



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 820**

51 Int. Cl.:
A01N 47/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754369 .4**

96 Fecha de presentación : **14.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1895847**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2008**

54 Título: **Uso de fenilsemicarbazonas para tratamiento de semillas.**

30 Prioridad: **16.06.2005 US 691077 P**
11.08.2005 US 707312 P
28.12.2005 US 754267 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.02.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wilhelm, Ronald;**
Gerber, Matthias;
Jilderda, Klaas;
Kruts, Marjo;
Oloumi-Sadeghi, Hassan;
Cotter, Henry, Van, Tuyl;
Künast, Christoph;
Gerhard, Ralf, Willi;
Walter Fenner Gerhard;
Klein, Clark, D. y
Finch, Charles, W.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 332 820 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

Uso de fenilsemicarbazonas para tratamiento de semillas.

5 La invención se relaciona con el uso de fenilsemicarbazonas tales como metaflumizona (nombre común de 2'-[2-(4-cianofenil)-1-(α,α,α -trifluoro-m-tolil)etilideno]-4-(trifluorometoxi)carbanilohidrazida) o una sal agrícolamente aceptable de las mismas para controlar plagas de plantas. La invención también se relaciona con métodos para tratamiento de semillas.

10 A lo largo de la historia, las plagas de artrópodos, más notablemente los insectos, han sido una fuente principal de preocupación, y están todavía entre las principales razones para la escasez. Se ha estimado que aproximadamente una sexta parte de la producción agrícola total en el mundo industrializado y aún un alto porcentaje de los países desarrollados tienen actualmente pérdida por los insectos. Adicionalmente para dirigir el daño a la alimentación originada por las plagas, la lesión hace a las plantas más susceptibles a infecciones secundarias por bacterias, hongos, y
15 otros microorganismos. Aún los productos de planta que son todavía técnicamente comestibles se pueden deteriorar antiestéticamente a tal un grado que ellos no son actualmente comerciales.

Durante el periodo antes y durante la germinación y brote de las plantas tienden a ser especialmente vulnerables a las plagas, no solo debido al tamaño pequeño de los órganos de la planta en desarrollo que los hace incapaces de hacer frente a mucho daño, sino también debido a que algunos mecanismos de defensa de las plantas naturales aún no se desarrollan en esa etapa de desarrollo. La protección de las plantas en la etapa pre- y post-germinación es por lo tanto instrumento en la reducción del daño de la plaga.

Se utilizan ampliamente los pesticidas orgánicos sintéticos para control de plagas y protección de plantas. Para ser efectivo durante la emergencia de cultivos, ellos se pueden dispersar sobre el área agrícola, o, más racionalmente, se aplican directamente al suelo. Los aspectos químicos para proteger las plántulas contra daño por alimentación de insectos son bien entendidos por ahora, haciendo uso de una gran variedad de toxinas que se pueden injerir, toxinas de contacto, repelentes y otras sustancias.

30 Sin embargo, la aplicación convencional de pesticidas a las plantas y su ambiente puede adolecer de un gran número de desventajas: La resistencia a un pesticida dado a menudo se desarrolla rápidamente, especialmente si la utilización es muy extendida, de tal manera que tendrán que ser desarrollados continuamente nuevos agentes. Los efectos perjudiciales posibles de los pesticidas en la salud pública y en el ambiente son una materia de asunto público. Se ha encontrado actualmente que algunas de las clases de pesticidas más efectivas tienen alta toxicidad para los organismos acuáticos. Más específicamente, el uso generoso de pesticidas no es solo costoso sino que también posee un serio riesgo para la salud de los trabajadores agrícolas; esto es un asunto particular para polen o polvos de polen. Es por lo tanto conveniente utilizar una dosificación baja cuando sea posible. Más aún, la eficacia de los pesticidas químicos contra artrópodos nacidos en la tierra, especialmente contra especies subterráneas tales como la mayoría de larvas dípteras, deja mucho que desear. El manejo apropiado de las plagas requiere buen tiempo y mucho trabajo manual y puede, dependiendo de la formulación utilizada, ser muy sensible a factores abióticos que son difíciles de controlar, tales como viento, temperatura, y aguaceros. Existe siempre la posibilidad generalmente no deseada de pesticidas que se difunden fuera del sitio de acción deseado ("arrastre pesticida"). También se debe destacar que el uso indiscriminado de pesticidas proporciona protección no solo a los cultivos sino también a las malezas, mientras que por otra parte pueden hacer daño serio a insectos útiles (insectos predadores y especies económicamente valiosas
45 tales como la abeja melera).

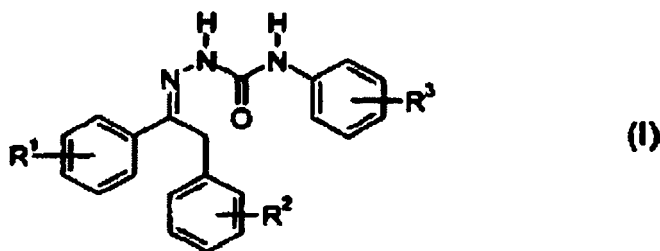
Idealmente, el pesticida debe por lo tanto ser efectivo en dosificaciones comparativamente bajas, no confiable a difusión a gran escala en el ambiente y lejos de los cultivos a ser protegidos (llevando por lo tanto a "efectos de espectador"), y adecuado para tales procedimientos cuando se minimiza la exposición de humanos y tiempo manual. Adicionalmente, este puede ser activo contra un amplio espectro de plagas y preferiblemente combina los efectos intermedios ("knock-down" o "burn-down") con control prolongado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la protección de cultivos de daño de alimentación por larvas dípteras y otras plagas de la planta. Preferiblemente, también se debe resolver el problema de reducir el índice de dosificación, combinar la actividad knock-down con control prolongado y/o ser adecuado para el manejo de resistencia.

De forma sorprendente, se ha encontrado ahora que el tratamiento de semillas de planta no sembradas con fenilsemicarbazonas tales como metaflumizona o una sal agrícolamente aceptable de la misma no solo protege las semillas
60 en si mismas, sino que también proporciona el control post-emergencia de plagas de planta que se alimentan en o de otra forma dañan las plantas que crecen a partir de las semillas.

65

La invención por lo tanto se relaciona con el uso de una fenilsemicarbazona de la fórmula (I)



15 en donde R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄ y R³ es alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

o una sal agrícolamente aceptable de los mismos

20 para tratamiento de semillas y con un método de tratamiento de semillas para proteger una planta que crece a partir de la semilla contra una plaga, que comprende tratamiento de semillas con una cantidad efectiva de dicha fenilsemicarbazona o una sal agrícolamente aceptable de la misma.

25 La invención ofrece varias ventajas: Esta se enfoca en los efectos del pesticida sobre los cultivos y sus plagas, minimizando por lo tanto la exposición humana y los efectos colaterales ambientales así como también la dosificación total requerida, es efectiva contra plagas de planta subterráneas, es menos dependiente de factores abióticos y se aplica convenientemente.

El término halógeno denota en cada caso flúor, bromo, cloro o yodo.

30 El término "alquilo C₁-C₄" como se utiliza aquí se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

35 El término "alcoxi C₁-C₄" se refiere a grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) unido a través de enlaces de oxígeno en cualquier unión en el grupo alquilo. Ejemplos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, isobutoxi y terc-butoxi.

40 El término "haloalquilo C₁-C₄" como se utiliza aquí se refiere a un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente), en donde se pueden reemplazar algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos por átomos de halógeno como se mencionó anteriormente, por ejemplo haloalquilo C₁-C₂, tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo o pentafluoroetilo, o haloalquilo C₃-C₄, tal como 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 2,2-difluoropropilo, 2,3-difluoropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, 1-(fluorometil)-2-fluoroetilo, 1-(clorometil)-2-cloretilo, 1-(bromometil)-2-bromoetilo, 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo o nonafluorobutilo.

50 El término "haloalcoxi C₁-C₄" se refiere a grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) unidos a enlaces de oxígeno en cualquier unión en el grupo alquilo, en donde se pueden reemplazar algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos por átomos de halógeno como se mencionó anteriormente, por ejemplo haloalcoxi C₁-C₂, tal como clorometoxi, bromometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 1-cloroetoxi, 1-bromoetoxi, 1-fluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi y pentafluoroetoxi, o haloalcoxi, C₃-C₄ tal como 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloropropoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi, 3,3,3-tricloropropoxi, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi, heptafluoropropoxi, 1-(fluorometil)-2-fluoroetoxi, 1-(clorometil)-2-cloretoxi, 1-(bromometil)-2-bromoetoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi.

Entre las fenilsemicarbazonas de fórmula (I), se da preferencia a aquellas en las que las variables R¹, R² y R³, independientemente una de la otra, pero en particular en combinación, tienen los significados dados adelante:

65 R¹ es haloalquilo C₁-C₄, en particular trifluorometilo;

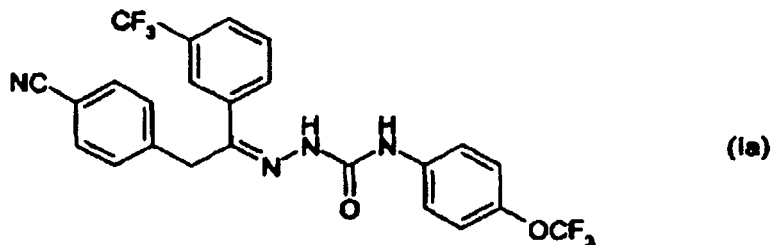
R² es ciano (CN);+

ES 2 332 820 T3

R³ es haloalcoxi C₁-C₄, en particular trifluorometoxi.

Más adecuado es un compuesto de la fórmula (I), en donde R¹ es 3-CF₃ (posición meta), R² es 4-CN (posición para) y R³ es 4-OCF₃ (posición meta), es decir metaflumizona.

La metaflumizona es el nombre común de 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)-fenil]etilideno]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil]hidrazinacarboxamida (nomenclatura IUPAC: (EZ)-2'-[2-(4-cianofenil)-1-(α,α,α -trifluoro-mtolil)etili-deno]-4-(trifluorometoxi)carbanilohidrazida), que tiene la siguiente estructura (Ia):



El compuesto existe en dos isómeros geométricos con respecto a el enlace doble C-N, es decir 4-{(2E)-2-{{[4-(trifluorometoxi)anilino]carbonil}hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)-fenil]etil}benzonitrilo y 4-{(2Z)-2-{{[4-(trifluorometoxi)anilino]carbonil}-hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)fenil]etil}benzonitrilo. Se entiende que el término “metaflumizona” incluye ambos isómeros E y Z del compuesto como se definió anteriormente, así como también cualquier mezcla de los mismos en cualquier proporción.

La metaflumizona es un miembro del grupo hidrazinacarboxamida con un amplio espectro insecticida. La metaflumizona y su aplicación al área bajo cultivos se ha descrito en la EP-A 0 462 456.

Los isómeros E y Z de las hidrazinacarboxamidas y otras semicarbazonas y su conversión se ha descrito en general en la WO05/047235, incorporada aquí como referencia. En particular, se hace referencia a la descripción de los isómeros geométricos anteriores de la metaflumizona, que en la WO05/047235 se refieren como I.1-E y I.1-Z, su síntesis y conversión (ejemplos 1 a 3 de la WO05/047235) así como también mezclas del isómero E y Z, especialmente con alta proporción E/Z, ya que la actividad insecticida del isómero E es generalmente más alta que la del isómero Z, se puede preferir la metaflumizona que tiene a proporción E/Z más alta que 1:1.

Las sales agrícolamente aceptables adecuadas de las fenilsemicarbazonas de fórmula (I) son sales de adición ácida, en particular sales con tales aniones ya que no reducen los efectos pesticidas de las fenilsemicarbazonas, por ejemplo cloruro, bromuro, fluoruro, sulfato, sulfato de hidrógeno, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno, nitrato, carbonato, carbonato de hidrógeno, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato benzoato y los aniones de ácidos alquilo C₁₋₄, en particular formiato, acetato, propionato y butirato.

Las sales agrícolamente aceptables adecuadas adicionales de las fenilsemicarbazonas de fórmula (I) son en particular sales con tales cationes ya que no reducen los efectos pesticidas de la fenilsemicarbazona. Los cationes adecuados son en particular iones de metal alcalino, preferiblemente litio, sodio y potasio; iones de metal alcalinotérreo, preferiblemente calcio, magnesio y bario; metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, zinc y hierro; iones de amonio; aminas ionizadas positivamente, preferiblemente amonio que lleva uno a cuatro sustituyentes alquilo C₁₋₄ o un sustituyente fenilo o bencilo adicionalmente a cero a tres sustituyentes alquilo C₁₋₄, más preferiblemente diisopropilamonio, tetrametilamonio, trimetilbencilamonio y tetrabutilamonio; iones de fosfonio; iones de sulfonio, preferiblemente tri(alquilo C₁₋₄)sulfonio; y iones de sulfoxonio, preferiblemente tri(alquilo C₁₋₄)sulfoxonio. Aquí el término “alquilo C₁₋₄” se utiliza para referirse a un radical hidrocarburo lineal o ramificado saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o dimetiletilo.

Como se utiliza aquí, el término “semilla” denota cualquier etapa de reposo de una planta que se separa físicamente de la etapa vegetativa de una planta y/o se puede almacenar durante periodos prolongados y/o se puede utilizar para hacer recrecer otro individuo de planta de la misma especie. Aquí, el término “reposo” se refiere a un estado en donde la planta retiene viabilidad, dentro de los límites razonables, a pesar de la ausencia de luz, agua y/o nutrientes esenciales para el estado vegetativo (es decir sin semilla). En particular, el término se refiere a semillas verdaderas pero no abarca propágulos de planta tales como retoños, raíces tuberosas, bulbos, fruto, tubérculos, granos, esqueje y corte de vástagos.

Como se utiliza aquí, el término “planta” significa una planta completa o partes de la misma. El término “planta completa” se refiere a una planta completa individual en su estado vegetativo, es decir sin semilla, caracterizada por la presencia de una disposición de raíces, vástagos y follaje, que depende de la etapa de desarrollo de la planta también flores y/o frutos, todos los cuales están físicamente conectados para formar un individuo que es bajo condiciones razonables, viable sin la necesidad de medidas artificiales. El término también se puede referir a una planta completa cultivada como tal.

El término “partes de planta” se refiere a raíces, vástagos, follaje, flores u otras partes del estado vegetativo de la planta, que, cuando se descargan y desconectan del resto, son incapaces de sobrevivir, a menos que se soporte por medidas artificiales o capaz de hacer recrecer las partes que faltan para formar la planta completa. Como se utiliza aquí, también se consideran los frutos como partes de la planta.

Como se utiliza aquí, el término “raíz” se refiere a partes de una planta que están normalmente, con el fin de satisfacer sus funciones fisiológicas, localizada debajo de la superficie del suelo. Preferiblemente, el término denota las partes de una planta que están debajo de la semilla y han emergido directamente del último, o de otras raíces, pero no de vástagos o follaje.

Como se utiliza aquí, los “vástagos y follaje” de una planta se entienden que son los vástagos, tallos, ramas, hojas y otros apéndices de los tallos y ramas de la planta después que ha brotado la semilla, pero no incluye las raíces de la planta. Es preferible que los vástagos y follaje de una planta se conozcan como aquellos que no son parte de la raíz de la planta que tienen crecimiento a partir de la semilla y se localiza a una distancia de menos de una pulgada fuera de la semilla de la cual ellos emergen (fuera de la región de la semilla), y más preferiblemente, no son partes de la raíz de la planta que esta en o por encima de la superficie del suelo.

Como se utiliza aquí, “frutos” se consideran por ser las partes de una planta que contienen semillas y/o sirven para esparcir semillas, y/o que se pueden remover de una planta sin deteriorar su viabilidad.

De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de semillas comprende aplicar una fenilsemicarbazona de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable de la misma a una semilla. Aunque el método actual se puede aplicar a una semilla en una etapa fisiológica, se prefiere que la semilla esté en una etapa suficientemente durable que no incurra en daño significativo durante el proceso de tratamiento. Típicamente, la semilla es una semilla que se ha cosechado del campo; removida de la planta; y/o separada del fruto y cualquier mazorca, vaina, tallo, cáscara externa, pulpa circundante u otro material de planta que no sea de semilla. La semilla es también preferiblemente biológicamente estable al grado que el tratamiento no originaría daño biológico a la semilla. En una realización, por ejemplo, el tratamiento se puede aplicar a la semilla que se ha cosechado, limpiado y secado para un contenido de humedad por debajo de aproximadamente 15% en peso. En una realización alternativa, la semilla puede ser una que se ha secado y luego cebado con agua y/u otro material y luego se reseca antes o durante el tratamiento con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

El término tratamiento de semillas comprende todos los tratamientos adecuados para semillas y especialmente técnicas de fertilización de semilla conocidas en la técnica, tal como recubrimiento de semilla (por ejemplo semilla peletizada), espolvoreo de semilla e imbibición de semilla (por ejemplo remojo de semilla). Aquí, “tratamiento de semilla” se refiere a todos los métodos que llevan a las semillas y la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en contacto una con la otra, y “fertilización de semilla” a métodos de tratamiento de semillas que proporcionan las semillas con una cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, es decir que genera una semilla que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable de la misma. En principio, el tratamiento se puede aplicar a la semilla en cualquier momento de la cosecha de la semilla a la siembra de la semilla. La semilla se puede tratar inmediatamente antes, o durante la plantación de la semilla, por ejemplo utilizando el método de semillero. Sin embargo, se puede llevar a cabo el tratamiento varias semanas o meses, por ejemplo hasta 12 meses, antes de plantar la semilla, por ejemplo en la forma de un tratamiento de fertilización de semilla, sin ser observada eficacia sustancialmente reducida.

Oportunamente, el tratamiento se aplica a la semilla no sembrada. Como se utiliza aquí, el término “semilla no sembrada” significa incluir semillas en cualquier periodo de la cosecha de la semilla a la siembra de la semilla en la tierra con el fin de germinación y crecimiento de la planta.

Cuando se dice que la semilla no sembrada se “trata” tal tratamiento no significa incluir aquellas prácticas en las que se aplica el pesticida al suelo, y no directamente a la semilla.

Al aplicar el tratamiento a la semilla antes de la siembra de la semilla, se simplifica la operación. De esta forma, se pueden tratar las semillas, por ejemplo, en una ubicación central y luego se dispersan para plantar. Esto permite a la persona que planta las semillas evitar el manejo y uso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma y manejar y plantar simplemente las semillas tratadas de una forma que es convencional para las semillas no tratadas regulares, que reduce la exposición humana al compuesto.

En cada realización de la invención, se prefiere que la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se aplique a una semilla en una cantidad efectiva que es, una cantidad suficiente para proporcionar protección contra plagas de artrópodos a la semilla y/o la planta que crece a partir de la semilla. Como se utiliza aquí, “protección” la alcanza si el porcentaje del daño de alimentación a la semilla y/o la planta en 10 días después de la infestación (DAI) con la plaga se reduce significativamente para las semillas tratadas o plantas que crecen de las semillas tratadas cuando se compara con las semillas no tratadas o plantas que crecen de semillas no tratadas. Con el fin de ser efectivo, generalmente se emplea la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en una cantidad de 1 a 500 g, preferiblemente 10 a 200 g, por 100 kilogramos de semilla.

De acuerdo con la presente invención un propósito de dicho tratamiento de semillas es controlar una plaga de artrópodos, especialmente una plaga de insectos. Tal un tratamiento de semillas así involucra un efecto insecticida o una actividad insecticida proporcionando protección contra el daño hecho por la plaga de insectos a una semilla y/o una planta que crecimiento de la semilla.

Como se utiliza aquí, los términos “efecto insecticida” y “actividad insecticida” significa cualquier acción directa e indirecta sobre la plaga objetivo (que puede ser cualquier plaga, pero incluye de acuerdo con la invención una plaga de artrópodos y preferiblemente una plaga de insectos) que resulta en la reducción del daño de alimentación en las semillas tratadas así como también en los frutos, raíces, vástagos y/o follaje de las plantas que crecen a partir de las semillas tratadas cuando se compara con semillas no tratadas o a las plantas que crecen a partir de semillas no tratadas, respectivamente. Los términos “activo contra una plaga (primera o segunda)” también tiene el mismo significado. Tales acciones directas o indirectas incluyen dar muerte a la plaga, rechazar la plaga de las semillas, frutos, raíces, vástagos y/o follaje de la planta, inhibir la alimentación de la plaga en, o la colocación de sus huevos en, las semillas, frutos, raíces, vástagos y/o follaje de la planta, e inhibir o prevenir la reproducción de la plaga.

La plaga objetivo para la presente invención es cualquier insecto en etapa de desarrollo, preferiblemente un adulto o larva/ninfa, de cualquier insecto u otra plaga de artrópodos que se alimentan de la semilla, frutos, raíces y/o vástagos y follaje de la planta a ser protegida y/o coloca sus huevos en la planta a ser protegida y/o de otra forma causa daño económicamente significativo a las plantas o partes de la planta (por ejemplo al “reunir” otras plagas y/o al utilizar plantas o partes de la planta para anidar, como se conoce para, por ejemplo, ciertas especies de hormigas). Tales plagas incluyen pero no se limitan a insectos escozores, mascadores, mordedores o chupadores, en particular aquellos que pertenecen a las siguientes taxonomías:

- plagas del orden Lepidóptera, por ejemplo, *Acleris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clyisia ambiguella*, *Cnaphalocrosis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crociodolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliothis* spp., *Hellula undalis*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Ftorimaea operculella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* y *Yponomeuta* spp.;
- plagas del orden Coleóptera; por ejemplo, *Agriotes* spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., la familia Elateridae (“gusano de alambre”), *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Oryzaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tanymecus* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. y *Trogoderma* spp.;
- plagas del orden Ortóptera, por ejemplo, *Blatta* spp., *Blattella* spp., *Grylotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Periplaneta* spp., *Phytophaga* spp. y *Schistocerca* spp.;
- plagas del orden Isóptera, por ejemplo, *Reticulitermes* spp.;
- plagas del orden Tisanóptera, por ejemplo, *Franklinella* spp., *Hercinothrips* spp., *Taeniothrips* spp., *Thrips palmi*, *Thrips tabaci* y *Scirtothrips aurantii*;
- plagas del orden Heteróptera, por ejemplo, *Cimex* spp., *Distantiella theobroma*, *Dysdercus* spp., *Euchistus* spp., *Eurygaster* spp., *Leptocorisa* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahibergella singularis*, *Scotinophara* spp. y *Triatoma* spp.;
- plagas del orden Homóptera, por ejemplo, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Aonidiella* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci*, *Ceroplaster* spp., *Chrysomphalus aonidio*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Coccus hesperido*, *Empoasca* spp., *Eriosoma larigero*, *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Laodelphax* spp., *Lacanio comi*, *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphus* spp., *Myzus* spp., *Nehotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Paratoria* spp., *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pulvinaria aetiopica*, *Quadraspidiotus* spp., *Rhopalosiphos* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporarioro*, *Trioza erytrae* y *Unaspis citri*;
- plagas del orden Himenóptera, por ejemplo, *Acromyrmex*, *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Gilpinia politoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorio pharaonis*, *Myrmex* spp., *Neodiprion* spp., *Solenopsis* spp. y *Vespa* spp.;

ES 2 332 820 T3

- plagas del orden Díptera, por ejemplo, *Aedes spp.*, *Antherigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Culex spp.*, *Cuterebra spp.*, *Dacus spp.*, *Delia antiqua*, *Delia floralis*, *Drosophila melanogaster*, *Fannia spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Glossina spp.*, *Hylemia spp.*, *Hyppoderma spp.*, *Hyppobosca spp.*, *Liriomyza spp.*, *Lucilia spp.*, *Melanagromyza spp.*, *Musca ssp.*, *Oestrus spp.*, *Orseolia spp.*, *Oscinella spp.*, *Pegomya hyoscyami*, *Pegomya spp.*, *Phorbia spp.*, *Psila rosea*, *Rhagoletis pomonella*, *Sciara spp.*, *Stomoxis spp.*, *Tannia spp.* y *Tipula spp.*, en particular *Delia antiqua*, *Delia floralis*, *Hylemia spp.*, *Pegomya hyoscyami*, *Pegomya spp.* y *Phorbia spp.*;
- plagas del orden Colémbola, por ejemplo, *Onychiurus*.

De acuerdo con una realización particular, la plaga objetivo para el tratamiento de semillas de la presente invención es una plaga de insectos, preferiblemente una plaga díptera, más preferiblemente una mosca de la raíz o un gusano de la raíz. Aquellos que pertenecen a la familia Antómidos, y más preferiblemente aquellos que pertenecen a cualquiera de los géneros *Psila*, *Delia*, *Phorbia*, *Hylemia* y *Pegomya* que representan las plagas particulares objetivo de la presente invención.

Se puede utilizar el presente tratamiento de semillas para controlar dichas plagas objetivo y/o para proteger las semillas, raíces y/o las partes por encima de la tierra de campos, forrajeras, plantaciones de cultivo, invernaderos, huertos o viñedos, plantas ornamentales, plantación de árboles o bosques y/o de cualquier otra planta o plantas de interés. Las semillas que son útiles en la presente invención pueden ser las semillas de cualesquier de especies de plantas.

En particular, las semillas pueden ser de tubérculos y vegetales de bulbos, tales como arracacha, arrurruz, alcachofa, cannas, mandioca, zanahoria, raíz del chayote, juncia avellanada, malanga, jengibre, lerén, cebolla, patata, rábano, tanier, cúrcuma, jiquima, ñame; vegetales frondosos, tales como amaranto, rúcula, cardo, apio, lechuga de tallo, perifollo, crisantemo, berro, diente de león, caña agria, endibia, hinojo, berza, puerro, lechuga, del orzaga, perejil, verdolaga, repollo morado, ruibarbo, espinaca, cardo suizo, tampala, brassica de cabeza tallo, tal como brócoli, coles de Bruselas, col, coliflor, brécol, col rizado, colinabo; brassica de hojas verdes, por ejemplo rapini, la col, coles, col rizada, mizuna, hojas de mostaza, mostaza hindú, colza forrajera; legumbres de fruto tales como habas, chile, postcosecha, berenjena, uchuva, pepino, guisante, pimienta, tomatillo, tomate. Se prefiere que la semilla sea brócoli, zanahoria, col, especialmente semillas de col de China, de col roja, col saboy, col blanca, apio, coliflor, colinabo y rábano.

Es más preferible si la plaga pertenece a los Antómidos, en particular a cualquiera de los géneros *Psila*, *Delia*, *Phorbia*, *Hylemia* y *Pegomya*, y la semilla es una semilla de brócoli, una semilla de col o una semilla de zanahoria.

La invención por lo tanto también se relaciona con un método para proteger tubérculos o vegetales de bulbo, vegetales frondosos, brassica de hojas verdes, vegetales de fruto, especialmente brócoli, zanahorias y col.

Como se utiliza aquí, los ingredientes comprenden ingredientes activos y agentes auxiliares.

En la presente invención, un “ingrediente activo” es un compuesto o una combinación de compuestos que ejercen directamente un efecto biológicamente relevante, preferiblemente un efecto insecticida como se describió anteriormente.

Para ampliar el espectro de acción, también se puede emplear el ingrediente activo, es decir la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable de la misma, junto con otros ingredientes activos que son útiles en el tratamiento de semillas, por ejemplo junto con fungicidas, insecticidas, moluscicidas, nematocidas, herbicidas, algicidas, bactericidas, rodenticidas, repelentes de pájaros/mamíferos, reguladores de crecimiento, o si no fertilizantes.

La siguiente lista de ingredientes activos con los que se puede utilizar la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma de acuerdo con la invención se destinan para ilustrar las posibles combinaciones, pero no se impone ninguna limitación:

- Fungicidas:
- Insecticidas/acaricidas:
- organo(tio)fosfatos, tales como acefato, diazinon, malatión, metil-paratión, profenofos, sulprofos, terbufos;
- carbamatos, tales como metomilo, tiodicarb, fenotiocarb;
- piretroides, tales como ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, etofenprox, permetrina, silafluofen;
- agonistas/antagonistas del receptor nicotínico, tales como imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid;
- antagonistas GABA, tales como endosulfan, fipronilo;

ES 2 332 820 T3

- insecticidas de lactona macrocíclica, tales como abamectina, emamectina, milbemectina, nemamectina, moxidectina, espinosad;
- formamidas, tales como amitraz, clordimeform, hidrametilnon, clorfenamidina;
- no acopladores, tales como clorfenapir;
- Moluscicidas;
- Nematicidas;
- Herbicidas;
- Algicidas;
- Bactericidas;
- Rodenticidas;
- Repelentes de pájaros/mamíferos;
- Reguladores de crecimiento;
- Fertilizantes.

Los moluscicidas, nematicidas, herbicidas, algicidas, bactericidas, rodenticidas, repelentes de pájaros/mamíferos, reguladores de crecimiento, y fertilizantes son bien conocidos por una persona experta en la técnica.

De acuerdo con una realización particular, la fenilsemicarbazona de fórmula (I), en particular metaflumizona, o una sal agrícolamente aceptable de la misma se utiliza en combinación con fipronilo.

Si la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se emplea junto con un ingrediente activo adicional, especialmente con fipronilo, la proporción en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma a la cantidad del ingrediente activo adicional está usualmente en el rango de 1:10 100:1, preferiblemente en el rango de 1:50 a 50:1, y en particular en el rango de 1:10 a 10:1.

Si se emplea la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma junto con un ingrediente activo adicional, se puede aplicar el último simultáneamente con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma o después de un corto intervalo de tiempo, por ejemplo dentro de unos pocos días antes o después del tratamiento con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su sal. En el caso de aplicación simultánea, se puede efectuar el tratamiento de la semilla en una etapa paso en donde se aplica una composición que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma y el ingrediente activo adicional, o si no en pasos separados en donde se aplican formulaciones diferentes de los ingredientes activos individuales.

Se pueden variar las concentraciones de ingrediente activo en preparación listas para uso dentro de rangos sustanciales. En general, ellos están en el rango de 0.01 y 80% en peso, frecuentemente en el rango de 0.1 a 50% en peso, preferiblemente en el rango de 0.5 y 20% en peso, con base en el peso total de la preparación. También se pueden utilizar los ingredientes activos exitosamente en forma concentrada, que es posible aplicar a las preparaciones de semilla con más de 80% en peso del ingrediente activo, o aún el ingrediente activo sin adiciones. La cantidad de aditivos generalmente no excederá 30% en peso, preferiblemente 20% en peso, y está, en particular, en el rango de 0.1 a 20% en peso, en cada caso con base en el peso total de la preparación.

En principio, se pueden emplear todos los métodos habituales para tratar y en particular fertilizar tal como recubrimiento (por ejemplo granulación) e imbibición (por ejemplo remojo) de semillas ed. Específicamente, el tratamiento de semillas sigue un procedimiento en el que se expone la semilla a la cantidad específicamente deseada de una preparación que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. La preparación puede ser una formulación que se aplica como tal o después de diluirla previamente, por ejemplo con agua; por ejemplo, puede ser conveniente para diluir las formulaciones de tratamiento de semillas 2-10 veces que llevan a concentraciones en las composiciones listas para uso de 0.01 a 60% en peso del compuesto activo en peso, preferiblemente 0.1 a 40% en peso. Usualmente, se emplea un dispositivo que es adecuado para este propósito, por ejemplo un mezclador para componentes sólidos o sólidos/líquidos hasta que la preparación se distribuya uniformemente en la semilla. Así, se puede aplicar la preparación a las semillas mediante cualquier metodología de tratamiento estándar de semillas, que incluye pero no se limita a mezclar en un contenedor (por ejemplo, una botella, bolsa o vaso), aplicación mecánica, movimiento de rotación, rociado, e inmersión. Si es apropiado, esto se sigue por secado.

ES 2 332 820 T3

Realizaciones particulares de la presente invención comprenden recubrimiento e imbibición de semilla (por ejemplo remojo). “Recubrimiento” denota cualquier proceso que dota las superficies exteriores de las semillas parcial o completamente con una capa o capas de un material no vegetal, e “imbibición” cualquier proceso que resulta en la penetración del ingrediente activo(s) en las partes germinales de la semilla y/o su vaina natural, (interna) cáscara, casco, cubierta, capullo y/o envoltura. La invención por lo tanto también se relaciona con un tratamiento de semillas que comprende proporcionar semillas con un recubrimiento que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, y con un tratamiento de semillas que comprende imbibición de semillas con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

El recubrimiento es particularmente efectivo en la acomodación de las altas cargas de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, que se puedan requerir para tratar plagas de artrópodos típicamente refractarias, aunque al mismo tiempo prevenir fitotoxicidad no aceptable debido a la carga incrementada de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

Se puede aplicar el recubrimiento a las semillas utilizando técnicas y máquinas de recubrimiento convencional, tales como técnicas de lecho fluidizado, método de moles con rodillo, tratadores de semilla rotoestáticos, y recubridores de tambor. Otros métodos tales como la técnica de lecho de vertido también pueden ser útiles. Se pueden predimensionar las semillas antes de recubrimiento. Después del recubrimiento, se secan típicamente las semillas y luego se transfieren a una máquina para dimensionar. Tales procedimientos son bien conocidos en la técnica. Los métodos y aparatos de recubrimiento de semilla para su aplicación se describen en, por ejemplo, Pat. U.S. Nos. 5,918,413, 5,891,246, 5,554,445, 5,389,399, 5,107,787, 5,080,925, 4,759,945 y 4,465,017.

En otra realización particular, la fenilsemicarbazona sólida de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable de la misma, por ejemplo como una formulación particulada fina sólida, por ejemplo se puede mezclar directamente un polvo, o polen, con semillas. Opcionalmente, se puede utilizar un agente de adherencia para efectuar la adherencia del sólido, por ejemplo el polvo, a la superficie de la semilla. Por ejemplo, se puede mezclar una cantidad de semilla con un agente de adherencia (que incrementa la adhesión de las partículas en la superficie de la semilla) y opcionalmente se agita para fomentar recubrimiento uniforme de la semilla con el agente de adherencia. Por ejemplo, se puede mezclar la semilla con una cantidad suficiente de agente de adherencia, que lleva a un recubrimiento parcial o completo de la semilla con el agente de adherencia. La semilla pretratada de esta forma luego se mezcla con una formulación sólida que contienen la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma para lograr la adhesión de la formulación sólida en la superficie del material de semilla. Se puede agitar la mezcla mediante movimiento de rotación, para fomentar el contacto del agente de adherencia con la metaflumizona sólida o su sal, originado por lo tanto la fenilsemicarbazona sólida de fórmula (I) o su sal para pegar a la semilla.

Otro método particular para tratar la semilla con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma es la imbibición. Por ejemplo, se puede combinar la semilla durante un periodo con una solución acuosa que comprende de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 75% en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en un disolvente tal como agua. Preferiblemente la concentración de la solución es de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso. Durante el periodo en el que se combina la semilla con la solución, la semilla toma (embibe) por lo menos una porción de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. Opcionalmente, se puede agitar la mezcla de semilla y solución, por ejemplo mediante agitación, giro, movimiento de rotación, u otros medios. Después del proceso de imbibición, se puede separar la semilla de la solución y opcionalmente se seca en una forma adecuada, por ejemplo mediante percusión o secado por aire.

En aún otra realización particular de la presente invención, se puede introducir la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma sobre o en una semilla mediante el uso de cebadora de matriz. Por ejemplo, se puede mezclar una cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma con un material de matriz sólido, y luego se puede colocar la semilla en contacto con el material de matriz sólido durante un periodo para permitir a la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su sal ser introducida a la semilla. Luego se puede separar opcionalmente la semilla del material de matriz sólido y almacenar o utilizar, o, preferiblemente, se puede almacenar o plantar/sembrar directamente la mezcla de material de matriz sólido más la semilla.

Como se describió anteriormente, la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma y opcionalmente el ingrediente o ingredientes activos adicionales se pueden utilizar como tal, que es, sin ningún agente auxiliar presente. Sin embargo, la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su sal y los ingredientes activos adicionales se aplican típicamente a las semillas en la forma de una composición.

Como se utiliza aquí, una “composición” comprende por lo menos un ingrediente activo y por lo menos un agente auxiliar.

El término “agente auxiliar” se refiere a un compuesto o combinación de compuestos que no ejerce su propio efecto biológicamente relevante, pero soporta los efectos de los ingredientes activos. Cuando se utilizan agentes auxiliares, se selección dependerá de los ingredientes activos y de los procedimientos para el tratamiento de semillas.

ES 2 332 820 T3

Usualmente, las composiciones así comprenden un componente ingrediente activo (“A”) y un componente agente auxiliar (“B”). El componente ingrediente activo (“A”) de la composición comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma (“A1”) y opcionalmente uno o más ingredientes activos adicionales (“A2”). El componente agente auxiliar (“B”) comprende uno o más agentes auxiliares.

En general, las composiciones comprenden de 0.005% en peso a 95% en peso, preferiblemente de 0.1% en peso a 90% en peso, en particular de 5% en peso a 50% en peso, del componente ingrediente activo “A”, el balance se forma por el “B”. En este contexto, se emplean los ingredientes activos en una pureza de 90% a 100%, preferiblemente 95% a 100% (de acuerdo con el espectro RMN). De acuerdo con una realización particular, el componente “A” consiste esencialmente de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, es decir el ingrediente activo de la composición es la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

En una realización particular de la invención, la composición puede comprender adicionalmente uno o más repelentes para animales de sangre caliente, por ejemplo pájaros, perros y erizos, por ejemplo vanilil amida de ácido nonanoico. La cantidad de repelente variará preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, con base en el peso total de la composición.

De acuerdo con una realización particular, la composición es una formulación de tratamiento de semillas. Una formulación de tratamiento de semillas utilizada de acuerdo con la presente invención comprende por lo menos un agente auxiliar que es específicamente adecuado para el tratamiento de semillas, es decir un agente auxiliar que en particular promueve la adhesión de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma a y/o penetración en las semillas y/o de otra forma mejora la estabilidad y/o manejabilidad de la composición o las semillas aquí. Así, la presente invención también se relaciona con el uso de una formulación de tratamiento de semillas, que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, por lo menos unos agentes auxiliares de tratamiento de semillas, y opcionalmente uno o más agentes auxiliares adicionales.

En particular, los agentes auxiliares de tratamiento de semillas se seleccionan del grupo que consiste de agentes adecuados par recubrimientos de semilla, materiales de recubrimiento, agentes adecuados para materiales de cebado de matriz sólida, mejoradores de penetración adecuados para promover la imbibición de la semilla, colorantes, anticongelantes; y agentes de gelación.

De acuerdo con una realización preferida, el material de recubrimiento de semilla comprende un aglutinante (o adherente). Opcionalmente, el material de recubrimiento también comprende uno o más agentes auxiliares de tratamiento de semillas adicionales seleccionados del grupo que consiste de llenadores y plastificadores.

Los aglutinantes (o adherentes) son todos aglutinantes habituales (o adherentes) que se pueden emplear en la formulación de tratamiento de semillas. Los aglutinantes (o) que son útiles en la presente invención preferiblemente comprende un polímero adhesivo que puede ser natural o parcial o completamente sintético y no tiene efecto fitotóxico en la semilla a ser recubierta. Preferiblemente, el aglutinante (o adherente) es biodegradable. Preferiblemente el aglutinante o adherente se escoge para actuar como un matriz para la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

El aglutinante (o adherente) se puede seleccionar de poliésteres, poliéter ésteres, polianhídridos, poliéster uretanos, poliéster amidas; polivinil acetatos; copolímero de polivinil acetato; polivinil alcoholes y tilosa; copolímeros de polivinil alcohol; polivinilpirrolidonas; polisacáridos, que incluyen almidones, almidones modificados y derivados de almidón, dextrinas, maltodextrinas, alginatas, chitosanos y celulosas, ésteres de celulosa, éteres de celulosa y éter ésteres de celulosa que incluyen etilcelulosas, metilcelulosas, hidroximetilcelulosas, hidroxipropilcelulosas y carboximetilcelulosa; grasas, aceites; proteínas, que incluyen caseína, gelatina y zeínas; gama arábica; shellacs; cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno; lignosulfonatos, en particular lignosulfonatos de calcio; poliacrilatos, polimetacrilatos y copolímeros acrílicos; polivinilacrilatos; óxido de polietileno; polibutenos, poliisobutenos, poliestireno, polietilenoaminas, polietilenamidas; polímeros y copolímeros de acrilamida y; acrilato de polihidroxietilo, monómeros de metilacrilamida; y policloropreno. En una realización particular, el aglutinante es un polímero termoplástico.

En una realización particular de la invención la formulación de tratamiento de semillas contiene por lo menos un poliéster, que, en particular, se selecciona de polilactidas, poliésteres parcialmente aromáticos (copolímeros de ácido tereftálico, ácido adípico y dioles alifáticos), poliglicólidos, polihidroxicanoatos y politartratos.

La cantidad de aglutinante (o adherente) en la formulación puede variar, pero estará en el rango de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 25% del peso total, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15%, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 10%.

Como se mencionó anteriormente, el material de recubrimiento también puede comprender opcionalmente un llenador. El llenador puede ser un absorbente o un llenador inerte, tal como se conoce la técnica, y pueden incluir harinas de madera, harinas de cereal, triturado de corteza de árbol, harina de madera y harina de cubierta de maní, azúcares, en particular polisacáridos, carbono activado, sólidos inorgánicos de grano fino, geles de sílice, silicatos, arcillas, carbón, tierra diatomácea, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, óxido de magnesio, sulfato de calcio

ES 2 332 820 T3

y similares. Las arcillas y los sólidos inorgánicos que se pueden utilizar incluyen bentonita de calcio, caolín, arcilla china, talco, perlita, mica, vermiculita, silicatos, polvo de cuarzo, montmorilonita, atapulgita, bolo, loes, piedra caliza, cal y mezclas de los mismos. Los azúcares que pueden ser útiles incluyen dextrina y maltodextrina. Las harinas de cereal incluyen harina de trigo, harina de avena y harina de cebada. El llenador también puede comprender sustancias fertilizantes tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y mezclas de los mismos.

El llenador se selecciona de tal manera que proporcionará un microclima apropiado para la semilla, por ejemplo el llenador se utiliza para incrementar el índice de carga de los ingredientes activos. El llenador puede ayudar en la producción o proceso del recubrimiento de la semilla. La cantidad de llenador puede variar, pero generalmente el peso de los componentes de llenador estarán en el rango de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 75% del peso total, más preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 50%, y even más preferiblemente aproximadamente 0.5% a 15%.

Se prefiere que el aglutinante (o adherente) se seleccione de tal manera que pueda servir como una matriz para la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. Mientras que los aglutinantes descritos anteriormente pueden todos ser útiles como una matriz, se prefiere que una fase sólida continua de uno o más compuestos aglutinantes se forme, a través del cual se distribuye como una fase discontinua de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma. Opcionalmente, un llenador y/o otros componentes también pueden estar presentes en la matriz. Se entiende que el término "matriz" incluye lo que se puede ver como un sistema de matriz, un sistema de reservorio o un sistema microencapsulado. En general, un sistema de matriz consiste de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma y un llenador dispersado uniformemente dentro de un polímero, mientras que un sistema de reservorio consiste de una fase separada que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su sal que se dispersa físicamente dentro de una fase polimérica, limitante de índice, circundante. La microencapsulación incluye el recubrimiento de partículas pequeñas o gotas de líquido, pero también para dispersiones en una matriz sólida.

Especialmente si la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma utilizada en el recubrimiento es una composición de tipo aceitoso y poco o nada del llenador está presente, esta puede ser útil para apresurar el proceso de secado al secar la composición. Esta etapa opcional se puede lograr mediante medios bien conocidos en la técnica y pueden incluir la adición de carbonato de calcio, caolín o arcilla bentonita, perlita, tierra diatomácea, o cualquier material absorbente que se agrega preferiblemente concurrentemente con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su capa de recubrimiento de sal para absorber el aceite o el exceso de humedad. La cantidad de absorbente necesaria para proporcionar efectivamente estará en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% del peso de la semilla.

Opcionalmente, el material de recubrimiento comprende un plastificador. Los plastificadores se utilizan típicamente para hacer la película que se forma por la capa de recubrimiento más flexible, para mejorar la adhesión y la capacidad de aspersión, y para mejorar la velocidad de procesamiento. La flexibilidad de película mejorada es importante para minimizar astillado, escamación o ruptura durante el almacenamiento, manejo o procesos de siembra. Se pueden utilizar varios plastificadores; sin embargo, los plastificadores útiles incluyen polietilenglicol, glicoles de polialquileno oligoméricos, glicerol, alquilbencilftalatos, en particular butilbencilftalato, glicol benzoatos y compuestos relacionados. El rango de plastificador en la capa de recubrimiento estará en el rango de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 20% en peso.

Los agentes adecuados para los materiales de cebado de matriz sólida que son útiles en la presente invención incluyen poli(acrilamida), almidón, arcilla, sílice, alúmina, suelo, arena, poliurea, poli(acrilato), o cualquier otro material capaz de absorber la fenilsemicarbazona de fórmula (I) durante un tiempo liberar tal fenilsemicarbazona de fórmula (I) en o sobre la semilla. Es útil asegurarse que la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o sal de la misma y el material de matriz sólido son compatibles uno con otro. Por ejemplo, el material de matriz sólido se debe escoger de tal manera que puede liberar la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o su sal en un índice razonable, por ejemplo durante un periodo de minutos, horas, o días.

Los mejoradores de penetración adecuados para promover la imbibición de semilla incluyen compuesto activos de superficie agrícolamente aceptables. La cantidad de los mejoradores de penetración usualmente no excederá el 20% en peso, con base en el peso total de la formulación. Preferiblemente, la cantidad de los mejoradores de penetración estará en el rango de 2% a 20% en peso.

Los colorantes de acuerdo con la invención son todos tintes y pigmentos que son habituales para tales propósitos. En este contexto, se pueden utilizar los pigmentos, que son moderadamente solubles en agua, y tintes, que son solubles en agua. Ejemplos que se pueden mencionar son los colorantes, tintes y pigmentos conocidos bajo los nombres de Rodamina B, C. I. Pigmento Rojo 112 y C. I. Disolvente Rojo 1, Pigmento Azul 15:4, Pigmento Azul 15:3, Pigmento Azul 15:2, Pigmento Azul 15:1, Pigmento Azul 80, Pigmento Amarillo 1, Pigmento Amarillo 13, Pigmento Rojo 48:2, Pigmento Rojo 48:1, Pigmento Rojo 57:1, Pigmento Rojo 53:1, Pigmento Naranja 43, Pigmento Naranja 34, Pigmento Naranja 5, Pigmento Verde 36, Pigmento Verde 7, Pigmento Blanco 6, Pigmento Marrón 25, Violeta Básico 10, Violeta Básico 49, Rojo Ácido 51, Rojo Ácido 52, Rojo Ácido 14, Azul Ácido 9, Amarillo Ácido 23, Rojo Básico 10, Rojo Básico 108. La cantidad de colorantes usualmente no excederá el 20% en peso de la formulación y preferiblemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la formulación. Esta generalmente se prefiere

ES 2 332 820 T3

si los colorantes también son activos como repelentes para animales de sangre caliente, por ejemplo óxido de hierro, TiO_2 , azul de Prusia, tintes de antraquinona, tintes azo y tintes de ftalocianuro de metal.

5 Los anticongelantes que se pueden emplear especialmente para las formulaciones acuosas son en principio todas aquellas sustancias que llevan a una depresión del punto de fusión del agua. Los anticongelantes adecuados comprenden alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, butanoles, glicol, glicerina, dietilenglicol y similares. Típicamente, la cantidad de anticongelante no excederá el 20% en peso y frecuentemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la formulación.

10 Los agentes de gelación que son adecuados son todas las sustancias que se pueden emplear para tales propósitos en composiciones agroquímicas, por ejemplo derivados de celulosa, derivados de ácido poliacrílico, xantano, arcillas modificadas, en particular filosilicatos modificados orgánicamente y silicatos altamente dispersos. Un agente de gelificación particularmente adecuado es carragenina (Satiagel (r)). Usualmente, la cantidad de agente de gelificación no excederá el 5% en peso de la formulación y preferiblemente varía de 0.5 a 5% en peso, con base en el peso total de la formulación.

20 Los agentes auxiliares adicionales que pueden estar presentes en la formulación de tratamiento de semillas incluyen disolventes, humectantes, dispersantes, emulsificadores, tensoactivos, estabilizadores, coloides protectores, antiespumantes, y conservantes.

Ejemplos de disolventes adecuados son agua y disolventes orgánicos tales como disolventes aromáticos (por ejemplo productos Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, bencil alcohol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (glicol diacetato), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. En principio, también se pueden utilizar las mezclas de disolvente. Sin embargo, de acuerdo con una realización particular, las formulaciones de la presente invención contienen menos de 10% en peso y preferiblemente menos de 6% en peso de dichos disolventes orgánicos.

30 Los compuestos activos de superficie son todos aquellos tensoactivos que son adecuados para formular agroquímicos activos, en particular para la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma, y que pueden ser no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfotéricos. De acuerdo con su acción, los tensoactivos - algunas veces denominados como "aditivos" - se pueden dividir en humectantes, dispersantes, emulsificadores o coloides protectores; sin embargo, estos grupos particulares se pueden traslapar y no se dividen estrictamente. Típicamente, la cantidad de tensoactivos no excederá 20% en peso y frecuentemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la formulación.

40 Los humectantes adecuados son todas aquellas sustancias que promueven la humectación y que se utilizan convencionalmente para formular ingredientes activos agroquímicos. Se pueden utilizar preferiblemente los alquilnaftaleno-sulfonatos tales como diisopropil- o diisobutilnaftaleno-sulfonatos.

45 Los dispersantes y/o emulsificadores que son adecuados son todos dispersantes o emulsificadores no iónicos, aniónicos y catiónicos convencionalmente utilizados para formular ingredientes activos agroquímicos. Los siguientes se pueden utilizar preferiblemente: dispersantes y/o emulsificadores no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes y/o emulsificadores no iónicos o aniónicos.

50 Los dispersantes y/o emulsificadores no iónicos adecuados que se pueden emplear son, en particular, copolímeros de bloque óxido de etileno/óxido de alquileno, alquilfenol poliglicol éteres y triestirilfenol poliglicol éteres, por ejemplo polioxietileno octilfenol éter, isoocetilfenol etoxietilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenol poliglicol éter, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol y condensado de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno alquil éter, polioxipropileno etoxilado, lauril alcohol poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol y metilcelulosa. Sin embargo, de acuerdo con una realización particular, las formulaciones de la presente invención contienen menos de 10% en peso y preferiblemente menos de 6% en peso de copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de alquileno, y, más particularmente, menos de 10% en peso y preferiblemente menos de 6% en peso de dichos dispersantes y/o emulsificadores no iónicos.

55 Los dispersantes y/o emulsificadores aniónicos adecuados que se pueden emplear son, en particular, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio de ácido ligninsulfónico, ácido naftaleno-sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftaleno-sulfónico, alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y glicol éteres de alcohol graso sulfatados, adicionalmente condensados de arilsulfonato/formaldehído, por ejemplo condensados de naftaleno sulfonatado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftaleno-sulfónico con fenol y formaldehído, ligninsulfonatos, licores residuales de lignin-sulfito, derivados fosfatados y sulfatados de metilcelulosa, y sales de ácido poliacrílico.

60 Los coloides protectores son típicamente solubles en agua, polímeros anfífilos. Ejemplos incluyen proteínas y proteínas desnaturalizadas tales como caseína, polisacáridos tales como derivados de almidón solubles en agua y derivados de celulosa, en particular almidón modificado hidrófobo y celulosas, adicionalmente policarboxilatos tales como ácido poliacrílico y copolímeros de ácido acrílico, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, polivinil aminas, polietileno iminas y polialquileno éteres.

ES 2 332 820 T3

Los antiespumantes que se pueden emplear son todas aquellas sustancias que inhiben el desarrollo de espuma y que se utilizan convencionalmente para formular ingredientes activos agroquímicos. Los antiespumantes de silicona, es decir emulsiones de silicona acuosa (por ejemplo Silikon(r) SRE por Wacker o Rhodorsil(r) por Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos y sales de los mismos, por ejemplo estearato de magnesio son particularmente adecuados. Usualmente, la cantidad de antiespumante no excederá 3% en peso de la formulación y preferiblemente varía de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación.

Los conservantes que se pueden emplear son todos conservantes utilizados para tales propósitos en composiciones agroquímicas. Ejemplos que se pueden mencionar son diclorofeno, isotiazoleno y isotiazolona tales como 1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona, clorhidrato de 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 5-cloro-2-(4-clorobencil)-3(2H)-isotiazolona, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona, clorhidrato de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 4,5-dicloro-2-ciclohexil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, complejo de cloruro de calcio-2-metil-2H-isotiazol-3-ona-c, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona y bencil alcohol hemiformal. Usualmente, la cantidad de conservantes no excederá 2% en peso de la formulación y preferiblemente varía de 0.01 a 1% en peso, con base en el peso total de la formulación.

La persona experta está esencialmente familiarizada con las composiciones agrícolas de los ingredientes activos. Ejemplos incluyen concentrados solubles en agua (SL, LS), concentrados dispersables (DC), concentrados emulsificables (EC), emulsiones (EW, EO, ES), suspensiones (SC, OD, FS), gránulos dispersibles en agua (WG, SG), polvos dispersables en agua o solubles en agua (WP, SP, SS, WS), pólenes o polvos pulverizados (DP, DS), gránulos (GR, FG, GG, MG), soluciones ULV (UL) y formulaciones de gel (GF). El trabajador experto se familiariza con tales composiciones, por ejemplo de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fungicides Chapter 4, 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, 1997 and Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (República Federal de Alemania), 2001.

Para propósitos de tratamiento de semillas, se pueden aplicar tales composiciones como tal o después de adición de un líquido adecuado, en particular agua, con el fin de disolver, emulsificar, dispersar, suspender o diluir la composición. El tipo de preparación lista para usar aplicada a las semillas depende del tipo de composición utilizada y el método utilizado para tratar las semillas.

Se pueden preparar tales composiciones en la forma conocida (ver por ejemplo para revisión US 3,060,084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th-Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, páginas 8-57 y et seq. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558; US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance *et al.*, Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 and Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8)), por ejemplo al extender el componente ingrediente activo con uno o más agente auxiliares.

Los siguientes ejemplos ilustran simplemente dichas composiciones:

A. Concentrados soluciones solubles en agua (SL, LS)

10 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se disuelven en 90 partes en peso de agua o un disolvente soluble en agua. Como una alternativa, se agregan humectantes u otros auxiliares a la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. La fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se disuelve luego de dilución con agua, por lo cual se obtiene una formulación con 10% (p/p) de metaflumizona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

B. Concentrados Dispersables (DC)

Se disuelven 20 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. La dilución con agua da una dispersión, por lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

C. Concentrados emulsificables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en 7 partes en peso de xileno con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso). La dilución con agua da una emulsión, por lo cual se obtiene una formulación con 15% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

ES 2 332 820 T3

D. Emulsiones (EW, EO, ES)

5 Se disuelven 125 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecilmecanosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso). Se introduce esta mezcla en 30 partes en peso de agua por medio de una máquina emulsificadora (por ejemplo Ultraturax) y se hace en una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión, por lo cual se obtiene una formulación con 25% (p/p) de metaflumizona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

10

E. Suspensiones (SC, OD, FS)

15 En un molino de bolas agitado, se muelen 20 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma con adición de 10 partes en peso de dispersantes, humectantes y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico para dar una suspensión de compuesto activo(s) fina. La dilución con agua da una suspensión estable de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, por lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

20

F. Gránulos dispersables en agua (WG, SG)

25 Se muelen 50 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma finamente con adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes y se hacen como gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de dispositivos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de rociado, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión o solución estable de los compuestos activo(s), por lo cual se obtiene una formulación con 50% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

30

G. Polvos dispersables en agua y solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

35 75 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se muelen en un molino de rotor-estator con adición de 25 partes en peso de dispersantes, humectantes y gel de sílice. La dilución con agua da una dispersión o solución estable de los compuestos activo(s), por lo cual se obtiene una formulación con 75% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

H. Polvos pulverizados y pólenes (DP, DS)

40 Se muelen 5 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma finamente y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto da un producto pulverizado que tiene 5% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

45

I. Gránulos (GR, FG, GG, MG)

50 Se muele finamente 0.5 parte en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma y se asocia con 95.5 partes en peso de portadores, por lo cual se obtiene una formulación con 0.5% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. Los métodos actuales son extrusión, rociado-secado o el lecho fluidizado. Esto da gránulos para ser aplicados no diluidos para uso foliar.

J. Soluciones ULV (UL)

55 Se disuelven 10 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto que tiene 10% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma, que se aplica no diluida para uso foliar.

60

K. Formulaciones de gel (GF)

65 En un molino de bolas agitado, 20 partes en peso de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma se muelen con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de un agente gelificante se humedece y 70 partes en peso de agua o de un disolvente para dar una suspensión de compuestos activo(s) fina. La dilución con agua da una suspensión estable de la metaflumizona o una sal agrícolamente aceptable de la misma, por lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

ES 2 332 820 T3

Para el tratamiento de semillas utilizadas de acuerdo con la presente invención, se prefieren polvos tales como polvos dispersables en agua, solubles en agua y pulverizados, pólenes y suspensiones. Adicionalmente, se prefieren formulaciones en gel. También, se pueden usar convenientemente concentrados solubles en agua y emulsiones.

5 De acuerdo con la presente invención, las siguientes formulaciones se prefieren particularmente: concentrados fluibles (especialmente FS); soluciones (especialmente LS); polvos para tratamiento seco (especialmente DS); polvos dispersables en agua para tratamiento de suspensión (especialmente WS); polvos solubles en agua (especialmente SS) y emulsiones (especialmente ES). También se prefieren formulaciones en gel (especialmente GF). Se puede aplicar esta formulación a la semilla diluida o no diluida.

10 De acuerdo con una realización particular, se utiliza una formulación FS para tratamiento de semillas. Típicamente, una formulación FS puede comprender 1 a 800 g/l de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma, 1 a 200 g/l del tensoactivo, 0 a 200 g/l del agente anticongelante, 0 a 400 g/l del aglutinante, 0 a 200 g/l de un colorante y hasta 1 litro de un disolvente, preferiblemente agua.

15 De acuerdo con una realización particular adicional, la formulación de tratamiento de semillas utilizada de acuerdo con la presente invención es una formulación de recubrimiento de semilla.

20 Tales formulaciones de recubrimiento de semilla comprenden la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma, por lo menos un aglutinante (o adherente) y opcionalmente por lo menos un agente auxiliar adicional que se selecciona del grupo que consiste de llenadores y plastificadores.

25 Las formulaciones de recubrimiento de semilla que comprenden aglutinantes, llenadores y/o plastificadores son bien conocidas en la técnica. Las formulaciones de recubrimiento de semilla se describen, por ejemplo, en las Pat. U.S. Nos. 5,939,356, 5,882,713, 5,876,739, 5,849,320, 5,834,447, 5,791,084, 5,661,103, 5,622,003, 5,580,544, 5,328,942, 5,300,127, 4,735,015, 4,634,587, 4,383,391, 4,372,080, 4,339,456, 4,272,417 y 4,245,432, entre otras.

30 La cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma que se incluye en la formulación de recubrimiento variará dependiendo del tipo de semilla, pero la formulación de recubrimiento contendrá una cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma que es efectiva insecticidamente. En general, la cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma en la formulación de recubrimiento variará de aproximadamente 0.005 a aproximadamente 75% del peso total. Un rango más preferido para la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 40%; más preferido es de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 20%.

35 La cantidad de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma que está incluida en la formulación de recubrimiento se determina fácilmente por un experto en la técnica y variará dependiendo del tamaño y otras características (estructura superficie etc.) de la semilla a ser recubierta. La fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma de la formulación de recubrimiento no debe inhibir la germinación de la semilla y debe ser eficaz en proteger la semilla y/o la planta durante ese tiempo en el ciclo de vida del insecto objetivo en el que este causa lesión a la semilla o planta. En general, el recubrimiento será eficaz durante aproximadamente 0 a 120 días, preferiblemente durante aproximadamente 0 a 60 días, después de sembrar.

45 Las formulaciones de recubrimiento formadas con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma son capaces de efectuar una velocidad lenta de liberación de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma mediante difusión o movimiento a través de la matriz en la semilla o en el medio circundante.

50 La presente invención también proporciona el uso de una semilla que ha sido tratada por el método descrito anteriormente. También proporciona el uso de una semilla obtenible por el método descrito anteriormente.

55 Adicionalmente, la presente invención también proporciona el uso de una semilla que ha sido tratada con la formulación de tratamiento de semillas descrita anteriormente, y en particular una semilla que se recubre con la formulación o contiene esta. También se proporciona el uso de una semilla obtenible al utilizar la formulación descrita anteriormente.

60 El término "recubierto con y/o contiene" aquí significa que la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma es para la mayor parte de la superficie de la semilla en el tiempo de aplicación, aunque una mayor o menor parte de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma puede penetrar la semilla, dependiendo del método de aplicación. Cuando la dicha semilla se replanta, puede absorber la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma.

Todavía adicionalmente, la presente invención se relaciona con una semilla, especialmente una semilla no sembrada, que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma.

65 De acuerdo con una realización, tal una semilla que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o una sal agrícola aceptable de la misma tiene un recubrimiento, en donde el recubrimiento comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma. De acuerdo con una realización adicional, tal una semilla que comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícola aceptable de la misma es una semilla cuya

ES 2 332 820 T3

parte germinal y/o vaina natural, cubierta, capullo y/o envoltura comprende la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma. También, la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal agrícolamente aceptable de la misma puede estar presente en el recubrimiento y la parte germinal y/o vaina natural, cubierta, capullo y/o envoltura de la semilla.

5 Preferiblemente, tales semillas comprenden una cantidad efectiva de la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable de la misma. De acuerdo con la anterior, las semillas se recubren, impregnan o recubre e impregnan en tal una forma que se reduce el daño por la plaga durante la germinación y emergencia.

10 Las semillas tratadas con la fenilsemicarbazona de fórmula (I) o la sal de la misma se pueden envolver con un sobrecubrimiento de película para proteger el recubrimiento de fenilsemicarbazona. Tal sobrecubrimiento se conoce en la técnica y se puede aplicar utilizando técnicas de recubrimiento de lecho fluidizado y de película de tambor.

15 Se utilizan las semillas para la propagación de plantas. Se pueden plantar/sembrar y cultivar las semillas.

A menos que se indique de otra forma, todas las cantidades son en % en peso se refieren a al peso total de la composición (o formulación).

20 Ejemplos

La invención será ilustrada por los siguientes ejemplos, los cuales no deberían ser asumidos como limitantes de la invención.

25 Ejemplo 1

Ausencia de fototoxicidad de la metaflumizona

30 Para determinar el efecto del tratamiento de semillas en la viabilidad de las semillas y plantas que brotan, se tratan semillas de zanahoria con metaflumizona, recubiertas con el insecticida clorfenvinfos (disponible comercialmente bajo, y aquí referido con, el nombre Birlane™) o se dejan sin tratar, luego se siembran y se cultivan bajo condiciones ambientales controladas. En el día 20 y día 43, respectivamente, se evalúa el porcentaje de semillas que ha brotado. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

35

TABLA 1

Porcentaje de plantas en crecimiento

40

	Día 35	Día 91
Sin tratamiento	47 %	51 %
Tratamiento con metaflumizona (100 cc)	42 %	47 %
Comparación: Tratamiento con Birlane™	52 %	56 %

45

50 Los resultados están dentro de las variaciones experimentales esperadas. Se concluye que el tratamiento con metaflumizona o Birlane™ no ejerce influencia significativa en la viabilidad de las semillas de zanahoria.

Ejemplo 2

55 *Protección a corto plazo de zanahorias contra infestación con Psila rosae*

Con el fin de determinar la eficacia del recubrimiento de semilla contra larvas dípteras, se recubren semillas de zanahoria con dos diferentes concentraciones de metaflumizona, Birlane™ o se dejan sin tratar, luego se siembran y se cultivan como se describe en el Ejemplo 1. En el día 35 después de sembrar, se exponen las plantas a infestación por *Psila rosae*, que se monitorea mediante trampas de captura para adultos. 300 a 400 insectos por trampa indican presión de infestación regular. En los días 35 y 91; respectivamente, 100 plantas por campo se examinan para infestación de gusanos. Se muestran los resultados en la tabla 2.

65

ES 2 332 820 T3

TABLA 2

Porcentaje de plantas infectadas con Psila rosae

	Día 35	Día 91
Sin tratamiento	12	3%
Recubrimiento con metaflumizona (50 ml/unidad)	3%	12%
Recubrimiento con metaflumizona (100 ml/unidad)	7%	10%
Comparación: Recubrimiento con Birlane™	9%	12%

Todos los productos de prueba se aplican al recubrimiento de semilla de semillas de zanahoria. Se aplica Birlane™ de acuerdo con las recomendaciones de la etiqueta para zanahorias. Se aplica la metaflumizona en 50 ml y 100 ml de producto formulado por unidad de semilla, respectivamente. Se conduce la evaluación del daño de la mosca de raíz en la zanahoria 35 y 91 días después de sembrar. Se evalúa la infestación al ensayar 100 raíces de zanahoria por tratamiento, y el número de plantas infestadas se registra. Las figuras incluidas en la tabla muestran el porcentaje de las plantas dañadas por el tratamiento.

Se concluye que el recubrimiento con metaflumizona o Birlane™ es efectivo en la reducción de daño temprano por gusanos. La metaflumizona prueba que es ligeramente más eficiente que el Birlane™ en la prevención de daño a plántulas durante las primeras semanas. En todos, el recubrimiento de semilla proporciona protección durante 2 - 3 meses.

Ejemplo 3

Ausencia de efectos a largo plazo del recubrimiento de semilla

El objetivo de este ensayo es la comparación directa de metaflumizona con la marca estándar Birlane™ en 100 ml de producto por unidad de semilla. La evaluación de la actividad considera la actividad residual de los productos hasta 124 días después de aplicación.

Se recubren semillas de zanahoria o se dejan no cubiertas, se siembran y se cultivan como se describe en el Ejemplo 2 y se someten a infestación con *Psila rosae* en una densidad de aproximadamente 300 a 400 insectos por trampa en los días 46 a 53 después de sembrar. En los días 82, 96, 110 y 124, respectivamente, se examinan 100 plantas por campo para infestación de gusanos. Se muestran los resultados en la tabla 3.

TABLA 3

Porcentaje de plantas infectadas con Psila rosae (largo plazo)

	Día 82	Día 96	Día 110	Día 124
Sin tratamiento	1.5%	10%	11%	26%
Tratamiento con metaflumizona (100 ml/unidad)	2%	4%	10%	22%
Tratamiento con Birlane™ (100 ml/unidad)	0.5%	2%	8%	11%

Así, la infestación con moscas a la zanahoria inicia lentamente con la primera evaluación (día 82) pero se incrementa lentamente durante el curso del ensayo y se eleva hasta un 26% de infestación en el control no tratado en la fecha de la última evaluación.

Si se concluye que el efecto protector del tratamiento de semillas con metaflumizona o Birlane™, que se ha mostrado en el Ejemplo 2 es efectivo durante los primeros dos a tres meses, desaparece gradualmente después de 3 - 4 meses. Este efecto es más marcado con metaflumizona que con Birlane™. El tratamiento de semillas con metaflumizona se puede considerar por lo tanto como no objetable ecológicamente.

ES 2 332 820 T3

Ejemplo 4

Eficacia de metaflumizona contra Psila rosae

- 5 Con el fin de cuantificar el efecto de la metaflumizona contra gusanos, se recubren semillas de zanahoria con diferentes concentraciones de metaflumizona, con Biplane™ o se dejan no recubiertas, luego se siembran y se cultivan como se describe en los Ejemplos anteriores.

10

TABLA 4

Dosificación efectiva de metaflumizona en el tratamiento de semillas de zanahoria

15

	Día 70	Día 97	Día 116
Sin tratamiento	0.6%	43%	64%
Tratamiento con metaflumizona (25 ml/unidad)	2%	33%	73%
20 Tratamiento con metaflumizona (50 ml/unidad)	1%	24%	61%
25 Tratamiento con metaflumizona (75 ml/unidad)	0%	14%	55%
Tratamiento con metaflumizona (100 ml/unidad) 0%	29%	55%	
30 Tratamiento con Birlane™	0.1%	23%	61%

25

30

Se concluye que el tratamiento con metaflumizona es efectivo como tratamiento con Birlane™.

35

Ejemplo 5

Eficacia de metaflumizona contra Diabrotica v. virgifera

- 40 La metaflumizona reduce el daño de la raíz en maíz originado por *Diabrotica v. virgifera* (1.25 mg de metaflumizona por grano; daño de raíz (escala de 1 a 6): 3.0 a 3.1 (tratamiento)/4.2 a 4.4 (control).

45

50

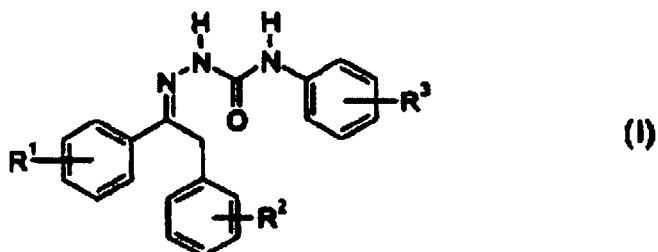
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para proteger una planta que crece a partir de una semilla contra una plaga, que comprende tratar la semilla con una cantidad efectiva de una fenilsemicarbazona de la fórmula



en donde R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄ y R³ es alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, o una sal agrícolamente aceptable de los mismos.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R¹ es 3-CF₃ y R² es 4-CN y R³ es 4-OCF₃.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la semilla es de un tubérculo o vegetal de bulbo, un vegetal frondoso, una brásica verde frondosa, o un vegetal de fruto.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la semilla es de brócoli, zanahoria o col.

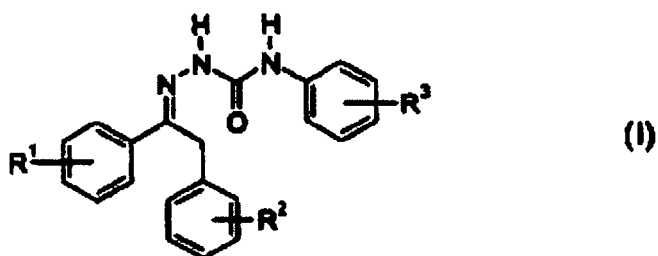
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad efectiva es de 1 a 500 g por 100 kilogramos de semilla.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tratamiento es fertilizar la semilla.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tratamiento comprende proporcionar la semilla con un recubrimiento que comprende la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tratamiento comprende la imbibición de la semilla con la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

9. El uso de una fenilsemicarbazona de la fórmula (I)



en donde R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄ y R³ es alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, o una sal agrícolamente aceptable de los mismos para tratamiento de semillas para proteger una planta que crece a partir de la semilla contra una plaga.

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde R¹ es 3-CF₃ y R² es 4-CN y R³ es 4-OCF₃.

11. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde la plaga es una plaga de artrópodos.

12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la plaga de artrópodos es una plaga de insectos.

13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la plaga de insectos es una plaga díptera.

ES 2 332 820 T3

14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la plaga díptera es una mosca de la raíz o gusano de la raíz.

15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la mosca de la raíz o gusano de la raíz es un miembro de la familia Antómidos, más preferiblemente de uno del género *Delia*, *Hylemia*, *Pegomya*, *Phorbia* y *Psila*.

16. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en donde la semilla es de un tubérculo o vegetal de bulbo, un vegetal frondoso, una bráscica verde frondosa, o un vegetal de fruto.

17. El uso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la semilla es de brócoli, zanahoria o col.

18. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde el tratamiento es fertilizar la semilla.

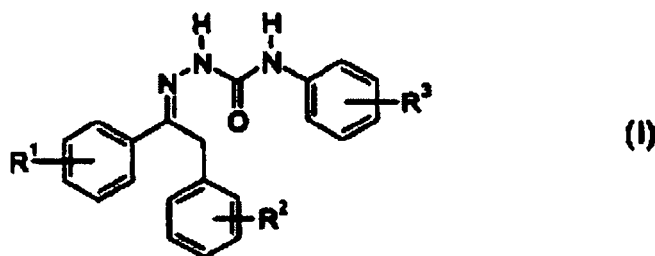
19. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde el tratamiento comprende proporcionar la semilla con un recubrimiento que comprende la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

20. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde el tratamiento comprende la imbibición de la semilla con la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

21. El uso de una semilla tratada con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para siembra.

22. El uso de una semilla obtenible con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para siembra.

23. El uso de una semilla que comprende una fenilsemicarbazona de la fórmula (I)



en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 y R^3 es alcoxi C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 , o una sal agrícolamente aceptable de los mismos, para siembra.

24. El uso de acuerdo con la reivindicación 23, en donde R^1 es 3- CF_3 y R^2 es 4-CN y R^3 es 4- OCF_3 .

25. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en donde la semilla tiene un recubrimiento, el recubrimiento comprende la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.

26. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en donde la parte que germina de la semilla y/o su vaina, cubierta, capullo y/o envoltura natural comprende la fenilsemicarbazona o la sal agrícolamente aceptable de la misma.