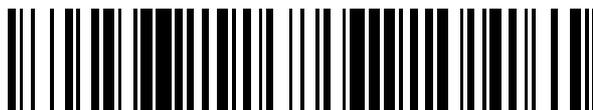


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 348**

51 Int. Cl.:

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 47/40 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

A01N 37/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2005 E 05850298 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1830651**

54 Título: **Insecticidas basados en neonicotinoides y estrobilurinas seleccionadas**

30 Prioridad:

24.12.2004 DE 102004062513

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

23.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**KROHN, PETER-WILHELM;
BECKER, ROLF, CHRISTIAN y
HUNGENBERG, HEIKE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 470 348 T3

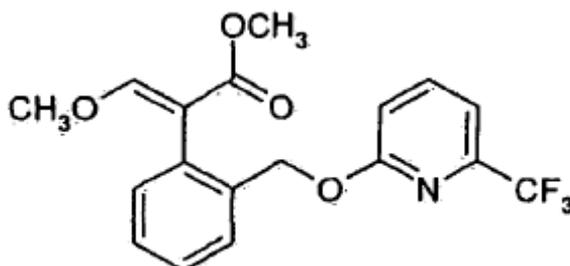
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Insecticidas basados en neonicotinoides y estrobilurinas seleccionadas

5 La presente invención se refiere a nuevas combinaciones de principios activos que contienen como principios activos un principio activo de la serie de los neonicotinoides por un lado y al menos un principio activo seleccionado del grupo de fungicidas de la estrobilurina por otro lado, y poseen propiedades insecticidas sorprendentemente buenas.

Es ya conocido que el fungicida de estrobilurina picoxistrobina de fórmula



10 puede utilizarse como fungicida para combatir enfermedades por hongos de las plantas. La picoxistrobina se describe, por ejemplo, en el documento EP 0.278.595 A2 o en "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por British Crop Protection Council.

Las estrobilurinas citadas bloquean el transporte de electrones de la cadena respiratoria en las células de hongos e impiden por tanto la producción de ATP.

15 Es además conocido que los neonicotinoides como, por ejemplo, imidacloprid, tiacloprid, clotianidina, tiametoxam, acetamiprid y dinotefurano son adecuados para combatir plagas animales, particularmente insectos.

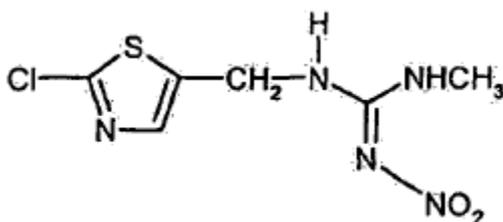
La actividad de estos compuestos es buena, pero a bajas cantidades de aplicación o contra plagas individuales, en muchos casos no satisfacen las elevadas exigencias requeridas por los insecticidas.

20 Se ha encontrado ahora que las mezclas que comprenden al menos un compuesto de la serie de los neonicotinoides citados a continuación y picoxistrobina son sinérgicamente eficaces y son especialmente adecuadas para combatir insectos, siendo el efecto respectivo de estas combinaciones más fuerte que el efecto de los principios activos individuales. Mediante la aplicación de estas mezclas según la invención, pueden usarse cantidades de principio activo claramente menores, es decir, el efecto de la mezcla es mayor que el efecto de los componentes individuales.

25 Se ha mostrado sorprendentemente también que las combinaciones según la invención son particularmente bien adecuadas para el tratamiento de semilla y de las plantas procedentes de las mismas para la protección ante insectos. Se prefieren citar especialmente a este respecto mezclas que contienen al menos un neonicotinoide de la serie de clotianidina e imidacloprid, citándose con particular preferencia la clotianidina. Es igualmente preferible citar aquellas mezclas que comprenden al menos picoxistrobina.

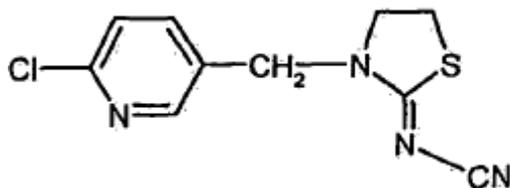
Los neonicotinoides citados anteriormente son conocidos, por ejemplo, por el "The Pesticide Manual", 13ª edición (2003), publicado por British Crop Protection Council.

30 La clotianidina posee la fórmula



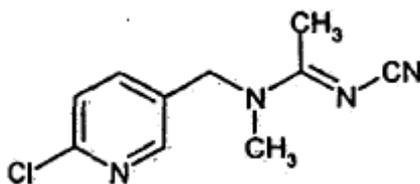
y es conocida por el documento EP A2 0.376.279.

El tiacloprid posee la fórmula



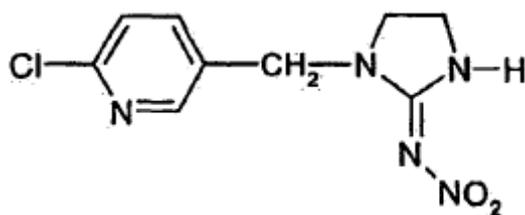
y es conocido por el documento EP A2 0.235.725.

El acetamiprid posee la fórmula



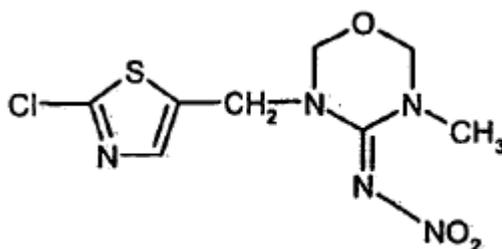
5 y es conocido por el documento WO A1 91/04965.

El imidacloprid posee la fórmula



y es conocido por el documento EP A1 0.192.060.

El tiametoxam posee la fórmula



10

y es conocido por el documento EP A2 0.580.553.

Son conocidas combinaciones sinérgicamente eficaces de neonicotinoides y trifloxistrobina por el documento WO 03/015515.

15

La relación de los principios activos utilizados entre sí, así como las cantidades totales a emplear de la mezcla, dependen de la especie y presencia de los insectos. Las relaciones y cantidades de empleo totales óptimas pueden determinarse en cada aplicación respectivamente mediante series de ensayos. En general, la relación en peso de un principio activo seleccionado de las estrobilurinas anteriormente citadas y un principio activo seleccionado de uno de los neonicotinoides anteriormente citados se encuentra entre 1000 a 1 y 1 a 100, preferiblemente entre 625 a 1 y 1 a 100, con especial preferencia entre 125 a 1 y 1 a 50 y con muy especial preferencia entre 25 a 1 y 1 a 5, citándose aquí en primer lugar el fungicida en las relaciones.

20

Una mezcla especialmente preferida según la invención comprende los principios activos picoxistrobina y clotianidina. En la mezcla, la relación en peso de ambos principios activos entre sí se encuentra entre 1000 a 1 y 1 a 100, preferiblemente entre 625 a 1 y 1 a 100, con especial preferencia entre 125 a 1 y 1 a 50, y con muy especial preferencia entre 25 a 1 y 1 a 5, citándose aquí como a continuación respectivamente en primer lugar la picoxistrobina en las relaciones.

25

Una mezcla especialmente preferida comprende los principios activos picoxistrobina e imidacloprid. En la mezcla, la relación en peso de ambos principios activos entre sí se encuentra entre 1000 a 1 y 1 a 100, preferiblemente entre 625 a 1 y 1 a 100, con especial preferencia entre 125 a 1 y 1 a 50 y con muy especial preferencia entre 25 a 1 y 1 a 5, citándose aquí como a continuación respectivamente en primer lugar la picoxistrobina en las relaciones.

5 Las mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de tiacloprid y picoxistrobina.

Las mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de tiametoxam y picoxistrobina.

10 Las mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de acetamiprid y picoxistrobina.

Las mezclas preferidas en el sentido de la presente invención comprenden también combinaciones de dos de los neonicotinoides anteriormente citados y picoxistrobina. Se citan preferiblemente a este respecto mezclas que comprenden clotianidina e imidacloprid, así como picoxistrobina. Se citan preferiblemente igualmente las combinaciones de clotianidina y tiacloprid o imidacloprid y tiacloprid por un lado y picoxistrobina por otro lado.

15 Las combinaciones de principios activos preferidas según la invención se resumen otra vez en la siguiente tabla:

Principio activo del grupo (a) neonicotinilos	Principio activo del grupo (b) estrobilurinas	Relación en peso de principio activo del grupo (a) a principio activo del grupo (b)
Clotianidina	Picoxistrobina	1000:1 a 1:100
Imidacloprid	Picoxistrobina	1000:1 a 1:100
Tiacloprid	Picoxistrobina	1000:1 a 1:100
Acetamiprid	Picoxistrobina	1000:1 a 1:100
Tiametoxam	Picoxistrobina	1000:1 a 1:100

20 Las combinaciones de principios activos son adecuadas por su buena fitotolerancia y favorable toxicidad para mamíferos para combatir insectos que se presentan en agricultura, en bosques, en la protección de productos almacenados y materiales así como en el sector de la higiene. Pueden utilizarse preferiblemente como agentes fitoprotectores en el tratamiento de hoja y suelo.

Las combinaciones de principios activos según la invención son eficaces, como ha se ha mencionado anteriormente, contra especies normales sensibles y resistentes, así como contra todos o algunos estados de desarrollo de insectos. Pertenecen a los insectos anteriormente mencionados:

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

5 *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*. Del orden de los *Hymenoptera*, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp. Del orden de los *Diptera*, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitidis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.. Del orden de los *Siphonaptera*, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

15 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, en este sentido, todas las plantas y poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de especies o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta debe entenderse todas las partes y órganos de planta aéreos y subterráneos, como brote, hoja, flor y raíz, indicándose por ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen también a las partes de planta productos de cosecha, así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo, estacas, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

25 En este sentido, se ha de destacar el efecto particularmente ventajoso de los agentes según la invención en cuanto a la aplicación en plantas de cereales tales como, por ejemplo, trigo, avena, cebada, escanda, tritical y centeno, pero también en maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patata, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárrago, lúpulo, así como plantas frutales (que comprenden frutas de pepita como, por ejemplo, manzanas y peras, frutas de hueso como, por ejemplo, melocotones, nectarinas, cerezas, ciruelas y albaricoques, cítricos tales como, por ejemplo, naranjas, pomelos, limas, limones, kumquat, mandarinas y satsumas, frutos secos tales como, pistachos, almendras, nueces y nueces pecán, frutas tropicales tales como, por ejemplo, mango, papaya, piñas, dátiles y bananas y uvas) y hortalizas (que comprenden hortalizas de hoja tales como, por ejemplo, escarola, canónigo, hinojo, lechuga y lechuga para cortar, acelga, espinaca y achicoria, coles tales como, por ejemplo, coliflor, brócoli, col china, col verde (col de Milán o col crespas), colinabo, coles de Bruselas, lombarda, repollo y col rizada, hortalizas de fruto tales como, por ejemplo, berenjenas, pepinos, pimientos, calabazas, tomates, calabacines y maíz dulce, hortalizas de raíz tales como, por ejemplo, apio, nabos, zanahorias, rabanitos, rábanos, remolachas, escorzoneras y apio de tallo, legumbres tales como, por ejemplo, guisantes y judías, así como hortalizas de bulbo tales como, por ejemplo, puerro y cebollas).

40 El tratamiento según la invención de plantas y partes de planta con las combinaciones de principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión y, en material de reproducción, particularmente en semilla, además mediante envolturas de una o varias capas.

45 Son particularmente adecuadas las mezclas según la invención para el tratamiento de semilla. Se prefiere a este respecto citar las combinaciones según la invención citadas como preferidas o especialmente preferidas. Una gran parte de los daños causados por plagas sobre plantas de cultivo aparece ya por la infestación de la semilla durante el almacenamiento y después de la colocación de la semilla en el suelo, así como durante e inmediatamente después de la germinación de la planta. Esta fase es especialmente crítica, ya que las raíces y brotes de la planta en crecimiento son especialmente sensibles e incluso un pequeño daño puede conducir a la muerte de toda la planta. Existe por tanto un interés particularmente grande en proteger a la semilla y a la planta en germinación mediante el uso de agentes adecuados.

50 El combate de plagas mediante el tratamiento de semilla de plantas es conocido desde hace tiempo y es objeto de mejoras continuas. No obstante, en el tratamiento de semilla surgen una serie de problemas que no siempre pueden solucionarse satisfactoriamente. Así, es deseable desarrollar procedimientos para la protección de semilla y de la planta en germinación que hagan superflua la aplicación adicional de fitoprotectores después de la siembra o después de la emergencia de plantas. Además, es deseable optimizar la cantidad de principio activo utilizado a este respecto para proteger lo mejor posible a la semilla y a la planta en germinación ante la infestación por plagas, pero sin dañar la planta misma por el principio activo utilizado. Particularmente, los procedimientos para el tratamiento de semilla deberían incluir también las propiedades fungicidas intrínsecas de plantas transgénicas para conseguir una protección óptima de la semilla y también de la planta en germinación con una aplicación mínima de fitoprotectores.

60 La presente invención se refiere por tanto particularmente también a un procedimiento para la protección de semilla y plantas en germinación ante la infestación por insectos, en el que la semilla se trata con un agente según la invención. La invención se refiere igualmente al uso de agentes según la invención para el tratamiento de semilla

para la protección de semilla y de las plantas generadas a partir de ella ante insectos. Además, la invención se refiere a una semilla que se ha tratado para protección ante plagas con un agente según la invención.

5 Una de las ventajas de la presente invención es que, debido a las propiedades sistémicas especiales de los agentes según la invención, el tratamiento de semilla con estos agentes no protege solo a la semilla misma ante insectos, sino también a las plantas procedentes de la misma después de la emergencia. De este modo, puede suprimirse el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

Otra ventaja consiste en la elevación sinérgica de la actividad insecticida de los agentes según la invención frente a los principios activos individuales insecticidas, que supera la actividad esperada de ambos principios activos empleados individualmente.

10 Se considera igualmente ventajoso que las mezclas según la invención puedan utilizarse particularmente también en semilla transgénica, siendo las plantas surgidas de esta semilla capaces de expresar una proteína que actúa contra plagas. Mediante el tratamiento de dicha semilla con los agentes según la invención, pueden combatirse determinadas plagas ya mediante la expresión de la proteína, por ejemplo insecticida, y adicionalmente evitar daños por los agentes según la invención.

15 Los agentes según la invención son adecuados para la protección de semilla de cualquier variedad de planta como se cita ya anteriormente que se utilice en agricultura, invernaderos, bosques u horticultura. Particularmente, se trata a este respecto de semillas de maíz, cacahuete, canola, colza, amapola, soja, algodón, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), arroz, mijo, trigo, cebada, avena, centeno, girasol, tabaco, patata u hortalizas (por ejemplo, tomates, brasicáceas). Los agentes según la invención son igualmente adecuados para el
20 tratamiento de semilla de plantas frutales y hortalizas como ya se cita anteriormente. Recibe especial importancia el tratamiento de semillas de maíz, soja, algodón, trigo y canola o colza.

Como ya se menciona anteriormente, recibe también una importancia especial el tratamiento de semilla transgénica con un agente según la invención. A este respecto, se trata de semilla de plantas que contienen generalmente al menos un gen heterólogo que controla la expresión de un polipéptido particularmente con propiedades insecticidas.
25 Los genes heterólogos en semilla transgénica pueden proceder a este respecto de microorganismos como *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. La presente invención es especialmente adecuada para el tratamiento de semilla transgénica que contiene al menos un gen heterólogo que procede de *Bacillus sp.*, y cuyo producto génico muestra actividad contra taladro del maíz y/o gusano de la raíz de maíz. Con especial preferencia, se trata a este respecto de un gen heterólogo que procede de *Bacillus thuringiensis*.

30 En el marco de la presente invención, se aplica el agente según la invención solo o en una formulación adecuada sobre la semilla. Preferiblemente, se trata la semilla en un estado en el que sea tan estable que no se produzcan daños con el tratamiento. En general, el tratamiento de la semilla puede realizarse en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Habitualmente, se usan semillas que se han separado de la planta y liberado de mazorcas, cáscaras, tallos, cubiertas, lana o cuerpo frutal.

35 En general, debe tenerse en cuenta en el tratamiento de semilla que la cantidad de agentes según la invención y/u otros aditivos aplicada sobre la semilla se seleccione de modo que no perjudique la germinación de la semilla y no dañe las plantas procedentes de la misma. Esto ha de tenerse en cuenta sobre todo en principios activos que pueden mostrar efectos fitotóxicos a determinadas cantidades de aplicación.

Los agentes según la invención pueden aplicarse directamente, o sea sin contener componentes adicionales y sin diluirse.
40 Por lo general, se prefiere aplicar el agente en forma de una formulación adecuada sobre la semilla. Las formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de semilla son conocidos por el experto y se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Las combinaciones de principios activos según la invención pueden transferirse a las formulaciones habituales, como soluciones, emulsiones, polvos humectables para pulverizar, suspensiones, polvos, productos para
45 espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con extensores, o sea, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente usando agentes tensioactivos, o sea,
50 agentes emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

En el caso de empleo de agua como extensor, pueden usarse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por
55 ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: agentes emulsionantes no ionógenos y aniónicos como polioxietileno-éster de ácido graso, polioxietileno-éteres de alcohol graso, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteína; como agentes de dispersión se tienen en cuenta, por ejemplo, lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Pueden usarse en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Pueden ser otros aditivos aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

Las combinaciones de principios activos según la invención, además de picoxistrobina y los neonicotinoides citados, no contienen preferiblemente ningún otro principio activo.

Las combinaciones de principios activos según la invención pueden presentarse eventualmente en formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezcladas con otros principios activos como insecticidas, cebos, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas. Se cuentan entre los insecticidas, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, ésteres de ácido carbónico, hidrocarburos clorados, fenilureas y sustancias producidas por microorganismos, entre otros.

Son partícipes de mezcla especialmente ventajosos, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

aldimorf, ampropilfos, ampropilfos-potasio, andoprim, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacrilo-isobutilo, bialafos, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimat, butiobat, polisulfuro de calcio, capsimicina, captafol, captán, carbendazima, carboxina, carvón, quinometionato, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilación, cuffraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram, debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfos, ditianona, dodemorf, dodina, drazoxolona, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenitropán, fenpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fosetil-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbonilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclo, guazatina, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, iminotadina, albesilato de iminotadina, triacetato de iminotadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos (IBP), iprodiona, irumamicina, isoprotilano, isovalediona, kasugamicina, cresoxim-metilo, preparados de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxinato de cobre y mezcla Bordeaux, mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, oxadixilo, oxamocarb, ácido oxolínico, oxicarboxim, oxifentiina, paclobutrazol, pefurazolato, penconazol, pencicurón, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina de sodio, propiconazol, propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, piroquilón, piroxifur, quinconazol, quintozeno (PCNB), azufre y preparados de azufre, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tetciclacis, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclófos-metilo, toliifluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina A, vinclozolina, viniconazol, zarilamida, zineb, ziram,

así como Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -fluoro- β -propil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi- α -metil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluorometil)fenil]metilen]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol, (5*RS*,6*RS*)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona, (E)- α -(metoxiimino)-*N*-metil-2-fenoxifenilacetamida, éster 1-isopropílico de ácido (2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)etil]amino]carbonilpropil]carbámico, 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)etanon-O-(fenilmetil)oxima, 1-(2-metil-1-naftalenil)-1*H*-pirrol-2,5-diona, 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-

pirrolidindiona, 1-[[diyodometil]sulfonil]-4-metilbenceno, 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]metil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)metoxi]fenil]etenil]-1H-imidazol, 1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol, 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida, 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)etil]-1-etil-3-metilciclopropanocarboxamida, 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidiniltiocianato, 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)benzamida, 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluorometil)fenil]metil]benzamida, 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol, 2-[(1-metiletil)sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol, 2-[[6-desoxi-4-O-(4-O-metil-β-D-glucopiranosil)-α-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1H-pirrolol[2,3-d]pirimidin-5-carbonitrilo, 2-aminobutano, 2-bromo-2-(bromometil)pentanodinitrilo, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)acetamida, 2-fenilfenol (OPP), 3,4-dicloro-1-[4-(difluorometoxi)fenil]-1H-pirrol-2,5-diona, 3,5-dicloro-N-[ciano-[(1-metil-2-propinil)oxi]metil]benzamida, 3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrilo), 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]piridina, 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida, 4-metiltetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona, 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4,5]decano-2-metanamina, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 2-[(fenilamino)carbonil]hidrazida del ácido 9H-xanteno-9-carboxílico, dicarboxilato de bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)oxi]-2,5-tiofeno, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina, [(4-clorofenil)azo]cianoacetato de etilo, hidrogenocarbonato de potasio, sal de sodio de metanotetratiol, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo, N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo, N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metilciclohexanocarboxamida, N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)acetamida, N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)acetamida, N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitrobenzenosulfonamida, N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina, N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)acetamida, N-(6-metoxi)-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida, N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)amino]etil]benzamida, N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propiniloxi)fenil]-N'-metoximetanimidamida, sal de sodio de N-formil-N-hidroxi-DL-alanina, fosforamidotoato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]etilo, fosforamidotoato de O-metil-S-fenilfenilpropilo, 7-carbotioato de S-metil-1,2,3-benzotiadiazol, espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona.

Bactericidas:

bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxtetraciclina, probenazol, estreptomina, teclotam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.

30 Insecticidas/acaricidas/nematicidas:

abamectina, ABG-9008, acefato, acequinol, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, alanicarb, aldcarb, aldoxicarb, aletrina, alfa-cipermetrina, (alfametrina), amidoflomet, aminocarb, amitraz, avermectina, AZ-60541, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azinfos-etilo, azociclotina, *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* cepa EG-2348, *Bacillus thuringiensis* cepa GC-91, *Bacillus thuringiensis* cepa NCTC-11821, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, benclotiaz, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bifenazato, bifentrina, binapacril, bioaletrina, bioaletrina-S-ciclopentilo isomérica, bioetanometrina, biopermetrina, biorresmetrina, bistriflurón, BPMC, brofenprox, bromofos-etilo, bromopropilato, bromfeninfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, bufencarb, buprofexina, butatofos, butocarboxim, butoxicarboxim, butilpiridabeno, cadusafos, canfecloro, carbaril, carbofurano, carbofenotión, carbosulfano, cartap, CGA-50439, quinometionato, clordano, clordimeform, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfeninfos, clorfluzazurón, clormefos, clorobenzilato, cloropicrina, clorproxi-feno, clorpirifos-metilo, clorpirifos (-etilo), clovoportrina, cromafeno-zida, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, clocitrina, cloetocarb, clofentexina, clotianidina, clotiazobeno, codlemona, cumafos, cianofenos, cianofos, ciclopro-preno, cicloprotrina, ciflutrina, ciflumetofeno, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina (isómero 1R-trans), ciromazina, DDT, deltametrina, demetón-S-metilo, demetón-S-metilsulfona, diafenturón, dialifos, diazinona, diclofenotión, diclorvos, dicofol, dicrotofos, diciclanilo, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dimetilinfos, dinobutón, dinocap, dinotefurano, diofenolán, disulfotón, docusat-sodio, dofenapina, DOWCO-439, eflusilanato, emamectina, benzoato de emamectina, empentrina (isómero 1R), endosulfán, *Entomophthora spp.*, EPN, esfenvalerato, etiofenicarb, etiprol, etiación, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos, famfur, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotión, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fempirad, fempiritrina, fenpiroximato, fensulfotión, fentiación, fentripanilo, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, fluacripirim, fluazurón, flubendiamida, flubenzimina, flubrocitrinato, fluciclozurón, flucitrinato, flufenimer, flufenoxurón, flufenprox, flumetrina, flupirazofos, flutenzina (flufenzina), fluvalinato, fonofos, formetanato, formotión, fosmetilán, fostiazato, fubfenprox (fluproxifeno), furatiocarb, gamma-cihalotrina, gamma-HCH, Gossypure, Grandlure, granulovirus, halfenprox, halofenozida, HCH, HCN-801, heptenofos, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, IKA-2002, imidacloprid, imiprotina, indoxacarb, yodofenos, iprobenfos, isazofos, isofenos, isoprocarb, ivermectina, japonilure, kadetrina, virus de núcleo poliédrico, quinopreno, lambda-cihalotrina, lindano, lufenurón, malatión, mecarbam, mesulfenfos, metaldehído, metam-sodio, metacrifos, metamidofos, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, metitadión, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoxifeno-zida, metoflutrina, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, milbemicina, MKI-245, MON-45700, monocrotofos, moxidectina, MTI-800, naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, novalurón, noviflumurón, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, ometoato, oxamilo,

5 oxidemetón-metilo, *Paecilomyces fumosoroseus*, paratión-metilo, paratión (etilo), permetrina (cis, trans), petróleo, PH-6045, fenotrina (isómero 1R-trans), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxim, butóxido de piperonilo, pirimicarb, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, oleato de potasio, praletrina, profenofos, proflutrina, promecarb, propafos, propargita, propetanfos, propoxur, protiofos, protoato, protrifenbuto, pimetrozina, piraclofos, pirafluprol, 10 pirresmetrina, piretro, piridabeno, piridalilo, piridafentió, piridatió, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, resmetrina, RH-5849, ribavirina, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, salitió, sebufos, SI-0009, silafluofeno, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno, sulfluramida, sulfotep, sulprofos, SZI-121, tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpirad, tebutirimfos, teflubenzurón, teflutrina, temefos, temivinfos, terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tetradifón, tetrametrina, tetrametrina (isómero R), tetrasul, teta-cipermetrina, tiaclopid, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, 15 hidrogenoxalato de tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometón, tiosultap-sodio, turingiensina, tolfenpirad, tralocitrina, tralometrina, transflutrina, triaratenó, triazamato, triazofos, triazurón, triclofenidina, triclorfón, triflumurón, trimetacarb, vamidotión, vaniliprol, verbutina, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, TI-5302, XMC, xililcarb, ZA-3274, zeta-cipermetrina, zolaprofos, ZXI-8901, el compuesto carbamato de 3-metilfenilpropilo (tsumacida Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoroetil)-8-azabiciclo[3.2.1]octano-3-carbonitrilo (nº de 15 reg. CAS 185982-80-3) y el correspondiente isómero 3-endo (nº de reg. CAS 185984-60-5) (véanse los documentos WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados que contienen extractos de plantas, nematodos, hongos o virus insecticidas eficaces.

Es posible también una mezcla con otros principios activos conocidos como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.

20 Las combinaciones de principios activos según la invención pueden presentarse además en el empleo como insecticida en sus formulaciones comerciales, así como en formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezcladas con sinergistas. Los sinergistas son compuestos mediante los que aumenta el efecto de los principios activos sin que el sinergista mismo añadido deba ser eficazmente activo.

25 El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse de 0,0000001 a 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,0001 y 1% en peso.

La aplicación se efectúa en una de las formas de aplicación adaptadas de modo habitual.

30 En la aplicación contra plagas de higiene y productos almacenados, las combinaciones de principios activos se caracterizan por un notable efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena estabilidad alcalina sobre soportes enalados.

Por materiales técnicos se entienden en el presente contexto materiales inertes como, preferiblemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

De forma muy especialmente preferida, se trata en el material para proteger del ataque de insectos de madera y productos de procesamiento de la madera.

35 Por madera y productos de procesamiento de la madera que pueden protegerse mediante el agente según la invención o mezclas que contienen éste ha de entenderse, por ejemplo:

40 madera de construcción, vigas de madera, traviesas de ferrocarril, elementos de puente, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, recipientes, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapados, tableros de conglomerado, obras de carpintería o productos de madera que encuentran uso muy generalmente en la construcción o en la carpintería de construcción.

Las combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de concentrados o en formulaciones habituales generales como polvos, gránulos, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

45 Las formulaciones citadas pueden prepararse de modo en sí conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, agente emulsionante, dispersante y/o aglutinante o fijador, hidrófugo, eventualmente secantes y estabilizantes de UV y eventualmente colorantes y pigmentos, así como otros coadyuvantes de procesamiento.

Los agentes insecticidas o concentrados usados para la protección de madera y materiales de madera contienen el principio activo según la invención a una concentración de 0,0001 a 95 % en peso, particularmente de 0,001 a 60 % en peso.

50 La cantidad de agente o concentrado utilizado depende de la especie y la presencia de insectos y del medio. La cantidad de uso óptima puede determinarse respectivamente en la aplicación mediante series de ensayos. Sin embargo, en general, es suficiente utilizar de 0,0001 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 10 % en peso del principio activo, referido al material a proteger.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos y/o un disolvente o

mezcla de disolventes químico-orgánicos oleosos u oleaginosos poco volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos polares y/o agua y, eventualmente, un emulsionante y/o humectante.

5 Como disolventes químico-orgánicos se utilizan preferiblemente disolventes oleosos u oleaginosos con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferiblemente superior a 45 °C. Como dichos disolventes poco volátiles, insolubles en agua, oleosos y oleaginosos, se usan los correspondientes aceites minerales o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contienen aceite mineral, preferiblemente gasolina diluyente, petróleo y/o alquilbenceno.

10 Ventajosamente, se aplican aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, gasolina diluyente con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, aceite para husos con un intervalo de ebullición de 250 a 350 °C, petróleo o compuestos aromáticos de un intervalo de ebullición de 160 a 280 °C, aguarrás y similares.

En una forma de realización preferida, se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 a 210 °C o mezclas de mayor punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 a 220 °C y/o aceite para husos y/o monocloronaftaleno, preferiblemente α -monocloronaftaleno.

15 Los disolventes orgánicos poco volátiles oleosos u oleaginosos con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferiblemente superior a 45 °C, pueden sustituirse parcialmente por disolventes químico-orgánicos muy o moderadamente volátiles, con la condición de que la mezcla de disolventes presente igualmente un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30 °C, preferiblemente superior a 45 °C, y que la mezcla de insecticida-fungicida sea emulsionable en esta mezcla de disolventes.

20 Según una forma de realización preferida, se sustituye una parte del disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos por un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos alifáticos polares. Preferiblemente, se aplican disolventes químico-orgánicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

25 Como aglutinantes químico-orgánicos, se usan en el marco de la presente invención las resinas artificiales y/o aceites secantes aglutinantes en sí conocidos diluibles con agua y/o solubles o dispersables o emulsionables en los disolventes químico-orgánicos utilizados, particularmente aglutinantes compuestos por o que contienen una resina de acrilato, una resina de vinilo, por ejemplo, poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina de fenol, resina de hidrocarburo como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o secantes y/o aglutinantes físicamente secantes basados en una resina natural y/o artificial.

30 La resina artificial usada como aglutinante puede utilizarse en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden usarse también hasta un 10 % en peso de betún o sustancias bituminosas. Adicionalmente, pueden utilizarse colorantes, pigmentos, agentes hidrófugos, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores de la corrosión y similares en sí conocidos.

35 Se prefieren según la invención como aglutinantes químico-orgánicos aquellos que contienen al menos una resina alquídica o resina alquídica modificada y/o un aceite secante vegetal en medio o en concentrado. Se prefieren usar según la invención resinas alquídicas con un contenido de aceite de más de un 45 % en peso, preferiblemente de 50 a 68 % en peso.

40 El aglutinante mencionado puede sustituirse total o parcialmente por un agente fijador (mezcla) o un plastificante (mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los principios activos, así como una cristalización o precipitación. Preferiblemente, se sustituye un 0,01 a 30 % del aglutinante (referido a 100 % del aglutinante utilizado).

45 Los plastificantes proceden de las clases químicas de ésteres de ácido ftálico como ftalato de dibutilo, dioctilo o bencilbutilo, ésteres de ácido fosfórico como fosfato de tributilo, ésteres de ácido adípico como adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de mayor peso molecular, ésteres de glicerina, así como ésteres de ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes fijadores se basan químicamente en polivinilalquiléteres como, por ejemplo, polivinilmetiléter o cetonas como benzofenona y etilenbenzofenona.

50 Como disolventes o diluyentes se tienen particularmente en cuenta también agua, eventualmente mezclada con uno o varios de los disolventes o diluyentes químico-orgánicos, emulsionantes y dispersantes anteriormente citados.

Se consigue una protección especialmente eficaz de la madera mediante un procedimiento industrial de impregnación, por ejemplo, vacío, doble vacío o procedimiento a presión.

Los agentes listos para aplicación pueden contener eventualmente otros insecticidas y eventualmente uno o más fungicidas.

Son ejemplos de aglutinantes reconocidos poli(cloruro de vinilo) en un sistema de disolventes, caucho clorado en un sistema de disolventes, resinas acrílicas en un sistema de disolventes, particularmente en un sistema acuoso, sistemas de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas de disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites secantes como aceite de linaza, ésteres de resina o resinas duras modificadas combinadas con alquitrán o betún, asfalto, así como compuestos epoxidicos, bajas cantidades de caucho clorado, polipropileno clorado y resinas de vinilo.

Eventualmente, las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos o colorantes orgánicos que preferiblemente son insolubles en agua salada. Además, las pinturas pueden contener materiales como colofonia para posibilitar una liberación dirigida de los principios activos. Las pinturas pueden contener además plastificantes, agentes modificadores que influyen en las propiedades reológicas, así como otros componentes convencionales. También pueden incorporarse los compuestos según la invención o las mezclas anteriores a sistemas antiincrustantes autolimpiantes.

Las combinaciones de principios activos según la invención son adecuadas también para combatir insectos que aparecen en espacios cerrados como, por ejemplo, viviendas, fábricas, oficinas, cubículos de vehiculos, entre otros. Pueden usarse para combatir estas plagas solas o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces contra especies sensibles y resistentes, así como frente a todos los estados de desarrollo. Pertenecen a estos insectos: del orden de los Zygentoma, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*. Del orden de los Blattaria, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora spp.*, *Parcoblatta spp.*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*. Del orden de los Saltatoria, por ejemplo, *Acheta domesticus*. Del orden de los Dermaptera, por ejemplo, *Forficula auricularia*. Del orden de los Isoptera, por ejemplo, *Kaloterms spp.*, *Reticuliterms spp.*. Del orden de los Psocoptera, por ejemplo, *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*. Del orden de los Coleptera, por ejemplo, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Dermestes spp.*, *Latheticus oryzae*, *Necrobia spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*. Del orden de los Diptera, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*; *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila spp.*, *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus spp.*, *Sarcophaga carnaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*. Del orden de los Lepidoptera, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*. Del orden de los Siphonaptera, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*. Del orden de los Hymenoptera, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*. Del orden de los Anoplura, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*. Del orden de los Heteroptera, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos puede realizarse también en combinación con otros principios activos adecuados como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidas.

La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores accionados con propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, bolsitas antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.

En el uso de las combinaciones de principios activos según la invención, las cantidades de aplicación pueden variar dentro de un amplio intervalo según el tipo de aplicación. En el tratamiento de partes de planta, las cantidades de aplicación de combinación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferiblemente entre 10 y 1.000 g/ha.

El buen efecto insecticida de las combinaciones de principio activo según la invención se desprende de los siguientes ejemplos. Aunque los principios activos individuales presentan un efecto débil, las combinaciones presentan un efecto que supera la simple suma de efectos.

50 **Fórmula de cálculo para el grado de mortalidad de una combinación de dos principios activos**

El efecto a esperar para una combinación dada de dos principios activos puede calcularse (véase Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, páginas 20-22, 1967) como a continuación:

si

X significa el grado de mortalidad, expresado en % de los controles no tratados, usando el principio activo A en una cantidad de aplicación de m ppm,

Y significa el grado de mortalidad, expresado en % de los controles no tratados, usando el

principio activo B en una cantidad de aplicación de n ppm,

E significa el grado de mortalidad, expresado en % de los controles no tratados, usando el principio activo A y B en cantidades de aplicación de m y n ppm,

entonces

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

5 En caso de que el grado de mortalidad insecticida real sea mayor que el calculado, la combinación es superaditiva en su mortalidad, es decir, se presenta un efecto sinérgico. En este caso, el grado de mortalidad observada real debe ser mayor que el valor del grado de mortalidad esperado calculado a partir de la fórmula anteriormente citada (E).

10 **Ejemplo A**

Ensayo de *Myzus persicae*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

15 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) que se han infestado fuertemente con pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada.

20 Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todas los pulgones habían muerto, 0% significa que ningún pulgón había muerto. Los valores de mortalidad reseñados se calculan según la fórmula de Colby.

En este ensayo, por ejemplo la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica reforzada en comparación con los componentes individuales empleados:

Tabla A1

25 Insectos dañinos para las plantas

Ensayo de *Myzus persicae*

Principio activo	Concentración en ppm	Mortalidad en % después de 1 día
Clotianidina	0,8	40
Picoxistrobina	100	0
Clotianidina + picoxistrobina (1:125)	0,8 + 100	<u>enc.*</u> <u>calc.*</u> 80 40

* enc. = efecto encontrado

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

Ejemplo B

Ensayos de larvas de *Phaedon cochleariae*

30 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

- 5 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se infesta con larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*) mientras las hojas sigan húmedas.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todas las larvas de escarabajo habían muerto, 0% significa que ninguna larva de escarabajo había muerto. Los valores de mortalidad reseñados se calculan según la fórmula de Colby (véase la hoja 1).

- 10 En este ensayo, la siguiente combinación de principios activos según la presente solicitud muestra una actividad sinérgica reforzada en comparación con los componentes individuales empleados:

Tabla B1

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo de larvas de *Phaedon cochleariae*

Principio activo	Concentración en ppm	Mortalidad en % después de 6 días	
Clotianidina	4	20	
Picoxistrobina	100	0	
Clotianidina + picoxistrobina (1:25)	4 + 100	<u>enc.*</u>	<u>calc.*</u>
		70	20

* enc. = efecto encontrado

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

15

REIVINDICACIONES

1. Uso de un agente que comprende una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz de al menos un compuesto seleccionado de
- 5 (a) clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid y tiametoxam,
y
(b) picoxistrobina
para aplicación a plantas seleccionadas de:
- plantas de cereal, maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patata, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárrago, lúpulo, plantas frutales u hortalizas.
- 10 2. Agente que comprende una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz de al menos un compuesto seleccionado de
- (a) clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid y tiametoxam,
y
(b) picoxistrobina.
- 15 3. Agente según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz de clotianidina y picoxistrobina.
4. Agente según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz de tiacloprid y picoxistrobina.
- 20 5. Agente según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz de acetamiprid y picoxistrobina.
6. Agente según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la relación en peso de principio activo del grupo (a) a principio activo del grupo (b) según la reivindicación 1 se encuentra entre 1000:1 y 1:100.
7. Uso de un agente según una de las reivindicaciones 2 a 6 para tratamiento de semilla.
- 25 8. Uso de un agente según una de las reivindicaciones 2 a 6 para combatir insectos que infestan plantas o semillas.
9. Procedimiento para la protección de semillas y plantas ante insectos, caracterizado porque se trata la semilla con un agente según una de las reivindicaciones 2 a 6.
10. Procedimiento no terapéutico para combatir insectos, caracterizado porque el agente según una de las reivindicaciones 2 a 6 se deja actuar sobre los insectos y/o su hábitat.
- 30 11. Procedimiento para la fabricación de agentes para combatir insectos, caracterizado porque se mezcla una mezcla insecticida sinérgicamente eficaz según una de las reivindicaciones 2 a 6 con extensores y/o sustancias tensioactivas.
12. Semilla caracterizada porque contiene un agente según una de las reivindicaciones 2 a 6.