco
Synergen 848	Clariant
Termul 5429	Huntsman
Tergitol XD	Dow
Toximul 8320	Stepan
Toximul 8325	Stepan
Ultraric 5000	Oxiteno

y los compuestos de la fórmula general (IIIId)



5

en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

10 n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

15 En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₁ a C₅ lineal un radical metilo, un radical etilo, un radical n-propilo, un radical n-butilo o un radical n-pentilo.

En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₃ o C₄ ramificado un radical isopropilo, un radical isobutilo o un radical terc-butilo.

En una modalidad preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo formado por un radical metilo, un radical n-butilo e hidrógeno.

En una modalidad aún más preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un radical n-butilo e hidrógeno.

Con respecto a la disposición de las unidades de polietileno y polipropileno,

(a) m puede asumir el valor de 2 y n el valor de 3;

(b) o m el valor de 3 y n el valor de 2.

Se da preferencia a la configuración (b) con $m = 3$ y $n = 2$.

Se da una preferencia muy particular a los compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula (IIId) en la que

m es 3,

n es 2,

x es 5 a 80,

y es 5 a 80,

R es n-butilo o hidrógeno y

R' es hidrógeno.

El solvente g) usado con la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

$y = 1-5$

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

M = H;

O g) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

$y = 1-5$

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal

M = alquilo C1-C2;

con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

Aún más preferido, g) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

5 y = 1-3

A,B = H, o metilo, independientes entre sí, y

M = metilo; con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

10 Lo más preferiblemente, g) se selecciona del grupo que comprende éter monometílico de dipropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y dipropilenglicol.

En una modalidad preferida, los solventes g) según la invención pueden presentarse en mezclas.

Las mezclas de cualquiera de g) pueden estar presentes en proporciones que oscilan entre 1:50 y 50:1, preferiblemente en proporciones que oscilan de 1: 25 a 25:1, más preferiblemente en

15 mezclas que van desde 1:10 a 10:1, tales como 1:10, 1:8, 1:6, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, 6:1, 8:1 o 10:1. Todavía otra modalidad preferida comprende mezclas de cualquiera de g) en proporciones que oscilan entre 1:8 y 1:1, o en proporciones que oscilan entre 1:1 y 8:1.

Una modalidad preferida de la invención son combinaciones de adyuvantes que tienen una relación (basada en cada caso en la masa) de c) a d) de 3:1 a 1:3, preferiblemente de 2:1 a 1:2 y

20 más preferiblemente de 1,3 :1 a 1:1,3.

La proporción de la combinación de adyuvantes basada en el peso de la formulación general es preferiblemente

25 c) 1-40% en peso

d) 1-40% en peso,
más preferiblemente

c) 5-35% en peso

d) 5-35% en peso, y
aún más preferiblemente

c) 15-30% en peso

5 d) 10-30% en peso.

La tasa de aplicación de las formulaciones según la invención se puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio. Está guiado por los respectivos ingredientes activos y por el contenido de los mismos en las composiciones. El volumen de aplicación de las formulaciones
10 según la invención en soluciones de pulverización acuosa también puede variar en un rango relativamente amplio, lo que significa que el volumen de pulverización aplicable puede variar de 10 a 500 l/ha.

Con la ayuda de las composiciones según la invención, las mezclas de ingredientes activos insecticidas se pueden aplicar de manera especialmente ventajosa sobre plantas y/o su hábitat.

15 Las composiciones según la invención pueden usarse para tratar todas las plantas y partes de las plantas. Se entiende que las plantas en este contexto incluyen todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como las plantas silvestres o plantas de cultivo deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos convencionales de mejoramiento y optimización o mediante
20 métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos métodos, incluidas las plantas transgénicas y los cultivares de plantas que se pueden proteger o no mediante derechos de obtentor. Se debe entender que partes de las plantas significan todas las partes y órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, tales como brote, hojas, flores y raíces, por ejemplo, hojas, acículas, tallos, flores, cuerpos frutíferos, frutos y semillas, y también tubérculos, raíces y
25 rizomas. Las partes de la planta también incluyen material recolectado y material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, brotes y semillas.

Preferiblemente, las formulaciones según la invención se utilizan mediante aplicación por pulverización contra plagas animales de las siguientes familias de plagas:

Se da preferencia de la familia de los pulgones lanudos (*Pemphigidae*) a: *Eriosoma spp.*,
30 *Pemphigus spp.*, en cultivos tales como, por ejemplo, cítricos, pomáceos, fruta de hueso, hortalizas de hoja, hortalizas de raíz y tubérculo y plantas ornamentales.

Se da preferencia de la familia de los piojos de la uva (*Phylloxeridae*) a: *Phylloxera spp.* en vides, frutos secos, cítricos.

- Se da preferencia de la familia de los piojos de plantas saltarinas (*Psyllidae*) a: *Psylla spp.*, *Paratrioza spp.*, *Tenalaphara spp.*, *Diaphorina spp.*, *Triozia spp.*, en cultivos como, por ejemplo,
- 5 pomáceas, frutas de hueso, cítricos, hortalizas, patatas, en cultivos tropicales.

Se da preferencia de la familia de las escamas blandas (*Coccidae*) a: *Ceroplastes spp.*, *Drosicha spp.*, *Pulvinaria spp.*, *Protopulminaria spp.*, *Saissetia spp.*, *Coccus spp.*, en cultivos perennes como, por ejemplo, cítricos, pomaceas, frutas de hueso, aceitunas, vides, café, té, cultivos tropicales, plantas ornamentales, hortalizas.

- 10 Se da preferencia de la familia de las escamas acorazadas (*Diaspididae*) a: *Quadraspidotus spp.*, *Aonidiella spp.*, *Lepidosaphes spp.*, *Aspidiotus spp.*, *Aspis spp.*, *Diaspis spp.*, *Parlatoria spp.*, *Pseudaulacaspis spp.*, *Unaspis spp.*, *Pinnaspis spp.*, *Selenaspis spp.*, por ejemplo, cítricos, pomaceas, frutas de hueso, almendras, pistachos, nueces, aceitunas, té, plantas ornamentales, vides, cultivos tropicales.

- 15 Se da preferencia de la familia de las escamas (*Ortheziidae*) a: *Orthezia spp.* en cítricos, pomáceos, frutos de hueso.

Se da preferencia de la familia de las cochinillas (*Pseudococcidae*) a: *Pericerga*, *Pseudococcus spp.*, *Planococcus spp.*, *Dysmicoccus spp.*, en cultivos como, por ejemplo, cítricos, frutas de hueso y pomáceas, té, vides, hortalizas, plantas ornamentales y cultivos tropicales.

- 20 Además, se da preferencia de la familia de las moscas blancas (*Aleyrodidae*) a: *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleurodes spp.*, *Dialeurodes spp.*, *Parabemisia myricae* en cultivos como, por ejemplo, hortalizas, melones, patatas, tabaco, frutos rojos, cítricos, plantas ornamentales, algodón, soja y cultivos tropicales.

Además, de la familia de los pulgones (*Aphidae*) se da preferencia a:

- 25 *Myzus spp.* en tabaco, frutas de hueso, frutos rojos, hortalizas de frutas, hortalizas de hoja, hortalizas de raíz y tubérculos, melones, patatas, plantas ornamentales, especias,

Acyrtosiphon onobrychis en hortalizas,

Aphis spp. en tabaco, cítricos, pomáceas, frutas de hueso, melones, fresas, frutos rojos, hortalizas de frutas, hortalizas de hoja, hortalizas de tubérculos, tallo y raíz, plantas ornamentales, patatas, calabazas, especias,

Rhodobium porosum en fresas,

- 5 *Nasonovia ribisnigri* en hortalizas de hoja,

Macrosiphum spp. en plantas ornamentales, patatas, hortalizas de hoja y hortalizas de frutas, fresas,

Phorodon humuli en lúpulo,

Brevicoryne brassicae en hortalizas de hoja,

- 10 *Toxoptera* spp. en cítricos, frutas de hueso, almendras, frutos secos, especias,

Aulacorthum spp. en cítricos, patatas, hortalizas de frutas y hortalizas de hoja,

Anuraphis cardui en hortalizas,

Brachycaudus helycrisii en girasoles,

Acyrtosiphon onobrychis en hortalizas.

- 15 Asimismo, se da preferencia de la familia de los trípidos (*Thripidae*) a: *Anaphothrips* spp., *Baliothrips* spp., *Caliothrips* spp., *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp., *Hercinothrips* spp., *Rhipiphorothrips* spp., *Scirtothrips* spp., *Kakothrips* spp., *Selenothrips* spp. y *Thrips* spp., en cultivos tales como, por ejemplo, frutas, algodón, vides, té, nueces, cultivos tropicales, plantas ornamentales, coníferas, tabaco, especias, hortalizas, frutos rojos, melones, cítricos y patatas.
- 20 Además, las familias de las moscas minadoras (*Agromyzidae*) y moscas del gusano de la raíz (*Anthomyiidae*) prefieren: *Agromyza* spp., *Amauromyza* spp., *Atherigona* spp., *Chlorops* spp., *Liriomyza* spp., *Oscinella* spp., *Pegomyia* spp. en cultivos como, por ejemplo, hortalizas, melones, patatas, frutos secos, plantas ornamentales.

De las familias de hemípteros (*Cicadellidae*) y fulgoromorfos (*Delphacidae*) se da preferencia a:

- 25 *Circulifer* spp., *Dalbus* spp., *Empoasca* spp., *Erythroneura* spp., *Homalodisca* spp., *Iodioscopus* spp., *Laodelphax* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Oncometopia* spp., *Sogatella* spp., en

cultivos como, ejemplo, cítricos, frutas, vides, patatas, hortalizas, plantas ornamentales, coníferas, melones, frutos rojos, té, frutos secos, arroz y cultivos tropicales.

De la familia de las polillas minadoras (*Gracillariidae*) se da preferencia a:

- 5 *Caloptilia* spp., *Gracillaria* spp., *Lithocolletis* spp., *Leucoptera* spp., *Phthorimaea* spp., *Phyllocnistis* spp. en cultivos como pomáceas, frutas de hueso, vides, nueces, cítricos, coníferas, patatas, café.

De la familia de los mosquitos cecidómido (*Cecidomyiidae*) se da preferencia a:

- 10 *Contarinia* spp., *Dasineura* spp., *Diplosis* spp., *Prodiplosis* spp., *Thecodiplosis* spp., *Sitodiplosis* spp., *Haplodiplosis* spp. en cultivos como cítricos, pomáceas, frutas de hueso, hortalizas, patatas, especias, frutos rojos, coníferas, lúpulo.

Asimismo, de la familia de las moscas de la fruta (*Tephritidae*) se da preferencia a:

Anastrepha spp., *Ceratitis* spp., *Dacus* spp., *Rhagoletis* spp. en cultivos como hortalizas, frutos rojos, melones, pomáceas y frutos de hueso, plantas ornamentales, patatas, vides, cultivos tropicales, cítricos, aceitunas.

- 15 Además, se da preferencia a los ácaros de las familias de las arañitas rojas (*Tetranychidae*) y los ácaros de las agallas (*Eriophyidae*):

Tetranychus spp., *Panonychus* spp., *Aculops* spp. en cultivos como hortalizas, patatas, plantas ornamentales, cítricos, vides, coníferas.

- 20 El tratamiento inventivo de las plantas y partes de las plantas con las composiciones según la invención se efectúa directamente o al permitir que las composiciones actúen sobre su entorno, ambiente o espacio de almacenamiento mediante los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo, por empapado, inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintura y, en el caso del material de propagación, en particular en el caso de semillas, también mediante la aplicación de uno o más recubrimientos.

- 25 Preferiblemente, la planta a tratar se selecciona del grupo que consiste en algodón, soja, tabaco, hortalizas, especias, plantas ornamentales, coníferas, plantas cítricas, frutas, cultivos tropicales, nueces y vides.

Preferiblemente, la composición según la invención actúa contra plagas de las familias de los pulgones lanudos, piojos de la uva, piojos de las plantas saltarinas, escamas blandas, escamas acorazadas, escamas, cochinillas, moscas blancas, pulgones, trípidos, hemípteros, fulgoromorfos, moscas minadoras, mosquitos cecidómidos, moscas de la fruta, polillas minadoras, arañas rojas, ácaros de las agallas.

También se ha encontrado que las composiciones según la invención pueden producirse mediante un proceso que tiene las etapas de:

1) mezclar los ingredientes (a) a (h) con posterior homogeneización y trituración de perlas. El equipo relevante para la homogeneización y trituración de perlas se conoce por los expertos en la técnica.

Este proceso también forma parte del objetivo de la invención.

Finalmente, se ha encontrado que las composiciones según la invención son muy adecuadas para la aplicación de los principios agroquímicos activos presentes a las plantas y/o su hábitat. Este proceso también forma parte del objetivo de la invención. Los ejemplos que siguen ilustran el objetivo de la invención sin limitarlo.

Materiales y métodos:

Nombre comercial	CAS No.	Fabricante/Proveedor	Nombre Químico
Geropon T/36	37199-81-8	Solvay	Sal sódica de polímero de anhídrido maleico 2,4,4-trimetilpenteno
SAG 1572	63148-62-9	Momentive	Dimetilsiloxano y silicona
Antarox B/848	9038-95-3	Solvay	Etoxilato de propoxilato de alquilo MW 2600, 48% EO
Aerosil R812S	68909-20-6	Evonik	Sílice amorfa pirógena parcialmente hidrofobizada, superficie BET media 220+-25 m ² /g
Morwet D-425	68425-94-5	Akzo Nobel	Sulfonato de formaldehído de naftaleno condensado, sal de sodio
Hidrogenofosfato de diamonio (DAHP)	7783-28-0	varios	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Dowanol DPM	34590-94-8	Dow	Éter monometílico de dipropilenglicol
Dowanol PM	107-98-2	Dow	1-metoxi-2-propanol
Glicol de propileno	57-55-6	varios	1,2-propilenglicol
Dipropilenglicol	25265-71-8	Dow	Dipropilenglicol

5 **Se aplican las siguientes pruebas y métodos:**

La viscosidad rotacional se mide de acuerdo con CIPAC MT 192. Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren viscosidades de rango medio para permitir el vaciado y la limpieza convenientes de las botellas.

- La reología se midió utilizando un reómetro Bohlin Gemini. La medición de G' (módulo elástico),
- 10 G'' (módulo viscoso) y ángulo de fase se miden a diferentes frecuencias (entre 0,01-5 Hz) a temperatura ambiente utilizando una rutina de barrido de frecuencia con control de tensión o deformación por éter, y las cifras se informaron a 0,5 Hz. Generalmente, las personas familiarizadas con la técnica aceptan que los ángulos de fase pequeños y las cifras grandes para G' (>G'') indican una alta probabilidad de formulaciones estables, mientras que los ángulos de
- 15 fase grandes y las cifras pequeñas para G' (<G'') indican una alta probabilidad para formulaciones menos estables.

El tamaño de partícula se determina por difracción láser según CIPAC MT 187 Malvern Mastersizer, medio: propilenglicol) o usando un microscopio óptico (40 aumentos). Se espera que las formulaciones estables y convenientes contengan partículas pequeñas para garantizar

tanto una buena estabilidad de almacenamiento en concentrado como una buena estabilidad de suspensión en dilución acuosa.

La estabilidad de la suspensión se evalúa siguiendo un método simplificado según CIPAC MT 180 y se mide en una dilución acuosa al 2 % en agua CIPAC D y se determina después de 1 hora de reposo. Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren poca o ninguna formación de sedimentos en el fondo del recipiente de prueba para asegurar una aplicación homogénea de la solución de rociado.

Las pruebas de almacenamiento se realizan durante un número determinado de semanas (w) a diferentes temperaturas, como 0 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 54 °C o ciclos de congelación y descongelación (o ciclos de temperatura; cambio de temperatura continua de -15°C a +30°C y viceversa en una semana).

La redispersabilidad de las muestras se determina cualitativamente agitando las muestras con la evaluación posterior de la base del recipiente de muestras.

La evaluación de las características de la formulación se realiza de manera análoga a la norma DIN 10964 “Análisis sensorial - Prueba descriptiva simple”. Para este fin, las muestras a examinar se examinan visualmente y, si es necesario, por medio de agitación e inclinación, para determinar la forma, el estado de la materia y el color y otras peculiaridades (especialmente, por ejemplo, grumos, apelmazamiento, formación de sedimentos, espesamiento posterior, marmoleado del sedimento, etc.).

La separación de fases directamente después del almacenamiento se notifica como fracción de sedimento y se calcula a partir del cociente $H1$ [nivel de la capa de interfaz entre la fase de sedimento y el sobrenadante] dividido por $H0$ [altura total de llenado de la muestra] o, como en el presente caso, como fracción de sobrenadante:

$$\text{Fracción de sedimento} = (H1/H0) * 100 [\%] \text{ o}$$

$$\text{Fracción de sobrenadante} = 100 - \text{contenido de sedimento} [\%]$$

Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren poca o ninguna separación de fases durante el almacenamiento a temperaturas elevadas durante un período de tiempo prolongado y se vuelvan a homogeneizar fácilmente. La marcada separación de fases después de un corto tiempo de almacenamiento indica una estabilidad de almacenamiento limitada y una tendencia significativa a la formación de sedimentos que se dispersan con dificultad, si es que se dispersan, durante el almacenamiento.

Ejemplo I

Todos los componentes de la formulación según los experimentos descritos en la Tabla I se combinan en un recipiente adecuado y se homogeneizan mientras se agita. Posteriormente, se realiza la trituration de perlas (por ejemplo, Dispermat SL50, 80 % de perlas de 2 mm, 4000 rpm, trituration con circulación) hasta alcanzar un tamaño de partícula de 10-15 μ (determinación por microscopía). La formulación resultante se analiza por medio de, p. ej., estabilidad de la suspensión y viscosidad rotacional. Posteriormente, se realiza una prueba de almacenamiento a temperatura elevada y luego una evaluación cuantitativa de la separación de fases después del almacenamiento.

10 **Tabla 1** (cifras en gramos por L)

Ejemplo #	I-1*	I-2*	I-3*	I-4
Compuesto I-2	12	12	12	12
flupiradifurona	75	75	75	75
DAHP	250	250	250	250
Aerosil R812S	30	30	30	30
SAG 1572	0,5	0,5	0,5	0,5
Geropon T/36	10	10	10	10
Morwet D-425	10	10	10	10
Antarox B/848	200	200	200	200
Dowanol DPM	a vol. (~532,5)			
Dowanol PM		a vol. (~512,5)		
Glicol de propileno				a vol. (~572,5)
Dipropilenglicol			a vol. (~562,5)	
apariciencia de partículas (microscopía)	~5-10 μ m	~5-10 μ m	~10-15 μ	>15 μ
viscosidad rotacional @ 7,5 1/s [mPa*s]	333,0	290,0	1520,0	1726,0
estabilidad de la suspensión en DoM: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0	0,0	n.t.

Sobrenadante después de 2w20°C [%]	0,0	5,0	0,0	n.t.
estabilidad de la suspensión 2w20°C: sedimento después de 1h [ml]	< 0,10	< 0,10	< 0,10	n.t.
Sobrenadante después de 2s a 54°C [%]	6,0	6,0	0,0	n.t.
estabilidad de la suspensión 2s 54°C: sedimento después de 1h [ml]	< 0,10	< 0,10	< 0,10	n.t.
Sobrenadante después de 2 semanas a 40°C [%]	2,0	5,0	0,0	n.t.
Sobrenadante después de 2 semanas de ciclos de temperatura [%]	0,0	0,0	0,0	n.t.

* ejemplos según la invención. DAHP = hidrogenofosfato de diamonio; DOM = Día de Fabricación

Discusión: Como se muestra en la Tabla I, las formulaciones preparadas según los ejemplos I-1 a I-3 muestran tamaños de partícula adecuados y una excelente estabilidad de la suspensión junto con una viscosidad de baja a media y una separación de fases muy baja después del almacenamiento durante 2 semanas en diferentes condiciones. La formulación preparada de acuerdo con el ejemplo I-4 presenta una alta viscosidad combinada con partículas gruesas y, por lo tanto, no está de acuerdo con la invención. En este caso, no se buscó la preparación de una muestra con un tamaño de partícula más pequeño debido a la acumulación de alta viscosidad ya después de la tritución durante algunos minutos, después de lo cual se detuvo el proceso de tritución.

Ejemplo II

- Todos los componentes de la formulación según los experimentos descritos en la Tabla II se combinan en un recipiente adecuado y se homogeneizan mientras se agita. Posteriormente, se realiza la tritución de perlas (por ejemplo, Dispermat SL50, 80 % de perlas de 2 mm, 4000 rpm, tritución con circulación) hasta alcanzar un tamaño de partícula de 10-15 μ (determinación por microscopía). La formulación resultante se analiza por medio de, p. ej., estabilidad de la suspensión, viscosidad rotacional y reología (determinación del ángulo de fase, G' y G''). Posteriormente, se realiza una prueba de almacenamiento a temperatura elevada y luego se realiza una evaluación cuantitativa de la separación de fases después del almacenamiento.

Tabla II (cifras en gramos por L)

Ejemplo #	II-1*	II-2	II-3*	II-4*	II-5*	II-6	II-7	II-8*	II-9*
Compuesto I-2	12	12	12	12	12	12	12	12	12
flupiradifurona	75	75	75	75	75	75	75	75	75
DAHP	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Aerosil R812S	40	40	40	40	35	30	35	35	40
SAG 1572	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Geropon T/36	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Morwet D-425	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Antarox B/848	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Propilenglicol	80,5	170			80	279,5	259,5		
Dipropilenglicol								a vol. (~352,5)	262,5
Dowanol DPM	a vol.	a vol. (~372,5)	a vol. (~312,5)						

	(~45 2)								
Dowanol PM			200	a vol. (~502, 5)	a vol. (~439, 5)	a vol. (~28 3)	a vol. (~26 0)	175	a vol. (~26 0)

* ejemplo inventivo; DAHP = hidrogenofosfato de diamonio

Discusión:

Ejemplo #	II-1*	II-2	II-3*	II-4*	II-5*	II-6	II-7	II-8*	II-9*
viscosidad rotacional @ 7,5 1/s [mPa*s]	709	1191	596	663	634	827	1508	632	1096
Ángulo de fase [°]	19,9	19,7	20,6	17,8	22,9	19,1	19,6	31,8	19,9
Módulo elástico G' [Pa]	73,9	125,2	47,68	69,8	59,84	207,7	371,5	21,76	104
Módulo Viscoso G'' [Pa]	26,8	44,8	17,9	22,4	25,27	72,08	132,2	13,5	37,5
estabilidad de la suspensión en DoM: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,5	0,0			0,0	0,0	0,0	0,0
sobrenadante después de 4s a 20°C [%]	3,0			0	0	0,0		0,0	
sobrenadante después de 4s a 40°C [%]	5,0			3	2	14,0		2,0	
sobrenadante después de 8 semanas de ciclos de temperatura [%]				2,0	0,0				

sobrenadante después de 8s a 40°C [%]				12,0	5,0				
sobrenadante después de 16s a 20°C [%]		0,0	4,0		1,0		3,0		6,0
sobrenadante después de 16s a 40°C [%]		10,0	2,0		9,0		5,0		5,0

* ejemplo inventivo; DoM = Día de Fabricación

Todas las formulaciones según la invención exhiben viscosidades por debajo o aproximadamente de 1000 mPa*s @ 7,5 1/s que pueden considerarse de utilidad práctica (Tabla 1, ejemplos II-1; II-3 a II-5; II-8; II-9). Todos los ejemplos exhiben pequeños ángulos de fase en o aproximadamente de 30° lo que se atribuye a una buena estabilidad de almacenamiento. Sin embargo, todos los ejemplos según la invención exhiben un Módulo elástico G' de aproximadamente o por debajo de 100 Pa y un Módulo viscoso G'' correspondiente que está significativamente por debajo de G'. Con respecto a la separación de fases, todas las formulaciones de acuerdo con la invención muestran niveles bajos o nulos de sobrenadante después de 4, 8 o 16 semanas de almacenamiento a 20 °C/temperatura ambiente, 40 °C o ciclado de temp. Así, tras el almacenamiento a 40 °C durante 8 o 16 semanas, respectivamente, se observó un máximo de separación de fases entre 0-10%. Las formulaciones que contienen grandes cantidades de propilenglicol exhiben viscosidades más altas y/o un nivel más alto de sobrenadante de hasta el 14% (Tabla I, ejemplos II-2; II-6; II-7) y, por lo tanto, no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo III

Con el propósito de probar diferentes niveles de fluidos portadores g), adyuvantes h) y carga insoluble en agua f) todos los constituyentes de la formulación de acuerdo con los experimentos descritos en la Tabla III se combinan en un recipiente adecuado y se homogeneizan mientras se agitan. Posteriormente, se realiza la trituration de perlas (por ejemplo, Dispermat SL50, 80 % de perlas de 2 mm, 4000 rpm, trituration con circulación) hasta alcanzar un tamaño de partícula de 10-15 µ (determinación por microscopía). La formulación resultante se analiza por medio de la

estabilidad de la suspensión, la viscosidad rotacional y la reología. Posteriormente, se realiza una prueba de almacenamiento a temperatura elevada y luego se realiza una evaluación cuantitativa de la estabilidad de la suspensión después del almacenamiento.

5 Tabla 3 (cifras en gramos por L)

Ejemplo No.	III-1*	III-2*	III-3	III-4	III-5
Compuesto I-2	12	12	12	12	12
flupiradifurona	75	75	75	75	75
DAHP	250	250	250	250	250
SAG1572	0,5	1	0,5	0,5	0,5
Gerocon T36	10	10	10	10	10
Morwet D-425	10	10	10	10	10
Antarox B/848	200	200	200	200	200
Propilenglicol	80	120	160	200	240
Aerosil R812S	40	40	40	40	40
Dowanol DPM	a volumen (~432,5)	a volumen (422,5)	a volumen (~362,5)	a volumen (~322,5)	a volumen (~292,5)
d(máx) después de la preparación [μm]	12,0	10,0	12,0	12,0	12,0
viscosidad rotacional [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] @ 7,5 1/s	1017	992,0	1325	1518	2234
Ángulo de fase [$^{\circ}$]	18	n.t	20,5	17,9	15,5
Módulo elástico G' [Pa]	108,9	n.t	98,5	158	288
Módulo Viscoso G'' [Pa]	35,4	n.t	36,8	51,6	79,9
estabilidad de la suspensión en DoM: sedimento después de 1h [ml]	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0
estabilidad de la suspensión después de 1s a 54°C: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0 [#]	8,0	10,0	10,0
estabilidad de la suspensión 1s a 20°C: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0 [#]	8,0	0,0	0,0

* ejemplo inventivo; DAHP = hidrogenofosfato de diamonio; #determinado después de 2 semanas

Discusión: Las formulaciones preparadas según los ejemplos III-1 y III-2 muestran una viscosidad media y una buena estabilidad de suspensión incluso después del almacenamiento; además, el ejemplo III-1 muestra un ángulo de fase pequeño, un módulo elástico G' de aproximadamente o por debajo de 100 Pa junto con un módulo viscoso correspondiente G'' que está significativamente por debajo de G' . Así, III-1 y III-2 son ejemplos según la invención. Las formulaciones preparadas de acuerdo con el ejemplo III-3 tienen una viscosidad ligeramente superior y muestran una G' similar en comparación con III-1, lo que puede atribuirse a la mayor cantidad de propilenglicol en esta receta. Las formulaciones preparadas de acuerdo con el ejemplo III-4 y III-5 exhiben un Módulo G' elástico y de viscosidad creciente y alta que nuevamente puede atribuirse a la mayor cantidad de propilenglicol en esta receta.

15 **Ejemplo IV**

Con el fin de probar diferentes combinaciones de al menos un ingrediente activo sólido a temperatura ambiente a) con al menos un ingrediente activo b) manteniendo la receta de la formulación sin cambios, se seleccionaron los ingredientes activos adecuados como se especifica en la Tabla IV, se combinaron y homogeneizaron mientras se agitaba. Posteriormente, se lleva a cabo la trituration de perlas (Dispermat SL50, 80% de perlas de 2 mm, 4000 rpm, trituration con circulación durante 40 min) y la formulación resultante se analiza mediante, p. ej., evaluación de la estabilidad de la suspensión, la viscosidad rotacional y el tamaño de las partículas. Posteriormente, se realiza una prueba de almacenamiento a temperatura elevada y, además, se evalúan las muestras, incluida la determinación de la separación de fases después del almacenamiento.

Tabla IV (cifras en gramos por L)

Ejemplo #	IV-1*	IV-2*	IV-3*	IV-4*	IV-5*	IV-6*	IV-7*	IV-8*
Flupiradifurona	75	75	75	75	75		75	
Acetamidiprid						50		
Flonicamid								50
Compuesto I-2						25	50	25
Tetraniliprol	50							
Ciantraniliprol		50						

Etiprol			50					
Espirotetramato				50				
Tiacloprid					50			
DAHP	250	250	250	250	250	250	250	250
Aerosil R812S	40	40	40	40	40	40	40	30
SAG 1572	1	1	1	1	1	1	1	1
Geropon T/36	10	10	10	10	10	10	10	10
Morwet D-425	10	10	10	10	10	10	10	10
Antarox B/848	200	200	200	200	200	200	200	200
Glicol de propileno	120	120	120	120	120	120	120	80
Dowanol DPM	a vol. (~384)	a vol. (~384)	a vol. (~384)	a vol. (~384)	a vol. (~384)	a vol. (~434)	a vol. (~384)	a vol. (~484)
viscosidad rotacional @ 7,5 1/s [mPa*s]	1440,0	1205,0	1170,0	945,0	848,0	686,0	1176,0	356,0
d90 [µm] a DoM	5,58	5,39	5,97	5,38	3,91	3,48	6,02	5,63
d90 [µm] después del almacenamiento de 2 semanas a 54°C	5,63	5,5	6,03	8,53	3,93	3,52	6,29	n/a
d90 [µm] después del almacenamiento de 2 semanas a 20°C	5,74	5,5	6,08	5,52	3,99	3,64	6,27	n/a
Sobrenadante después de 2 semanas a 54°C [%]	1,0	2,0	1,0	1,0	0,0	1,0	2,0	5,0
Sobrenadante después de 2 semanas a 20°C [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
Sobrenadante después de 2s de ciclos de temperatura [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	n/a
estabilidad de la suspensión en DoM: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

estabilidad de la suspensión 2 semanas a 54 °C: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
estabilidad de la suspensión 2 semanas a 20 °C: sedimento después de 1h [ml]	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

* ejemplo inventivo; DAHP = hidrogenofosfato de diamonio; DoM = Día de Fabricación

Discusión: Los ejemplos IV-1 a IV-7 exhiben una viscosidad rotacional entre 850 y 1500 mPa*s a 7,5 l/s combinado con un tamaño de partícula d90 de entre 3 a 6 µm (resultado Malvern) y
5 excelentes estabildades de suspensión después de 1 h. Después de un almacenamiento de 2
semanas, apenas se detectó separación de fases y solo son visibles cambios marginales en el
tamaño de las partículas (la excepción es el ejemplo IV-4, donde se observa cierto crecimiento
de cristales después del almacenamiento a 54 °C), lo que indica formulaciones estables que están
de acuerdo con la invención. Además, las estabildades de suspensión después del
10 almacenamiento son continuamente buenas e incluso excelentes en algunos casos.

Ejemplo V

Penetración de la cutícula por flupiradifurona y compuesto I-2

Procedimiento experimental:

15 Esta prueba mide la penetración de los ingredientes activos a través de cutículas aisladas
enzimáticamente de hojas de manzano.

Se utilizan hojas que han sido cortadas de manzanos en estado desarrollado y aisladas por el
método descrito en Schönherr y Riederer (Schönherr, J., Riederer, M. (1986)). Solo se utilizan
más las cutículas de los lados superiores de las hojas que están libres de estomas y pelo.

20 Para los estudios de transporte de membranas, las membranas cuticulares así obtenidas se colocan
en celdas de difusión de acero inoxidable (= cámaras de transporte). Para ello, las cutículas se
colocan con unas pinzas en el centro de los bordes untados con grasa de silicona de las células de
difusión y se sellan con un anillo igualmente engrasado. La disposición se elige de modo que el
exterior morfológico de las cutículas esté dirigido hacia el exterior, es decir, hacia el aire, mientras
25 que el interior original mira hacia el interior de la célula de difusión. Las células de difusión se
llenan con agua o con una mezcla de agua y solvente y se amortiguan al pH fisiológicamente

relevante de 5,5. Se supone que el medio de las celdas de difusión simula el apoplasto, es decir, el medio de absorción natural dentro de la hoja. Este método es de buena idoneidad para estudios sistémicos y mecánicos con el objetivo de comprender el efecto de las formulaciones, adyuvantes y solventes sobre la penetración de las composiciones fitosanitarias.

- 5 Para determinar la penetración, se aplican al exterior de una cutícula 5 µl en cada caso de un licor de pulverización que contiene los ingredientes activos flupiradifurona e I-1 en formulaciones especificadas (véase la Tabla V) a continuación. La concentración de ingrediente activo corresponde a la tasa de aplicación de campo habitual en la práctica. Para la preparación del licor de pulverización, los ingredientes correspondientes en las cantidades indicadas se introducen en
- 10 agua del grifo y se homogeneizan mediante mezcla.

Después de aplicar los licores de pulverización, se deja evaporar el agua en cada caso, luego se invierten las cámaras y se colocan en tanques termostatzados, en los que se sopla aire a una temperatura y humedad del aire definidas en el exterior de las cutículas en cada caso. La penetración que se establece por lo tanto se produce a una humedad relativa del aire del 56% y

15 una temperatura establecida de 25°C. A intervalos regulares, se usa un muestreador automático para tomar muestras y el contenido de ingrediente activo penetrado se mide por medio de HPLC. Los números informados son valores promedio de 5 a 10 mediciones individuales en cada caso.

Tabla V: Resultados de la prueba de penetración

	Cantidad [g/L] presente en la solución de pulverización acuosa						Penetración después de 24h [%]	
#	Compu esto I-2	flupiradi furona	Solvente 1^s	Solvente 2^s	Antaro x B/848	DAHP*	Flupira- difurona	Comp uesto I-2
1	0,1	0,5					5,1	0
2	0,1	0,5				1,6	29,2	11,9
3	0,1	0,5			1,3		73	28,6
4	0,1	0,5			1,3	1,6	82,8	90,1
5	0,1	0,5	1,8 (B)	1,8 (C)	1,3	1,6	87,2	55
6	0,1	0,5	1,8 (B)	1,8 (D)	1,3	1,6	100	70
7	0,1	0,5	2,1 (A)	1,4 (B)	1,3	1,6	100	65
8	0,1	0,5	2,5 (A)	1,2 (C)	1,3	1,6	95	61

* DAHP= Hidrogenofosfato de diamonio, \$:A = Dipropilenglicolmonometiléter,

B = Propilenglicolmonometiléter, C = Propilenglicol, D = Dipropilenglicol

Evaluación de los experimentos:

- 5 Las dos sustancias activas ensayadas, flupiradifurona e I-2, por sí solas apenas muestran penetración en la cutícula, si es que la tienen, incluso cuando se emplean sin aditivos (Tabla V, entrada 1). Las aplicaciones de ingredientes activos en presencia de hidrogenofosfato de diamonio (DAHP) y especialmente Antarox B/848 conducen de forma independiente a una mejora en la penetración de la cutícula para ambos ingredientes activos probados (Tabla V
- 10 entradas 2-3). Tan pronto como se utilizan en combinación Antarox B/848 y DAHP, se encuentra el máximo potencial de penetración, que es la combinación aditiva de los efectos individuales de ambos ingredientes activos en la formulación (Tabla V, entrada 4). En presencia de diferentes combinaciones de solventes (Tabla V, entradas 5-8) junto con una combinación de Antarox B/848 y DAHP se puede observar un efecto muy similar; mientras que la flupiradifurona exhibe un
- 15 mayor comportamiento de penetración, la penetración de I-2 se reduce ligeramente, aunque aún en un nivel muy alto y ciertamente mejor que con Antarox B/848 o DAHP solos.

Reivindicaciones

1. Composición que comprende:

a) al menos un ingrediente activo sólido a temperatura ambiente,

b) al menos un ingrediente activo soluble en un solvente orgánico distinto de a),

5 c) al menos una sal de amonio,

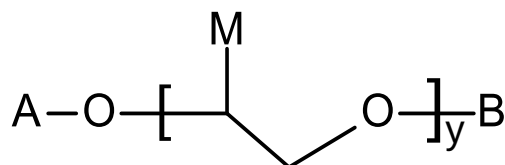
d) al menos un dispersante de la clase de los etoxilatos de propoxilato de alquilo,

e) opcionalmente uno o más tensioactivos,

f) al menos una carga insoluble en agua,

g) al menos un solvente seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 4, en

10 donde



fórmula 4

y = 1-9

A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

15 M = H, o alquilo C₁-C₂; con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

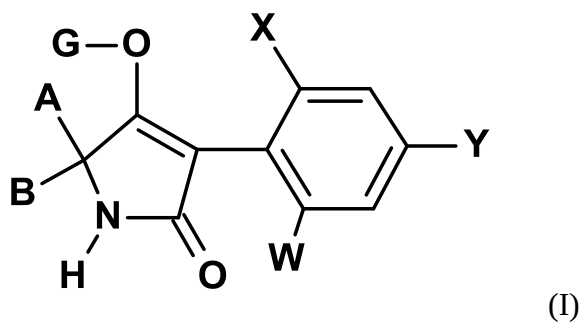
y

h) otros adyuvantes,

donde el ingrediente activo a) es insoluble o sólo escasamente soluble en el solvente elegido

20 g).

2. La composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente e) es obligatorio.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque a) se selecciona del grupo de ingredientes insecticidas activos que tienen una solubilidad en el solvente elegido g) de no más de 5 g/l, más preferiblemente no más de 4 g/l, aún más preferiblemente no más de 2,5 g/l y de manera especialmente preferible no más de 1 g/l.
4. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) se selecciona del grupo que comprende los insecticidas de diamida, espinosinas (IRAC Grupo 5), mectinas (IRAC Grupo 6), etiprol, triflumurón, deltametrina, tiacloprid y ácido tetrónico o derivados del ácido tetrámico (IRAC Grupo 23, incluidos los compuestos de las fórmulas I y II especificados a continuación.
5. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) se selecciona del grupo de los derivados del ácido tetrónico o del ácido tetrámico (IRAC Grupo 23), incluidos los compuestos de las fórmulas I y II especificados a continuación.
6. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) es un derivado del ácido tetrámico de la fórmula (I)



en la cual

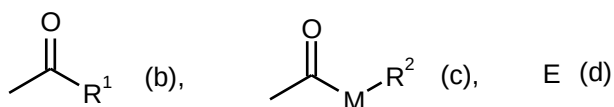
W y Y son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cloro, bromo, yodo o flúor,

X es alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, cloro, bromo o yodo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C₃-C₆ sustituido con un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂ que forma un cetral de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido,

-65-

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



en la cual

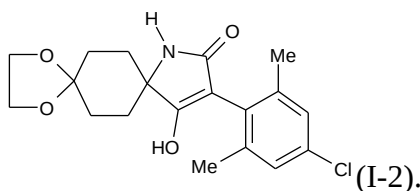
E es un ion metálico o un ion amonio,

5 M es oxígeno o azufre,

R1 es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada,

R2 es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada.

7. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente a) es un compuesto de la fórmula (I-2)



10

8. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque b) se selecciona del grupo de insecticidas que comprende agonistas de nAChR, flonicamid y 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3-fluoro-n-propil)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](3,3-dicloroprop-2-en-1-il)amino]furan-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, (E/Z)-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2-fluorovinil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona, 3-bromo-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, 3-cloro-4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona, y 4-[metil[(6-cloropiridin-3-il)metil](amino)]furan-2(5H)-ona.

15

20

9. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque b) se selecciona del grupo que consta de imidacloprid, clotianidina, flupiradifurona, flonicamida y acetamiprid.

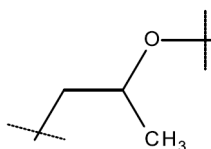
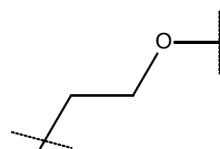
10. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque b) es flupiradifurona.
11. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque c) se selecciona del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP).
12. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque d) se selecciona del grupo que comprende el compuesto alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

**(III-a)**

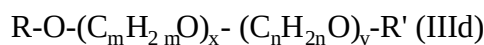
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

**Formula III-b****Formula III-c**

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



en la cual

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

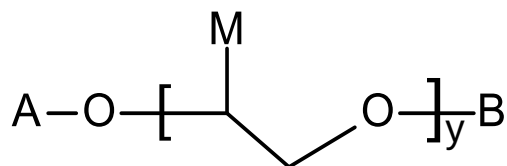
donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

13. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque e) es un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos policarboxilatos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter ditolílico, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona, y lignosulfonatos y sales de los mismos.

14. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque f) se selecciona del grupo que comprende silicatos naturales modificados, silicatos minerales, silicatos sintéticos y sílices pirógenos, atapulgitas y cargas a base de polímeros sintéticos.

15. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque g) se selecciona de un solvente representado por la fórmula 4, en donde

-68-



fórmula 4

y = 1-3

5 A,B = H, o alquilo C₁-C₄ lineal, independientes entre sí, y

M = H, o alquilo C₁-C₂; con la excepción del 1,2-propilenglicol que está explícitamente excluido de la definición según g).

10 16. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los componentes están presentes como sigue:

- a) 1-30% en peso
- b) 1-20% en peso
- c) 1-40% en peso
- 15 d) 1-40% en peso
- e) 0-10% en peso
- f) 0,1-15% en peso
- h) 1-20% en peso
- g) a un litro.

20

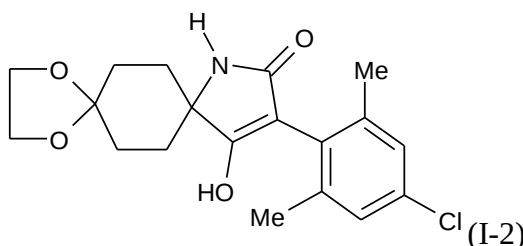
17. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los componentes están presentes como sigue:

- a) 2-15% en peso
- b) 1-12% en peso
- 25 c) 15-30% en peso

- d) 10-30% en peso
- e) 0,5-2,5% en peso
- f) 1-10% en peso
- h) 2,5-17,5% en peso
- g) a un litro.

5

18. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- a) compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:



10

- b) flupiradifuron,
- c) al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
- d) al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

15



(III-a)

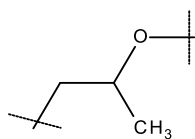
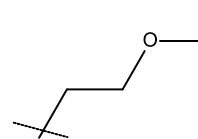
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

20

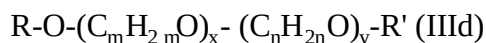
A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

25

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

**Fórmula III-b****Fórmula III-c**

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



- 5 en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:
 R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;
 m es 2 o 3;
 n es 2 o 3;
 10 x es 5 a 150; y
 y es 5 a 150,
 donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,
 e) al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de
 15 policarboxilato,
 f) al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices pirogénicas y atapulgitas,
 g) se selecciona del grupo que comprende éter monometílico de dipropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y dipropilenglicol, y
 20 h) adyuvantes adicionales.

19. El uso de una composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 18 para combatir insectos.

Formulación de mezclas insecticidas que comprenden solventes de glicol éter

Resumen

La invención se refiere a formulaciones de ingredientes activos insecticidas que comprenden al menos un ingrediente activo disuelto y un ingrediente activo en forma sólida que tiene una buena estabilidad de almacenamiento a altas y bajas temperaturas y una alta penetración de ingrediente activo, también se refiere a un proceso de producción del mismo y al uso del mismo para la aplicación de los ingredientes activos presentes.

FIGURA 1:

Fig. 1: Patrón de difracción de rayos X de I-2 (Mod. A)

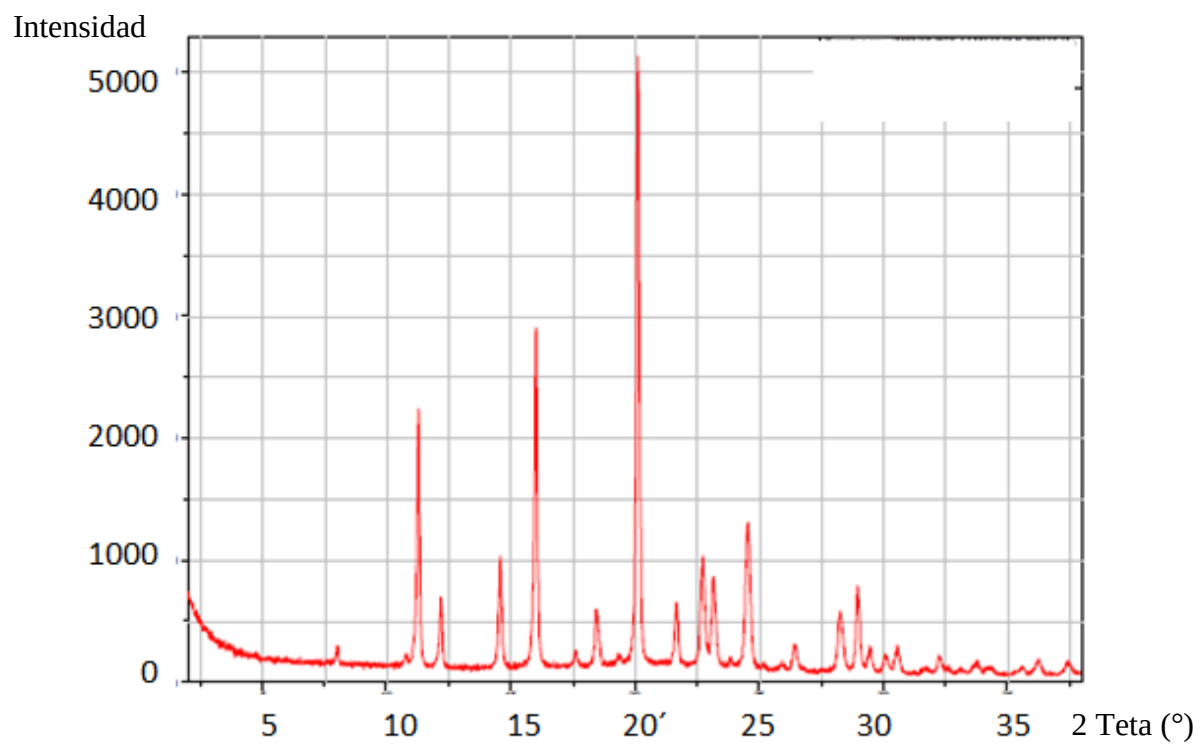


FIGURA 2 :

FIG. 2: Espectro IR

