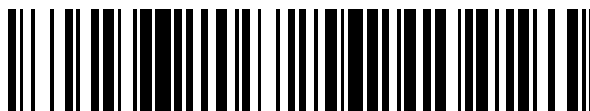


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 203**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01)
A01N 25/30	(2006.01)
A01N 43/90	(2006.01)
A01N 47/30	(2006.01)
A01N 43/56	(2006.01)
A01N 51/00	(2006.01)
A01P 7/02	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2009 PCT/EP2009/056294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09138523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2009 E 09745855 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.10.2021 EP 2303007**

54 Título: **Composiciones pesticidas**

30 Prioridad:

12.05.2008 US 52358

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
22.03.2022

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**KEIPER, JASON;
KON, JOSHUA;
CUSH, SARAH;
HOPKINSON, MICHAEL, JAMES;
REYNOLDS, JOHNNY, D.;
PETERSON, JENNIFER;
BOYKIN, ROY y
CISNEROS, JORGE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 568 203 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones pesticidas

5 La presente invención se refiere a una composición formulada que comprende un cierto ingrediente activo suspendido o dispersado en agua y una cantidad definida de un compuesto tensioactivo definido, una composición de mezcla en depósito de la misma, y su uso para combatir plagas. La presente invención también se refiere a una composición que demuestra niveles mejorados de residuos de pesticida.

10 El uso eficaz de pesticidas a menudo está restringido un poco por su inherente mala solubilidad en agua. En líneas generales, estos pesticidas insolubles en agua pueden aplicarse a un sitio de tres modos: 1) como un polvo, 2) como una solución en un disolvente orgánico o una combinación de agua y uno o más disolventes orgánicos, o 3) como una emulsión que se prepara disolviendo el producto en un disolvente orgánico, después dispersando la solución en agua. Todos estos enfoques tienen inconvenientes:

- 15
- la aplicación de un polvo posee un peligro para la salud y es ineficaz.
 - las soluciones y emulsiones que requieren un disolvente orgánico como vehículo principal son indeseables ya que el disolvente habitualmente no sirve para otro propósito salvo actuar como vehículo para el producto y por tanto, el disolvente añade un coste innecesario a la formulación, y el propio disolvente puede ser dañino para el medio ambiente.
- 20

Otro inconveniente es las cuestiones de eficacia/estabilidad asociadas con formulaciones basadas en agua, tales como concentrados en suspensión y suspoemulsiones. Un ejemplo de un inconveniente es que las formulaciones basadas en agua que contienen ingredientes activos sólidos o auxiliares de formulación pueden mostrar sedimentación de los componentes suspendidos o dispersados con el tiempo. Esta sedimentación puede conducir a la creación de un sedimento compactado duro que hace difícil obtener los materiales del recipiente. En muchos casos, los pesticidas con sólidos de pesticida pueden permanecer suspendidos en el concentrado formulado, pero tras dilución de estos tipos de formulaciones, los sólidos suspendidos o dispersados sedimentarán con el tiempo en la parte inferior de un recipiente. La tasa de sedimentación depende de varios factores tales como tamaño de partícula, concentración de partículas, viscosidad del medio de suspensión y la diferencia de gravedad específica entre las partículas y el medio de suspensión. Una vez sedimentados, los sedimentos pueden quedar de naturaleza compactada dura, haciendo que la re-dispersión o re-suspensión sea extremadamente difícil. La creación de un sedimento compactado duro puede suceder cuando los depósitos no se agitan. Frecuentemente suceden interrupciones en el programa de pulverización debido a pausas normales, por ejemplo, durante una noche, hechas por el aplicador, cambios meteorológicos, mal función mecánica o eventos inesperados que provocan ausencia de agitación del depósito de pulverización.

25

30

35

Una ventaja en la técnica sería, por lo tanto, proporcionar una formulación de pesticida que elimine la necesidad de disolventes orgánicos como vehículo, por un lado, pero que muestre disponibilidad óptima en el sitio en el cual se aplica. Los documentos US2007/079058 y US 2007/196358 se refieren a composiciones insecticidas acuosas que comprenden un agente activo tal como abamectina y un tensioactivo no iónico usado en una cantidad definida. El documento WO2008040727 describe una formulación en suspensión de N-fenilsemicarbazona y el documento US2007225169 describe una mezcla base en suspensión de mesotriona.

40

45 La eficacia de los componentes activos a menudo puede mejorarse por la adición de otros ingredientes tales como adyuvante. Un adyuvante se define aquí como una sustancia que puede aumentar la actividad biológica de un ingrediente activo pero que en sí misma no es biológicamente activa significativamente.

En líneas generales, se añade un adyuvante al depósito de pulverización junto con la formulación que contiene el ingrediente activo. Además, en vista de la manipulación fácil y segura y dosificación de estos adyuvantes por el usuario final y en vista de que se evita el compactado innecesario del material, es deseable desarrollar formulaciones concentradas que ya contengan dichos adyuvantes. Sin embargo, llegar a una formulación que demuestre estabilidad fisicoquímica y eficacia biológica es un reto para un experto en la materia.

50

Los presentes inventores han descubierto que ciertos compuestos tensioactivos, cuando se usan en una cantidad definida y una relación definida con un ingrediente activo poco soluble en agua en una formulación, ofrece beneficios a la misma antes no cumplidos con formulaciones basadas en agua. Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición acuosa concentrada en suspensión formulada de pesticida agroquímico, que comprende - (A) al menos un ingrediente activo sólido que tiene una solubilidad en agua de como mucho 100 µg/litro a 25 °C a pH neutro, donde la cantidad de (A) está en el intervalo de 1,5 a 15 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;

55

60

- (B) al menos un compuesto tensioactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 10 y 18, donde la cantidad de (B) está en el intervalo de 6,5 a 25 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;

65

- uno o más auxiliares de formulación habituales; y

- agua;

donde la relación ponderal del compuesto tensioactivo (B) y el ingrediente activo (A) está en el intervalo de 1,5 a 15,0; y

5 donde las partículas suspendidas del ingrediente activo (A) tienen un tamaño de 0,1 a 0,9 μm a x_{50} como se define en ISO 13320-1 y un tamaño de 0,7 a 1,5 μm a x_{95} como se define en ISO 13320-1.

La composición formulada del primer aspecto demuestra características de translaminaridad y re-suspensión mejoradas en comparación con una composición formulada de forma similar que no comprende dicho compuesto tensioactivo definido en el primer aspecto.

10 Por lo tanto, en un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para mejorar la translaminaridad de un ingrediente activo (A), como se define en el primer aspecto, que comprende formar una composición agroquímica acuosa concentrada en suspensión formulada de pesticida agroquímico que comprende

15 - (A) al menos un ingrediente activo sólido que tiene una solubilidad en agua de como mucho 100 $\mu\text{g/litro}$ a 25 °C a pH neutro, donde la cantidad de (A) está en el intervalo de 1,5 a 15 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;

20 - (B) al menos un compuesto tensioactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 10 a 18, donde la cantidad de (B) está en el intervalo de 6,5 a 25 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;

- uno o más auxiliares de formulación habituales; y

- agua;

25 donde la relación ponderal del compuesto tensioactivo (B) y del ingrediente activo (A) está en el intervalo de 1,5 a 15,0; y

donde las partículas suspendidas del ingrediente activo (A) tienen un tamaño de 0,1 a 0,9 μm a x_{50} como se define en ISO 13320-1 y un tamaño de 0,7 a 1,5 μm a x_{95} como se define en ISO 13320-1.

30 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método para mejorar las propiedades de re-suspensión de una suspensión que comprende formar una composición acuosa concentrada en suspensión formulada de pesticida agroquímico que comprende

35 - (A) al menos un ingrediente activo sólido que tiene una solubilidad en agua de como mucho 100 $\mu\text{g/litro}$ a 25 °C a pH neutro, donde la cantidad de (A) está en el intervalo de 1,5 a 15 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;

- (B) al menos un compuesto tensioactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 10 y 18, donde la cantidad de (B) está en el intervalo de 6,5 a 25 % en peso, en base al peso total de la composición;

- uno o más auxiliares de formulación habituales; y

- agua;

40 donde la relación ponderal del compuesto tensioactivo (B) y el ingrediente activo (A) está en el intervalo de 1,5 a 15,0; y

45 donde las partículas suspendidas del ingrediente activo (A) tienen un tamaño de 0,1 a 0,9 μm a x_{50} como se define en ISO 13320-1 y un tamaño de 0,7 a 1,5 μm a x_{95} como se define en ISO 13320-1

Las composiciones formuladas de la presente invención a cantidades eficaces pueden ser no fitotóxicas, pueden mostrar resistencia a la lluvia y pueden demostrar estabilidad mejorada a UV, y de ese modo mostrar disponibilidad óptima al sitio al cual se aplica. De hecho, se ha descubierto que la composición formulada del primer aspecto ofrece características físicas, químicas y biológicas aceptables.

50 Por consiguiente, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método para controlar o prevenir el daño patogénico o daño por plagas en un material de propagación de plantas, una planta, partes de una planta y/u órganos vegetales que crecen en un punto posterior en el tiempo, que comprende aplicar a la planta, parte de la planta, órganos vegetales, material de propagación de plantas o un área adyacente de la misma una composición derivada de la composición formulada definida en el primer aspecto.

55 Un pesticida es una sustancia o mezcla de sustancias usadas para eliminar una plaga. Un pesticida puede ser una sustancia química (tal como un ingrediente activo), agente biológico (tal como un virus o bacteria), antimicrobiano, desinfectante o dispositivo usado contra cualquier plaga. Las plagas incluyen insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (ascárides) y microbios que compiten con los seres humanos por el alimento, destruyen los bienes, se propagan o son un vector para enfermedades o causan molestias. Aunque existen beneficios para el uso de pesticidas, también existen inconvenientes, tales como toxicidad potencial a los seres humanos y otros animales. Por lo tanto, el residuo de pesticida se refiere a los pesticidas que pueden permanecer sobre o dentro del alimento después de aplicarse a cultivos de alimentación. Una autoridad en un país, tal como la Environmental Protection Agency (EPA) en EE.UU., establece límites sobre cuánto residuo de pesticida puede permanecer sobre productos de alimentación y pienso, o productos básicos. Estos límites de

residuo de pesticida se conocen como tolerancias (se mencionan como límites máximos de residuo, o MRL, en muchos otros países). Las tolerancias se establecen para proteger a los consumidores de niveles dañinos de pesticidas en los alimentos. Por consiguiente, la EPA es responsable de regular los pesticidas que se usan por los agricultores para proteger los cultivos y para establecer el residuo de pesticida en EE.UU.

5 Los ingredientes activos mencionados en este documento se consideran pesticidas, tal como el ingrediente activo (A) y el ingrediente activo (D).

10 Se ha descubierto que el uso de uno o más adyuvantes con una composición formulada acuosa que comprende un pesticida, especialmente abamectina, reduce los niveles de residuo de pesticida en una planta. Los adyuvantes mencionados en este documento son aquellos habitualmente usados en la agricultura, que un experto en la materia conocería. Sin embargo, la presente invención se refiere especialmente a adyuvantes que tienen tensioactivos no iónicos y/o componentes oleosos, y son habitualmente conocidos como adyuvantes no iónicos. Un adyuvante generalmente tiende a ser una mezcla o combinación de componentes.

15 Por consiguiente, en un aspecto adicional, la invención proporciona un método para mejorar (o disminuir) el residuo de pesticida sobre una planta que comprende aplicar una composición de mezcla en depósito que comprende (I) una composición de pesticida que comprende un pesticida definido en el primer aspecto, tal como abamectina, un disolvente, tal como agua, y (II) uno o más adyuvantes, a la planta, parte de la planta, órganos vegetales, material de propagación de plantas, donde el adyuvante está presente en una cantidad del 0,05 al 0,5 % en volumen, en base al volumen de la composición de mezcla en depósito, y el adyuvante tiene uno o más tensioactivos no iónicos y/o componentes oleosos.

20 En una realización, la cantidad de adyuvante es del 0,06 al 0,3, preferiblemente del 0,075 al 0,25, tal como del 0,08 al 0,15 % en volumen en base al volumen de la composición de mezcla en depósito.

En una realización, la composición de mezcla en depósito comprende adicionalmente (III) una o más composiciones formuladas de pesticida diferentes.

30 Los adyuvantes tienden a contener una mezcla o combinación de componentes, tales como alcoholes, componentes oleosos y/o tensioactivos no iónicos, incluyendo emulsionantes, formando los componentes oleosos y/o tensioactivos no iónicos una proporción principal del adyuvante.

35 Ejemplos de componentes oleosos en un adyuvante incluyen aceite de parafina, aceites de pulverización hortícola (por ejemplo, summer oil), aceite metilado de colza, aceite vegetal altamente refinado, etc.

40 Los tensioactivos no iónicos incluyen ésteres de ácido graso de poliol, ésteres polietoxilados de los mismos, alcoholes etoxilados, alquil polisacáridos y mezclas, etoxilatos de amina, etoxilatos de éster de ácido graso de sorbitán, ésteres de PEG, tensioactivos basados en organosilicona, terpolímeros de acetato de etilvinilo, y ésteres de alquil aril fosfato etoxilados.

45 En una realización, se ha descubierto que uno o más adyuvantes disminuyen la estabilidad a UV de un pesticida, especialmente abamectina, es decir, se mejora la degradación por UV del pesticida. Además, el reducido tamaño de partícula del pesticida también contribuye a la degradación.

La invención se describe en más detalle a continuación.

Ejemplos de tipos de formulación incluyen

- 50
- gránulos
 - polvos humectables
 - gránulos dispersables en agua (polvos)
 - gránulos solubles en agua
 - concentrados solubles

55

 - concentrado emulsionable
 - emulsiones, aceite en agua
 - micro-emulsión
 - concentrado de suspensión acuosa
 - suspensión de cápsula acuosa

60

 - concentrado de suspensión basada en aceite, y
 - suspoemulsión acuosa.

65 Una formulación se menciona como un concentrado cuando la concentración del ingrediente activo es tal que se requiere dilución de la formulación (por ejemplo, con agua, disolvente) antes de su uso (por ejemplo, en una planta, semilla o lugar de la misma). En líneas generales, el usuario final diluirá el concentrado para llegar a una composición (o mezcla) en depósito de pulverización o a una mezcla en depósito antes de usarla. Otros ingredientes

pesticidas formulados y otros adyuvantes pueden incluirse en la composición de depósito de pulverización. Como alternativa, dependiendo de la concentración del ingrediente activo en la formulación y uso de la formulación, el usuario final podría usar la formulación directamente, si fuera necesario en combinación con otra u otras formulaciones, preferiblemente otra u otras formulaciones de pesticida. Estaría claro, por lo tanto, para un experto en la materia que una composición formulada definida en el primer aspecto corresponde a una formulación, sea en forma de concentrado para dilución antes de su uso o uso sin dilución. En una realización, la presente invención se refiere a una formulación concentrada.

La presente invención se refiere a formulaciones basadas en agua. En particular, a formulaciones donde el ingrediente activo sólido definido en el primer aspecto se suspende o dispersa en agua. Ejemplos de dichas formulaciones incluyen concentrados de suspensión. El ingrediente activo puede ser de cualquier tipo, o una mezcla de diferentes tipos, preferiblemente al menos un ingrediente activo en la formulación muestra eficacia nematocida y/o insecticida. La composición formulada por lo tanto puede contener disolventes orgánicos (tales como anticongelantes, etc.) pero que no afectan a la suspensión o dispersión del ingrediente activo (A) en agua. Por consiguiente, un nivel de contenido orgánico volátil (VOC) típico para una composición formulada de acuerdo con el primer aspecto es de menos del 30, preferiblemente menos del 20, especialmente en el intervalo del 5 al 15 %.

En caso de que la composición formulada comprenda uno o más ingredientes activos adicionales (D) en combinación con el ingrediente activo (A), o cada ingrediente activo (A) se suspende o dispersa en una fase acuosa y el ingrediente activo de cada ingrediente activo (D), independientemente entre sí, también puede estar o dispersarse en la fase acuosa o proporcionarse en una forma encapsulada (por ejemplo, como una microcápsula).

Los ingredientes activos sólidos incluyen aquellos componentes sólidos que permanecen dispersados o suspendidos en la formulación, incluyendo la composición diluida. Aunque los ingredientes pesticidamente activos pueden mostrar alguna solubilidad en el vehículo, preferiblemente agua, típicamente los ingredientes pesticidamente activos serán sustancialmente insolubles en el vehículo seleccionado, tal como agua. Estos ingredientes pesticidamente activos sustancialmente insolubles en agua a veces pueden mencionarse en este documento abreviadamente como ingredientes activos "insolubles en agua" incluso si tienen solubilidad medible en el vehículo seleccionado. Será evidente para un experto en la materia que la solubilidad en agua de algunos ingredientes activos depende del pH si tienen una funcionalidad ácido o base valorable; específicamente los ácidos son más solubles por encima de su pKa y las bases son más solubles por debajo de su pKb. Por tanto, los ácidos pueden volverse insolubles en agua para los propósitos del presente análisis si la fase acuosa se mantiene a un pH cercano a o por debajo de su pKa, incluso si pueden ser más solubles que aproximadamente 5000 mg/l a pH mayor.

Ejemplos específicos del ingrediente activo (A) incluyen abamectina, acrinatrina, alfa-cipermetrina, acequinocilo, amitraz, benomilo, beta-ciflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bistriflurona, bromopropilato, cloretoxifos, clorfluaazurona, clofentezina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina, dodemorf, esfenvalerato, etofenprox, fenvalerato, flucicloخورona, flufenoxurona, hidrametilnona, lambda-cihalotrina, lufenurona, mecarbam, novalurona, permetrina, fenotrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, ZXI 8901 (3-(4-bromofenoxi)- α -cianobencil 2-[4-(difluorometoxi)fenil]-3-metilbutanoato), y flubendiamida (3-yodo-N-(2-metil-1,1-dimetiletil)-N-[4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-otolil]ftalamida).

En una realización de cada aspecto de la presente invención, al menos un ingrediente activo (A) se selecciona entre abamectina, y lufenurona; preferiblemente el ingrediente activo (A) es abamectina.

Los tensioactivos generalmente tienden a tener un HLB entre 4 a 27 y son diferentes tipos. Se ha descubierto que los compuestos tensioactivos no iónicos con un HLB definido tienen propiedades ventajosas cuando se usan en cantidades y relaciones definidas con ingredientes activos específicos, preferiblemente si los ingredientes activos tienen un tamaño de partícula particular.

El compuesto (B) es un compuesto tensioactivo no iónico o mezcla de compuestos que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 10 a 18.

Los compuestos tensioactivos no iónicos (compuesto B) son un éster de polioxialquilen-sorbitán, alcoxilato de aceite de ricino, alcoxilato de alcohol, etoxilato de ácido graso, etoxilato basado en monoetanolamida grasa y polímeros de bloque de óxido de etileno y bloque de óxido de propileno.

En una realización, el éster de polioxialquilen-sorbitán está etoxilado, propoxilado, bitoxilado y análogos mixtos etoxi/propoxi y/o etoxi/butoxi que tienen un grupo alquilo o alqueno C8-22 y hasta 20 grupos etilenoxi y/o propilenoxi y/o butilenoxi. Un éster de polioxialquilen-sorbitán es monoéster de sorbitán etoxilado (tal como oleato o laurato), especialmente que tiene un promedio de 20 grupos etilenoxi, que son ATPLUS 309 F (UNIQEMA), la serie ALKAMULS (RHODIA) o la serie TWEEN (tal como TWEEN 80, TWEEN 20, TWEEN 21) (CRODA-UNIQEMA). En una realización preferida, el éster de polioxialquilen-sorbitán tiene un HLB entre 11 y 17 tal como entre 12 y 17, especialmente 14 a 17, y preferiblemente siendo el número de saponificación de 45 a 55.

ES 2 568 203 T5

5 En una realización, el alcoxilato de alcohol tiene un peso molecular promedio de menos de 10000, más preferiblemente de menos 7000, especialmente menos de 5000, tal como en el intervalo de 200 a 3500. Ejemplos adecuados son preferiblemente alcoholes alifáticos polietoxilados, saturados e insaturados, que tienen de 8 a 24 átomos de carbono en el radical alquilo, que se obtiene de los ácidos grasos correspondientes o de productos petroquímicos, y que tienen 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, unidades de óxido de etileno (EO), siendo posible que el grupo hidroxilo libre esté alcoxilado, que están disponibles en el mercado, por ejemplo como GENAPOL X, GENAPOL OA, GENAPOL OX, GENAPOL UD, GENAPOL LA y la serie GENAPOL O (CLARIANT), la serie CROVOL M (CRODA) o como la serie LUTENSOL (BASF), o se pueden obtener de los mismos por eterificación, por ejemplo GENAPOL X080. Un compuesto tensioactivo preferido es un éter de oleilpoliglicol, tal como con 8 a 20 unidades de óxido de etileno (por ejemplo, GENAPOL O100, SYNPERONIC A20) y un etoxilato de alcohol de tridecilo. En una realización preferida, el alcoxilato de alcohol polialcoxilado tiene un HLB de entre 10 y 13, preferiblemente de 10,5 y 12.

15 En una realización, el alcoxilato de aceite de ricino es etoxilato de aceite de ricino que tiene preferiblemente de 30 a 45 grupos EO, tal como de 30 a 35 grupos EO. Ejemplos incluyen la serie AQNIQUE CSO (COGNIS), la serie TOXIMUL (tal como TOXIMUL 8240) (STEPAN) y la serie ALKAMULS EL (RHODIA). En una realización preferida, el HLB del alcoxilato de aceite de ricino está entre 10 y 14, tal como entre 11 y 13, y preferiblemente siendo el número de saponificación de 65 a 75, tal como de 67 a 71, mg de KOH/g.

20 En una realización, el etoxilato de ácido graso es un ácido graso etoxilado, tal como ácido oleico, que tiene de 10 a 30 grupos EO, preferiblemente de 10 a 20 grupos EO. Ejemplos incluyen la serie NINEX (tal como NINEX MT-615) (STEPAN) y la serie AGNIQUE FAC (COGNIS). En una realización preferida, el HLB del etoxilato de ácido graso está entre 11 y 15, tal como entre 12 y 14.

25 En una realización, el etoxilato basado en monoetanolamida grasa tiene cadena alquilo ácida satura o insaturada de C12 a C22 con 10 a 40 grupos EO. Ejemplos incluyen la serie NINOL (STEPAN) y la serie AGNIQUE AAM (COGNIS).

30 Preferiblemente, el HLB es entre 11 y 15, tal como entre 12 y 14.

35 En una realización, los polímeros de bloque de óxido de etileno y bloque de óxido de propileno pueden ser copolímeros di- y tri-bloque, tales como copolímero de bloque ABA o BAB o copolímeros de bloque BA. Ejemplos incluyen la serie GENAPOL PF (CLARIANT), la serie PLURONIC (BASF), la serie SYNPERONIC PE (UNIQEMA), o la serie TOXIMUL (STEPAN). Un grupo preferido de copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno para su uso en las composiciones de esta invención son copolímeros de bloque de polioxipropileno polioxietileno basados en butilo que tienen un peso molecular promedio en un intervalo de 2.400 a 3.500 (por ejemplo, TOXIMUL 8320, Stepan Chemical Co.). Ejemplos adecuados incluyen Pluronic L10, Pluronic L44, Pluronic L63, Pluronic L64, Pluronic P84, Pluronic P104, Pluronic P105, Step-Flow 26, Toximul 8323, y Toximul 8320. Preferiblemente, el HLB es de 10 a 18, tal como de 11 a 16.

40 Compuestos tensioactivos (B) preferidos son etoxilatos de éster de sorbitán, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de ácido graso y etoxilatos de alcohol graso.

45 En una realización,

- el etoxilato de éster de sorbitán es un oleato de sorbitán etoxilado que tiene 20 grupos etilenoxi y que tiene un HLB entre 11 y 17 tal como entre 12 y 17, especialmente 14 a 17;
- el etoxilato de aceite de ricino tiene de 30 a 45 grupos EO, tal como de 30 a 35 grupos EO y tiene un HLB de entre 10 y 14, tal como entre 11 y 13;
- el etoxilato de ácido graso es un ácido oleico que tiene de 10 a 30 grupos EO, preferiblemente de 10 a 20 grupos EO y que tiene un HLB de entre 11 y 15, tal como entre 12 y 14; y
- el etoxilato de alcohol graso es un alcohol alifático saturado o insaturado que tiene de 8 a 24 átomos de carbono en el radical alquilo, que se obtiene de los correspondientes ácidos grasos o de productos petroquímicos, y que tiene de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, unidades de óxido de etileno (EO) y tiene un HLB de entre 10 y 13, preferiblemente de 10,5 y 12.

60 En una realización, la cantidad de compuesto tensioactivo (B) en una formulación es de al menos del 6,5 al 25, preferiblemente del 7 al 20, preferiblemente en el intervalo del 7 al 18, % en peso, en base al peso total de la composición formulada.

En una realización, la relación de compuesto tensioactivo (B) al ingrediente activo (A) está en el intervalo de 1,6 a 10,0, preferiblemente de 1,7 a 7,0.

65 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A), especialmente abamectina, está en el intervalo del 1,5 al 15, preferiblemente del 1,5 al 10, especialmente del 2 al 9 % en peso, en base al peso total de la composición formulada.

5 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A) está intervalo del 6 al 10, preferiblemente del 7 al 9 % en peso y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 1,5 a 3,0, preferiblemente de 1,7 a 2,5. En dicho caso, el ingrediente activo es preferiblemente abamectina y el compuesto tensioactivo es preferiblemente un etoxilato de éster de sorbitán.

10 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A) está en el intervalo del 2 al 5, preferiblemente del 2,5 al 4,5 % en peso y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 4,0 a 8,0, preferiblemente de 5,0 a 6,5. En dicho caso, el ingrediente activo es preferiblemente abamectina y el compuesto tensioactivo es preferiblemente un etoxilato de éster de sorbitán y opcionalmente también está presente un segundo ingrediente activo (D).

15 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A) está en el intervalo del 2 al 5, preferiblemente del 2,5 al 4,5 % en peso y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 4,0 a 7,0, preferiblemente de 4,5 a 5,5. En dicho caso, el ingrediente activo es preferiblemente abamectina y el compuesto tensioactivo es preferiblemente un etoxilato de éster de sorbitán y opcionalmente también está presente un segundo ingrediente activo (D).

20 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A) está en el intervalo del 1,5 al 2,5 % en peso y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 2,5 a 7,0, preferiblemente de 4,0 a 5,5. En dicho caso, el ingrediente activo es preferiblemente abamectina y el compuesto tensioactivo es preferiblemente un etoxilato de éster de sorbitán y opcionalmente también está presente un segundo ingrediente activo (D).

25 En una realización, la cantidad de ingrediente activo (A) está en el intervalo del 1,5 al 3,0 % en peso y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 2,0 a 6,0, preferiblemente de 3,0 a 5,0. En dicho caso, el ingrediente activo es preferiblemente abamectina y el compuesto tensioactivo es preferiblemente un etoxilato de éster de sorbitán y opcionalmente también está presente un segundo ingrediente activo (D).

30 La elección correcta de los componentes auxiliares de formulación adecuados para la formulación a menudo se determina a un grado significativo si el ingrediente activo puede presentar su eficacia completa después de la aplicación. Cuando se seleccionan ingredientes adecuados para asegurar la estabilidad fisicoquímica de la formulación, debe tenerse en cuenta que no todo el ingrediente activo puede procesarse en cualquier tipo dado de formulación sin pérdidas en estabilidad y/o eficacia. La elección y cantidad apropiadas de otros auxiliares de formulación habituales, tales como tensioactivos, agentes humectantes, antiespumantes, anticongelantes, espesantes, tampones de pH, conservantes, etc., son conocidas para un experto en la materia teniendo en cuenta que una composición formulada que comprende (A) y (B), y opcionalmente uno o más ingredientes activos adicionales, tiene que formularse en una composición basada en agua.

40 En una realización, se ha descubierto que la formulación definida en el primer aspecto se beneficia también de la presencia de uno o más compuestos superficiales distintos diferentes a (B), denominados a partir de ahora en este documento como compuesto superficial (C). En una realización preferida, los compuestos superficiales (C) son poliarilfenoles alcoxilados y fosfatos de poliarilfenol alcoxilados.

45 En una realización, el poliarilfenol alcoxilado es un arilalquilfenol polietoxilado, tal como, por ejemplo, 2,4,6-tris(1-feniletil)fenol (tristirilfenol) que tiene un grado promedio de etoxilación entre 10 y 80, preferiblemente de 16 a 40, tal como SOPROPHOR BSU (RHODIA). También son adecuados copolímeros de bloque de EO/PO de poliarilfenoles, tales como SOPROPHOR 796/P (RHODIA) y STEP-FLOW 1500 (STEPAN).

50 Ejemplos de un tensioactivo de tipo fosfato incluyen un alquilfenol polialcoxieter fosfato, un copolímero de bloque de polialcoxieter fosfato, un poliarilfenol polialcoxieter fosfato y un arilfenol polialcoxieter fosfato, tal como SOPROPHOR 3D33 (RHODIA).

En una realización preferida, la composición formulada del primer aspecto comprende adicionalmente como compuesto tensioactivo (C), un tristirilfenol etoxilado y/o un fosfato de tristirilfenol etoxilado.

55 En una realización, cada compuesto tensioactivo (C) está presente en una cantidad de como mucho el 3, preferiblemente el 2,8, tal como del 0,5 al 2,5 % en peso, en base al peso total de la formulación.

60 En el caso en que haya dos o más compuestos tensioactivos (C) presentes, la relación de dos cualesquiera, preferiblemente no iónico (C) a iónico (C), está en el intervalo de 1:3 a 3:1, tal como de 2:5 a 4:2, preferiblemente de 1:2 a 3:2. Preferiblemente el compuesto tensioactivo (C) iónico es aniónico, tal como un (tristirilfenol fosfato) etoxilado y el compuesto tensioactivo (C) no iónico es un 2,4,6-tris(1-feniletil)fenol (tristirilfenol) etoxilado.

65 En una realización, la formulación del primer aspecto también se beneficia de uno o más aceites inertes, tal como triglicéridos de cadena media (tales como STEPAN 108) y éster metílico de aceite de colza (tal como STEPOSOL ROE-W).

La formulación de la presente invención puede comprender adicionalmente otros auxiliares de formulación

5 conocidos en la técnica de formulaciones agroquímicas en cantidades habituales. Dichos auxiliares incluyen, aunque sin limitación, tensioactivos (tales como aniónicos, no iónicos, catiónicos), agentes anticongelantes (tales como, aunque sin limitación, glicerina, etilenglicol, propilenglicol, monopropilenglicol, hexilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, ciclohexanol), agentes tamponantes (tales como, aunque sin limitación, hidróxido sódico, ácido fosfórico), agentes conservantes (tales como, aunque sin limitación, derivados de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, ácido benzoico, ácido sórbico, formaldehído, una combinación de parahidroxibenzoato de metilo y parahidroxibenzoato de propilo), agentes estabilizantes (tales como, aunque sin limitación, ácidos, preferiblemente ácidos orgánicos, tales como ácido dodecilbenzeno sulfónico, ácido acético, ácido propiónico o butil hidroxil tolueno, butil hidroxil anisol), agentes espesantes (tales como, aunque sin limitación, heteropolisacárido y almidones), y agentes antiespumantes (tales como, aunque sin limitación, los basados en silicona, particularmente polidimetilsiloxano). Dichos auxiliares están disponibles en el mercado y son conocidos en la técnica.

15 En una realización, la formulación de acuerdo con el primer aspecto comprende adicionalmente uno o más ingredientes activos (D) distintos diferentes de (A). El otro ingrediente activo puede ser de cualquier tipo (por ejemplo, herbicida, fungicida, insecticida, nematocida, etc.), y puede ser del mismo tipo que el ingrediente activo (A).

Ejemplos de otros ingredientes activos adecuados incluyen tiametoxam, imidacloprid, clotianidina, teflutrina, ciflumetofeno, clorantraniliprol, ciantraniliprol, difenconazol, fipronilo, azoxistrobina y fludioxonilo.

20 En un caso, la composición formulada comprende abamectina, y uno o más seleccionados de tiametoxam, imidacloprid, clotianidina, lufenurona, lambda cihalotrina, teflutrina, ciflumetofeno, clorantraniliprol, ciantraniliprol, difenconazol, fipronilo, azoxistrobina y fludioxonilo.

25 La cantidad del otro ingrediente activo (D) puede ser del 1 al 30, preferiblemente del 2 al 20, tal como del 5 al 15 % en peso, en base al peso total de la formulación.

En una realización, la formulación comprende abamectina y tiametoxam.

30 En una realización, la formulación comprende abamectina y clorantraniliprol.

En una realización, la formulación comprende abamectina y ciantraniliprol.

35 En el caso de una mezcla de ingredientes activos, la relación del otro ingrediente activo (D) al ingrediente activo (A) puede ser de 1:1 a 8:1, preferiblemente de 2:1 a 6:1.

En una realización, la formulación comprende abamectina y tiametoxam, donde la relación de tiametoxam a abamectina está en el intervalo de 3,0 a 5,5, abamectina está presente en una cantidad de acuerdo con el 2,5 al 4,5 % en peso, y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 5,0 a 6,5.

40 En una realización, la formulación comprende abamectina y clorantraniliprol, donde la relación de clorantraniliprol a abamectina está en el intervalo de 2,0 a 3,0, abamectina está presente en una cantidad del 1,5 al 2,5 % en peso, y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 4,0 a 5,5.

45 En una realización, la formulación comprende abamectina y ciantraniliprol, donde la relación de ciantraniliprol a abamectina está en el intervalo de 3,5 a 4,5, abamectina está presente en una cantidad del 1,5 al 3,0 % en peso, y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 3,0 a 5,0.

50 En una realización, la formulación comprende abamectina y tiametoxam, donde la relación de tiametoxam a abamectina está en el intervalo de 1,5 a 2,5, abamectina está presente en una cantidad de acuerdo con el 3 al 9 % en peso, y la relación de (B) a (A) está en el intervalo de 2 a 7, preferiblemente de 2,5 a 5,5.

55 El proceso para preparar las formulaciones de la invención es habitual, e implica triturar las partículas sólidas, dicho ingrediente o ingredientes activos, opcionalmente con auxiliares de formulación, con un molino para obtener el tamaño de partícula deseado y después combinar con auxiliares de formulación y disolvente. En una realización, es ventajoso un molino horizontal de perlas tal como un molino Netzsch zeta. El medio de molienda está compuesto de perlas de vidrio, de cerámica, de cerámica estabilizada con ceria, o de cerámica estabilizada con itria en el intervalo de tamaño de 0,3 mm - 1,2 mm. Otros tipos de equipo de molienda usados incluyen molino Draï, molino Dyno, y/o un molino Attritor. El tamaño de las partículas sólidas se reduce pasando la formulación a través de una cámara de trituración donde el medio se hace circular a elevadas velocidades para fracturar las partículas. En el caso de una mezcla de ingredientes activos sólidos, los ingredientes activos pueden molerse juntos, o por separado y después combinarse para llegar a la formulación.

60 Generalmente las composiciones formuladas pueden prepararse del siguiente modo:

65 Se añade ingrediente activo de calidad técnica (compuesto A), en forma sólida, a una solución acuosa que contiene al menos un tensioactivo que humedece adecuadamente el sólido, dejando una suspensión en bruto concentrada

(típicamente del 20-60 % en peso de ingrediente activo). Esta solución puede contener múltiples tensioactivos para ayudar en la dispersión y lubricación de las partículas en el proceso de molienda, así como componentes tales como antiespumantes, anticongelantes, ajustadores del pH y conservantes. Esta suspensión se mezcla minuciosamente con un dispositivo de mezcla adecuado tal como una mezcladora de palas Cowles o de rotor-estator antes de la reducción del tamaño de partícula mediante molienda.

El proceso de molienda, dependiendo del equipo usado y el ingrediente activo que se está moliendo, puede realizarse con un único molino, o como alternativa, múltiples molinos donde se reduce el tamaño inicial de partícula con un molino, y se tritura a tamaños más finos con otro molino. Los dispositivos apropiados para la primera etapa del escenario de dos etapas incluyen molinos Attritor, molinos coloidales, molinos Dyno y molinos Eiger donde el medio de molienda puede consistir en una diversidad de composiciones y los tamaños del medio generalmente son mayores de 1 mm (perlas nominalmente esféricas). Los dispositivos apropiados para la segunda etapa del escenario de dos etapas incluyen molinos de alta energía tales como el Netzsch Lab Mini Zeta y el Drais Superflow. Los medios de molienda para estos dispositivos típicamente tienen diámetros de 1 mm o por debajo y pueden consistir en materiales densos y duros tales como itrio.

La molienda de la suspensión del estado en bruto a tamaños finos de partícula puede realizarse haciendo recircular el fluido o sometiendo al fluido a múltiples pases a través de la cámara de molienda, dependiendo de la naturaleza del dispositivo de molienda. Según se reduce el tamaño de partícula de los sólidos, se genera calor, lo que requiere refrigeración de la suspensión.

Una vez conseguido el tamaño deseado de partícula de esta suspensión, medido por un dispositivo apropiado de dispersión de luz, está lista para posterior formulación en la composición de la invención o puede estabilizarse adicionalmente a través del uso de un espesante tal como una goma xantana. Esta suspensión se menciona como "mezcla base".

El concentrado de la composición formulada final se formula con componentes apropiados tales como agua, antiespumante, anticongelante, conservantes, modificadores de reología y auxiliares de suspensión, tensioactivos adicionales que sirven para dispersar los sólidos en concentración y cuando se aplican en forma diluida, y en el caso de la presente invención, un compuesto tensioactivo no iónico definido en el primer aspecto (compuesto B), y opcionalmente con mezclas base de otros ingredientes activos. La mezcla se consigue típicamente con impulsores convencionales que permiten agitación en masa apropiada, y cuando es necesario, dispersión de alto cizallamiento. En el caso de que una segunda composición de mezcla base sea de una suspensión de cápsula, un formulador tomaría las precauciones conocidas apropiadas (tales como la evitación de alto cizallamiento) para asegurar la integridad de la cápsula. En algunos casos, una mezcla de ingredientes activos puede co-molerse junta (por ejemplo, abamectina y clorantraniliprol), formar un tamaño de partícula deseado de la mezcla de suspensión y después esta mezcla base puede formularse con otros auxiliares de formulación para producir una composición de formulación de acuerdo con la invención.

El orden de adición de los componentes de formulación final puede variar y depende de varios factores, incluyendo el equipo disponible y el tiempo necesario para mezclar ciertos componentes.

En una realización preferida, una formulación definida en el primer aspecto tiene partículas suspendidas de ingrediente activo (A) que tienen un tamaño de 0,4 a 0,8, especialmente de 0,5 a 0,8 μm , a x_{50} como se define en ISO 13320-1.

En una realización preferida, una formulación definida en el primer aspecto tiene partículas suspendidas de ingrediente activo (A) que tienen un tamaño de 0,9 a 1,5, especialmente de 1,0 a 1,4 μm , a x_{95} como se define en ISO 13320-1.

El tamaño de partícula de un segundo ingrediente activo o adicional (D90) puede ser igual o diferente del tamaño de partícula del ingrediente activo (A). En una realización, el tamaño de partícula de clorantraniliprol es de 0,1 a 0,9, preferiblemente de 0,1 a 0,8, especialmente de 0,15 a 0,8 μm , a x_{50} como se define en ISO 13320-1.

En una realización, el tamaño de partícula de clorantraniliprol es de 0,1 a 0,9, preferiblemente de 0,4 a 0,8, especialmente de 0,5 a 0,8 μm , a x_{50} como se define en ISO 13320-1.

Además, el tamaño de partícula de la composición formulada podría diferir del tamaño de partícula del ingrediente activo (A) deseado porque la composición formulada tiene otros componentes sólidos o dispersados, tales como colorantes y otros ingredientes activos de (D) sólidos.

En una realización, el tamaño de partícula de la composición formulada es de 0,7 a 1,5, preferiblemente de 0,9 a 1,5, especialmente de 1,0 a 1,4 μm , a x_{95} como se define en ISO 13320-1, e independientemente del tamaño x_{95} , un tamaño de partícula de 0,1 a 0,9, preferiblemente de 0,4 a 0,8, especialmente de 0,5 a 0,8 μm , a x_{50} como se define en ISO 13320-1.

En una realización, la formulación de acuerdo con el primer aspecto está en forma de un concentrado en suspensión o suspoemulsión.

5 Aunque las formulaciones comerciales se formularan como concentrados (conocidos como composición de pre-
mezcla (o concentrado, compuesto formulado (o producto)), el usuario final (por ejemplo, granjero, agricultor o
comerciante de material de propagación de plantas) normalmente los empleará después de dilución con un
disolvente (tal como agua), que contiene también opcionalmente una o más pre-mezclas de pesticida diferentes y
auxiliares de formulación. La versión diluida de las composiciones de pesticida es conocida como composición de
10 mezcla en depósito (o lista para aplicarse, caldo de pulverización, o lodo). El usuario final de la composición de
pesticida también puede usar las composiciones (formulaciones) de pesticida comerciales sin dilución adicional en
ciertas circunstancias. Por consiguiente, una composición de pesticida como se usa en este documento se refiere a
una composición de pre-mezcla o a una composición de mezcla en depósito.

15 Como con la naturaleza de las formulaciones, los métodos de aplicación, tales como foliar, remojo, pulverización,
atomización, espolvoreo, dispersión, recubrimiento o vertido, se eligen de acuerdo con los objetivos pretendidos y
las circunstancias predominantes.

Las composiciones de mezcla en depósito generalmente se preparan diluyendo con un disolvente (por ejemplo,
20 agua) la una o más composiciones de pre-mezcla que contienen diferentes pesticidas, y opcionalmente auxiliares
adicionales.

Los vehículos y adyuvantes adecuados pueden ser sólidos o líquidos y son las sustancias habitualmente empleadas
25 en tecnología de formulación, por ejemplo, sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes,
agentes humectantes, adherentes, espesantes, aglutinantes o fertilizantes.

30 Generalmente, una formulación de mezcla en depósito para aplicación foliar o al suelo comprende del 0,1 al 20 %, especialmente del 0,1 al 15 %, del compuesto o compuestos de ingrediente activo, y del 99,9 al 80 %, especialmente del 99,9 al 85 %, de auxiliares sólidos o líquidos (incluyendo, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad del 0 al 20 %, especialmente del 0,1 al 15 %, en base a la formulación de mezcla en depósito.

35 Normalmente, una formulación de mezcla en depósito para aplicación de tratamiento de semillas comprende del 0,25 al 80 %, especialmente del 1 al 75 %, de compuestos de ingrediente activo, y del 99,75 al 20 %, especialmente del 99 al 25 %, de auxiliares sólidos o líquidos (incluyendo, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad del 0 al 40 %, especialmente del 0,5 al 30 %, en base a la formulación de mezcla en depósito.

40 Las composiciones formuladas de acuerdo con la presente invención, por lo tanto, también pueden usarse en combinación con otras formulaciones de pesticida, auxiliares de formulación, y adyuvantes (una sustancia que en sí misma no muestra actividad pesticida - habitualmente concentrados de aceite de cultivo y mezcla de tensioactivos).

En una realización, se prefieren adyuvantes no iónicos para su uso con las composiciones de pesticida de la invención.

45 Ejemplos de gamas de productos adyuvantes no iónicos incluyen ATPLUS™, ATPLUS™ MBA, BRIJ™, SYNPERONIC™, ATLAS™ G, ATLOX™, TWEEN™, y CROVOL™. Ejemplos específicos incluyen PENETRATOR™, PENETRATOR Plus™, ADIGOR™, AGORA™, ATPLUS™ 411 F, ATPLUS™ 463, SILWET™ L77, ATLOX™ SEMKOTE E-135, ALKAMUL™ BR, TURBOCHARGE™ D, CET SPEED™, DYNE-AMIC™.

50 Ejemplos específicos son:

DYNE-AMIC™ es una combinación de aceites vegetales altamente refinados combinados con tensioactivos basados en organosilicona.

55 ATPLUS 411 F es una mezcla de aceite de petróleo basado en parafina y una combinación de tensioactivos.

ATPLUS 463 es una combinación de aceite mineral y tensioactivos no iónicos.

60 PENETRATOR Plus es una mezcla de aceite de parafina de gama ligera a media, ésteres de ácido graso de poliol, ésteres polietoxilados de los mismos, ésteres de alquilarilfosfato etoxilados.

SILWET L-77 es un heptametiltrisiloxano modificado con óxido de polialquileño.

65 TURBOCHARGE D es una combinación de aceite mineral y tensioactivos no iónicos.

ALKAMUL BR es un etoxilato 40 de aceite de ricino.

CET SPEED es una combinación de poliglicol éteres de alcohol oleílico.

ADIGOR es una combinación de destilados de petróleo, éster metílico de ácidos grasos y etoxilato de alcohol.

AGORA es una combinación de aceite de petróleo, alcohol y una combinación de emulsionantes.

ATLOX SEMKOTE E-135 es un terpolímero de acetato de etilenvinilo.

El uso de ciertos adyuvantes en una composición de mezcla en depósito que contiene ciertos pesticidas ofrece beneficios inesperados respecto al tratamiento del nivel de residuo de pesticida. Dichos adyuvantes son adyuvantes no iónicos como se describe en este documento. Los pesticidas son aquellos definidos en el primer aspecto, preferiblemente abamectina.

La presente invención proporciona un método para controlar o prevenir el daño patogénico o daño por plagas. Las presentes formulaciones y composiciones de pesticida en suspensión acuosa pueden ser de uso para diferentes propósitos (tales como tratamiento de material foliar, de suelo o propagación de plantas) para el control de daño patogénico y/o por plagas.

Los patógenos y/o plagas controlados dependerían del ingrediente o ingredientes activos presentes en la composición aplicada.

La cantidad de ingrediente activo usado para el control patogénico y/o de plagas variaría de acuerdo con el ingrediente activo específico (por ejemplo, generalmente se aplica abamectina a una tasa inferior que lambda-cihalotrina, la naturaleza del suelo, el tipo de planta de cultivo, condiciones climáticas predominantes, y puede determinarse por ensayos biológicos.

La tasa típica de aplicación de abamectina al lugar de la planta de cultivo es de 1 a 100 g por hectárea (g/ha), tal como de 3 a 90 g/ha, especialmente de 6 a 60 g/ha, preferiblemente de 9 a 36 g/ha, mucho más preferiblemente de 12 a 27 g/ha. El pesticida puede aplicarse una vez o varias veces durante el crecimiento de una planta dependiendo de la planta y las circunstancias, por ejemplo, de 1 a 6 o de 1 a 4 veces (para una cosecha de cultivo de tomate, por ejemplo, la combinación puede aplicarse hasta 6 veces antes de la cosecha), y las cantidades indicadas anteriormente son para cada aplicación.

La cantidad de ingrediente activo usado en el material de propagación varía de acuerdo con el ingrediente activo específico (por ejemplo, generalmente se aplica abamectina a una tasa inferior que lambda-cihalotrina), el tipo de material de propagación (por ejemplo, semilla o tubérculo) y la planta (por ejemplo, las semillas de trigo generalmente tienen menos ingredientes activos adheridos a las mismas que las semillas de colza en base al peso equivalente de las semillas) y es tal que las partículas definidas de pesticida están en una cantidad eficaz para proporcionar la acción pesticida deseada y puede determinarse por ensayos biológicos.

Las tasas de aplicación pueden variar, por lo tanto, de 6 g a 250 kg por 100 kg de semillas. Generalmente, la tasa de aplicación para semillas de cereal varía de 23 g a 740 g, preferiblemente de 5 g a 600 g, por 100 kg de semillas; y la tasa de aplicación para semillas de colza puede variar de 700 g a 25 kg, preferiblemente de 1,5 kg a 20 kg, por 100 kg de semillas. Generalmente, la tasa de tratamiento de abamectina sobre una semilla de algodón está en el intervalo de 0,1 a 0,2 mg ai/semilla, a una semilla de tomate está en el intervalo de 0,3 a 0,6 mg ai/semilla y a una semilla de soja está en el intervalo de 0,1 a 0,2 mg ai/semilla.

Por lo tanto, la presente invención también proporciona un material de propagación de plantas tratado con la formulación y composición en suspensión acuosa definida en el primer y segundo aspecto, respectivamente.

La presente invención es especialmente adecuada para plantas agrónomicamente importantes, que se refieren a una planta que se cosecha o cultiva a una escala comercial.

Ejemplos de dichas plantas (o cultivos) agrónomicos son cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera o forrajera; frutas, por ejemplo, fruta de pepita, fruta de hueso y fruta de baya, tales como manzanas, peras, ciruelas, ciruelas pasas, melocotones, almendras, cerezas o bayas, por ejemplo fresas, frambuesas o moras; legumbres, tales como alubias, lentejas, guisantes o habas de soja; cultivos oleaginosos tales como colza, mostaza, amapolas, olivas, girasoles, coco, ricino, cacao o cacahuetes; la familia del calabacín, tal como calabazas, pepinos o melones; plantas de fibra tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras tales como espinacas, lechuga, espárragos, especies de col, zanahorias, cebollas, guindillas, tomates, patatas, o pimientos; la familia del laurel tal como aguacate, Cinnamomum o alcanfor; y tabaco, frutos secos (tales como nueces), café, berenjenas, caña de azúcar, té, pimienta, vides, lúpulo, la familia del plátano, plantas de látex y ornamentales. También son importantes cultivos forrajeros tales como gramíneas y legumbres.

Cultivos diana adecuados también incluyen plantas transgénicas de cultivo de los tipos anteriores. Las plantas transgénicas de cultivo usadas de acuerdo con la invención son plantas, o material de propagación de las mismas, que se transforman mediante tecnología de ADN recombinante de tal modo que sean capaces - por ejemplo - de sintetizar toxinas de acción selectiva que son conocidas, por ejemplo, de invertebrados que producen toxinas, especialmente del filo Arthropoda, que pueden obtenerse de cepas de *Bacillus thuringiensis*; o que son conocidas de plantas, tales como lectinas; o como alternativa capaces de expresar una resistencia a herbicida o fungicida. Ejemplos de dichas toxinas, o plantas transgénicas que son capaces de sintetizar dichas toxinas, se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529 y EP-A-451 878 y se incorporan por referencia en la presente solicitud.

Puede encontrarse una descripción de la estructura de los pesticidas mencionados en este documento en el e-Pesticide Manual, versión 3.1, 13ª Edición, Ed. CDC Tomlin, British Crop Protection Council, 2004-05.

En cada aspecto y realización de la invención, "que consiste esencialmente en" e inflexiones de la misma son una realización preferida de "que comprende" y sus inflexiones, y "que consiste en" e inflexiones de la misma son una realización preferida de "que consiste esencialmente en" y sus inflexiones.

Los siguientes Ejemplos se dan a modo de ilustración y no a modo de limitación de la invención.

Ejemplos

Ejemplos de preparación

P.1 - Preparación de una mezcla base de Abamectina

En un recipiente de tamaño adecuado, se añadieron alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 28,4 g) y alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 18,9 g) a agua potable (622,5 g) y se mezclaron. Se añadió adicionalmente propilenglicol (94,7 g), antiespumante (Antiespumante 1510, 3,8 g) con mezcla, seguido de Abamectina (900 g). El pH de la mezcla se ajustó a aproximadamente pH 6 usando hidróxido sódico (25 % en agua, 1,2 g). La suspensión en bruto se pasó primero a través de un molino Dyno (volumen de cámara de molino de 0,6 litros) para reducir el tamaño de partícula de las partículas suspendidas por debajo de 50 micrómetros, seguido de molienda en modo de recirculación en molino Netzsch Lab Mini Zeta IIE hasta que el tamaño de partícula de las partículas suspendidas estuviera por debajo de 1,5 micrómetros (X_{95}).

P.2 - Preparación del Ejemplo 2

En un recipiente de tamaño adecuado, se mezclaron propilenglicol (31,3 g), alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 6,2 g), alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 22,5 g), éster polioxalquilen sorbitán (Tween 80, 127,7 g), conservante (Proxel GXL, 0,6 g) y antiespumante (Antiespumante 1510, 1,3 g) usando un impulsor Cowles. Se añadieron agua potable (442,0 g) y mezcla base de Abamectina (P.1, 120,0 g) con mezcla continuada. Se añadió espesante (Kelzan, 1,9 g) con mezcla durante una hora para asegurar una dispersión satisfactoria. El pH del concentrado en suspensión se ajustó a aproximadamente 6 con hidróxido sódico (25 % en agua, 1,0 g).

P.3 - Preparación del Ejemplo 13

Etapa 1: En un recipiente de tamaño adecuado, se mezclaron propilenglicol (119,2 g), alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 40,6 g) y alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 20,1 g) hasta homogeneidad. Se añadieron adicionalmente agua potable (517,1 g), antiespumante (Antiespumante 1500, 1,0 g) e hidróxido potásico (50 % en agua, 1,99 g) con mezcla, seguido de un ingrediente activo (D) (287,4 g). La suspensión en bruto se molió con un molino Netzsch Lab Mini Zeta IIE hasta que el tamaño de partícula de las partículas suspendidas estuvo por debajo de 1,2 micrómetros (X_{95}) para producir una mezcla base del ingrediente activo.

Etapa 2: Después de ello, en un recipiente de tamaño adecuado, se mezclaron propilenglicol (485,3 g), éster de polioxalquilen sorbitán (Tween 80, 400,0 g), alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 59,1 g) y alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 75,1 g) hasta homogeneidad. Se añadieron agua potable, antiespumante (Antiespumante 1500, 13,1 g), hidróxido potásico (50 % en agua, 2,6 g), conservante (Proxel GXL, 12,5 g) con mezcla seguido de mezcla base de Abamectina (P.1, 171,7 g) y la mezcla base preparada en la etapa 1 (30 % en peso, 750,2 g). Se añadieron espesante (Rhodopol 23, 9,5 g) y agente de suspensión (Attaflow FL, 100,1 g) y se mezclaron hasta dispersarse completamente.

P.4 - Preparación del Ejemplo 15

Etapa 1: En un recipiente de tamaño adecuado, se mezclaron agua potable (3104,0 g), lignosulfonato (Borresperse NA, 61,2 g), propilenglicol (243,9 g), alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 175,5 g) y antiespumante (Antiespumante 1510, 30,9 g) con agitación moderada usando un impulsor Cowles. Se añadió ingrediente activo (D) (2442,3 g) hasta mezclarse bien. El pH de la suspensión en bruto se ajustó con hidróxido sódico (25 % en agua, 8,6

g) hasta aproximadamente 4,6. La suspensión se molió con dos pases a través de un molino Dyno (cámara de molino de 0,6 litros), produciendo un tamaño de partícula de 8,0 micrómetros (X_{95}) para producir una mezcla base del ingrediente activo.

5 Etapa 2: Después de ello, en un recipiente de tamaño adecuado, se añadieron agua potable (6700,0 g) y éster de polioxialquilen sorbitán (Tween 80, 1996,0 g) con agitación moderada hasta homogeneidad. Se añadieron conservante (Proxel GXL, 8,1 g), mezcla base preparada en la etapa 1 (2042,0 g) y mezcla base de Abamectina (P.1, 819,6 g) y agente de suspensión (Attaflow FL, 236,0 g) y se mezclaron con agitación moderada. Se añadió
10 espesante (Rhodopol 23, 18,7 g) lentamente con alta agitación. El pH se ajusta hasta aproximadamente 6,5 con hidróxido sódico (25 % en agua, 0,5 g) y el concentrado en suspensión se mezcló adicionalmente durante una hora.

P.5 - Preparación del Ejemplo E

15 Etapa 1: Después de ello, en un recipiente de tamaño adecuado, se añadieron suspoemulsión (P.6, 62,49 g), agua potable (52,73 g), conservante (Acticide GA, 0,23 g) y antiespumante (Antiespumante 1500, 0,19 g) con agitación moderada hasta homogeneidad. Se añadió mezcla base de Abamectina (P.1, 4,33 g) y se mezcló con agitación moderada. El pH se ajusta hasta aproximadamente 5,4 con ácido sulfúrico (85 %, 0,05 g) y se deja mezclar a agitación moderada. Se añadió el agente de suspensión (Attaflow FL, 1,67 g) y se mezcló con agitación moderada. Se añadió espesante (Rhodopol 23, 0,30 g) lentamente con alta agitación y el concentrado en suspensión se mezcló
20 adicionalmente durante 30 minutos.

P.6 - Preparación del Ejemplo 20

25 Etapa 1: En un recipiente de tamaño adecuado, se mezclaron alcoxilato fosfato de poliarilfenol (Soprophor 3D33, 35,13 g) y alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 34,74 g) hasta homogeneidad. Se añadieron adicionalmente agua potable (442,0 g), antiespumante (Antiespumante 1500, 2,22 g) e hidróxido potásico (50 % en agua, 2,16 g) con mezcla, seguido de un ingrediente activo (D) (475,8 g). La suspensión en bruto se molió con un molino Netzsch Lab Mini Zeta IIE hasta que el tamaño de partícula de las partículas suspendidas estuvo por debajo de 1,8 micrómetros (X_{95}) para producir una mezcla base del ingrediente activo.
30

Etapa 2: Después de ello, en un recipiente de tamaño adecuado, se añadieron agua potable (80,0 g), alcoxilato de poliarilfenol (Soprophor BSU, 40,4 g) y propilenglicol (32,0 g) con mezcla de alto cizallamiento mediante una mezcladora Silverson (3,0 rpm) hasta homogeneidad. Se añadió éster metílico de aceite de colza (Steposol ROE-W, 48,0 g) lentamente a una mezcladora Silverson a una velocidad de 3,5 rpm. La mezcla continuó a esta velocidad
35 durante 4 minutos, produciendo un tamaño de partícula de 0,61 micrómetros (X_{95}).

Etapa 3: Después de ello, en un recipiente de tamaño adecuado, se añadieron suspoemulsión preparada en la Etapa 2 (62,57 g), agua potable (25,75 g), conservante (Acticide GA, 0,19 g) y antiespumante (Antiespumante 1500, 0,17 g) con agitación moderada hasta homogeneidad. Se añadieron mezcla base preparada en la Etapa 1 (26,30 g) y mezcla base de Abamectina (P.1, 4,28 g) y agente de suspensión (Attaflow FL, 1,54 g) y se mezclaron con agitación moderada. Se añadió espesante (Rhodopol 23, 0,28 g) lentamente con alta agitación. El concentrado en suspensión se mezcló adicionalmente durante 30 a 40 minutos o hasta que fue homogéneo.
40

45 Los ejemplos restantes se prepararon de forma análoga con ajustes apropiados para los ingredientes activos, concentraciones y tipo inertes, y tamaños de partícula.

Los Ejemplos J y K son concentrados emulsionables comerciales de abamectina - el Ejemplo J es el producto estadounidense conocido como AGRIMEK y el Ejemplo K es el producto europeo llamado VERTIMEC

50 Tabla 1: Ejemplos de formulaciones (% en peso)

	A	1	B	2	C	D	3	4
Abamectina (componente (A))	8,24	8,24	8,00	8,00	4,00	4,03	4,02	4,01
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 15 (componente (B))	-	16,67	-	17,00	-	-	16,91	17,00
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 16 (componente (B))	-	-	-	-	-	-	-	-
poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,00	0,81	1,00	1,00	0,92	0,91	0,92	0,93
fosfato de poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,48	1,25	1,50	1,50	1,38	1,39	1,36	1,38
anticongelante	4,95	4,95	5,02	5,00	4,59	4,58	4,58	4,57
antiespumante	0,20	0,20	0,20	0,25	0,20	0,21	0,21	0,18

ES 2 568 203 T5

	A	1	B	2	C	D	3	4
conservante	0,06	0,06	0,08	0,10	0,09	0,10	0,08	0,09
espesante	0,13	0,13	0,15	0,25	0,24	0,27	0,24	0,27
tampón de pH	0,25	0,12	0,12	0,11	0,10	0,07	0,10	0,10
agua	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Tamaño de partícula, x50 de componente A (µm)	3,0	3,0	0,7	0,7	2,07	0,57	0,57	2,07
Tamaño de partícula, x95 de componente A (µm)	12	12	1,5	1,5	9,87	1,35	1,35	9,87
Tamaño de partícula, x50 de formulación (µm)	3,0	3,0	0,7	0,7	2,07	0,57	0,57	2,07
Relación de (B):(A)	-	2,0	-	2,1	-	-	4,3	4,3

Tabla 2: Ejemplos de formulaciones (% en peso)

	5	6	7
Abamectina (componente (A))	4,02	4,00	8,0
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 15 (componente (B))	-	-	17,00
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 16 (componente (B))	16,98	16,91	-
poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	0,90	0,92	-
fosfato de poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,39	1,38	-
éster de fosfato orgánico complejo, ácido libre	-	-	1,00
copolímero de bloque PO/EO	-	-	1,00
anticongelante	4,58	4,57	5,00
antiespumante	0,20	0,20	0,21
conservante	0,08	0,10	0,11
espesante	0,24	0,24	0,25
tampón de pH	0,08	0,08	0,11
agua	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Tamaño de partícula, x50 de componente A (µm)	0,57	2,07	-
Tamaño de partícula, x95 de componente A (µm)	1,35	9,87	1,5
Tamaño de partícula, x50 de formulación (µm)	0,57	2,07	-
Relación de (B):(A)	4,2	4,2	2,1

Tabla 3: Ejemplos de formulaciones (% en peso)

	8	E	9	10	F	11	12
Abamectina (componente (A))	1,75	1,75	1,78	1,87	1,73	1,71	1,78
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 15 (componente (B))	8,24	-	-	-	-	-	-
ácido graso de aceite de resina que tiene un HLB de 13 (componente B)	-	-	20,22	-	-	-	-
producto de condensación de aceite de ricino y EO que tiene un HLB de 13 (componente B)	-	-	-	9,97	-	-	-
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 13,3 (componente (B))	-	-	-	-	-	8,33	-
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 16 (componente (B))	-	-	-	-	-	-	8,27
poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,84	10,11	-	-	1,87	1,87	1,85
fosfato de poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	2,00	0,06	-	-	1,86	1,87	1,88
éster metílico de aceite de colza (un aceite)	-	12,13	-	-	-	-	-
triglicéridos de cadena media (un aceite)	-	-	-	11,97	-	-	-

ES 2 568 203 T5

	8	E	9	10	F	11	12
anticongelante	11,47	9,56	21,43	9,87	11,64	11,65	11,65
antiespumante	0,23	0,15	0,13	0,17	0,26	0,29	0,26
conservante	0,26	0,19	0,26	0,24	0,25	0,28	0,32
espesantes	2,22	1,60	1,43	1,70	2,25	2,31	2,69
tampón básico de pH	0,23	0,004	0,004	0,004	0,09	0,05	0,04
tampón ácido de pH	-	0,04	0,06	0,05	-	-	-
agua	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Tamaño de partícula, x50 de componente A	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Tamaño de partícula, x95 de componente A	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Tamaño de partícula, x50 de formulación	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Relación de (B):(A)	4,7	-	11,4	5,3	-	4,9	4,6

Tabla 4: Ejemplos de formulaciones (% en peso)

	13	14	15	16	G
Abamectina (componente (A))	1,71	2,12	3,02	3,43	1,71
ingrediente co-activo (componente (D))	4,29*	8,49*	13,85+	6,86+	4,29
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 15 (componente (B))	8,00	8,00	17,00	17,00	-
poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,84	2,14	0,06	0,07	1,80
fosfato de poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	1,84	2,77	1,09	0,60	1,78
lignosulfonato	0	0	0,35	0,17	-
anticongelante	11,69	10,32	1,70	1,04	11,56
antiespumante	0,29	0,30	0,20	0,12	0,28
conservante	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
espesante	0,19	0,19	0,15	0,16	0,19
tampón de pH	0,08	0,11	0,30	0,31	0,08
auxiliar de suspensión	2,00	1,94	1,91	2,00	2,00
agua	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Tamaño de partícula, x50 de AI (A)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tamaño de partícula, x95 of AI (A)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Tamaño de partícula, x50 de AI (D)	0,5	0,5	2,9	2,9	0,5
Tamaño de partícula, x95 of AI (D)	1,3	1,5	8,0	8,0	1,3
Tamaño de partícula, x50 (formulación)	0,5	0,5	1,6	1,6	0,5
Relación de (B):(A)	4,7	3,8	5,6	5,0	-

* clorantraniliprol; + tiامتoxam

Tabla 5: Ejemplos de formulaciones (% en peso)

	17	18	19	20	21	22	23	H
Abamectina (componente (A))	1,71	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Ciantraniliprol (componente (D))	5,98	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 15 (componente (B))	20,04	20,13	20,14	-	-	-	8,29	-
ácido graso de aceite de resina que tiene un HLB de 13 (componente B)	-	-	-	-	20,05	20,32	-	-

ES 2 568 203 T5

	17	18	19	20	21	22	23	H
producto de condensación de aceite de ricino y EO que tiene un HLB de 13 (componente B)	-	-	-	10,00	-	-	-	-
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 13,3 (componente (B))	-	-	-	-	-	-	-	-
un éster de polioxialquilen-sorbitán que tiene un HLB de 16 (componente (B))	-	-	-	-	-	-	-	-
poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	0,53	0,77	0,79	0,79	0,78	0,79	2,57	11,00
fosfato de poliarilfenol alcoxilado (componente (C))	0,55	0,79	0,81	0,81	0,80	0,81	2,38	0,81
éster metílico de aceite de colza (un aceite)	-	-	-	-	-	-	-	12,26
triglicéridos de cadena media (un aceite)	-	-	-	10,00	-	-	-	-
anticongelante	20,96	21,00	20,97	9,34	20,82	21,02	4,98	9,57
antiespumante	0,17	0,18	0,23	0,14	0,18	0,18	0,31	0,18
conservante	0,20	0,25	0,24	0,23	0,24	0,23	0,23	0,21
espesantes	1,22	1,18	1,25	1,21	1,17	1,25	1,91	1,21
tampón básico de pH	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,19	0,06
tampón ácido de pH	0,05	0,10	0,02	0,45	0,09	0,29	0,02	0,02
agua	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
Tamaño de partícula, x50 de componente A	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Tamaño de partícula, x95 de componente A	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Tamaño de partícula, x50 de componente D	0,48	1,06	0,48	0,48	1,06	0,48	0,48	0,48
Tamaño de partícula, x95 de componente D	1,80	11,80	1,80	1,80	11,80	1,80	1,80	1,80
Relación de (B):(A)	11,7	11,5	11,5	5,7	11,5	11,6	4,7	-

Ensayos de dilución:

- 5 Se realizaron ensayos de dilución a temperatura ambiente. Usando una pipeta Eppendorf, se diluyeron 4 ml de cada formulación en 96 ml de agua en un cilindro graduado de vidrio de 100 ml. Se usó agua que tiene diferentes niveles de dureza del agua, por ejemplo 50 ppm, 342 ppm y 1000 ppm correspondientes a concentraciones de iones divalentes (concretamente calcio y magnesio). Los intervalos de tiempo se eligieron para estimular producto diluido que reposaba por encima de un "descanso" típico para el aplicador (1, 2 o 4 horas) y durante una noche (24 horas). Las diluciones se invirtieron 20x y se dejaron reposar. Después de reposar durante el tiempo deseado, se observaron los cilindros para el volumen de sedimento sedimentado y después de la lectura de 24 horas, se sometieron posteriormente a ciclos de inversiones hasta que el fondo de cada cilindro estaba visualmente libre de
- 10

sedimento. Las inversiones se realizaron manualmente (véase la Tabla X e Y para los resultados).

Tabla X

Ejemplo	Ingrediente activo (A) Tamaño de partícula (D95/D50, en micrómetros)	Dureza del agua para diluciones (ppm)	Sedimento (ml)			% de suero	Cantidad de reinversiones después de reposo durante una noche
			1 hora	4 horas	24 horas		
3	1,35/0,57	50	-	-	-	-	2
3	1,35/0,57	342	-	-	-	-	2
3	1,35/0,57	1000	-	-	-	-	2
4	9,87/2,07	50	-	-	-	1,0	15
4	9,87/2,07	342	-	-	0,5	1,5	11
4	9,87/2,07	1000	-	-	0,5	1,5	13
5	1,35/0,57	50	-	-	-	-	7
5	1,35/0,57	342	-	-	-	-	4
5	1,35/0,57	1000	-	-	0,25	-	7
6	9,87/2,07	50	-	-	0,5	1,0	8
6	9,87/2,07	342	-	-	0,75	1,0	6
6	9,87/2,07	1000	-	traza	0,5	1,0	10
D	1,30/0,57	50	-	-	-	-	10
D	1,35/0,57	342	-	-	-	-	10
D	1,35/0,57	1000	-	-	-	-	10
C	9,87/2,07	50	-	-	-	1,0	14
C	9,87/2,07	342	-	-	0,25	1,0	12
C	9,87/2,07	1000	-	-	0,5	1,0	16

5

Tabla Y

Ejemplo	Ingrediente activo (D) tamaño de partícula (D95, D50 en micrómetros)	Ingrediente activo (A) tamaño de partícula (D95, en micrómetros)	Dureza del agua para diluciones (ppm)	Sedimento, 1 h en ml	Sedimento, 2 h en ml	Sedimento, durante una noche, en ml	Cantidad de reinversiones después de reposo durante una noche
12	8,52, 1,07	1,16	50	inexistente	inexistente	traza	22
12	8,52, 1,07	1,16	1000	traza	traza	1,5	12
G	8,52, 1,07	1,16	50	traza	traza	traza	31
G	8,52, 1,07	1,16	1000	traza	traza	0,5	12
12(2)	4,56, 0,69	1,16	50	inexistente	traza	traza	23
12(2)	4,56, 0,69	1,16	1000	inexistente	0,25	2,5	5
G(2)	4,56, 0,69	1,16	50	inexistente	traza	traza	20
G(2)	4,56, 0,69	1,16	1000	traza	0,25	3	9
12(3)	1,34, 0,17	1,16	50	inexistente	inexistente	traza	6
12(3)	1,34, 0,17	1,16	1000	inexistente	inexistente	0,25	6
G(3)	1,34, 0,17	1,16	50	inexistente	inexistente	traza	8
G(3)	1,34, 0,17	1,16	1000	inexistente	traza	0,5	8

Nota: Los Ejemplos 12(2), 12(3) corresponden de forma composicional al Ejemplo 12 y los Ejemplos G(2) y (G3) corresponden de forma composicional al Ejemplo G, pero la molienda de la composición de ingrediente activo (D) varió antes de mezclarse con la composición que contenía ingrediente activo (A),

10 Ejemplo B1 - Ensayo translaminar frente al ácaro de dos puntos *Tetranychus urticae* sobre judías verdes (*Phaseolus vulgaris*)

15 Se infestó la parte inferior de plantas de judía de 2 semanas de edad con una población mixta de *T. urticae*. El límite de la parte inferior de las hojas se rodeó con una barrera de goma para evitar que los ácaros se movieran a la parte superior de las hojas. Un día después de la infestación, las plantas se trataron con un pulverizador de circuito desde la parte superior con 200 L/ha de productos del Ejemplo 2 que contenían diferentes cantidades de Penetrator Plus. Las plantas se incubaron en el invernadero durante 9 días y la evaluación se hizo sobre la mortalidad frente a los huevos y etapas móviles (véase la Tabla A para los resultados de eficacia de ABA).

20 Ejemplo B2 - Control de adultos de *tetranychus sp.* sobre vegetales

En un tamaño de terreno de 14 m², se hicieron dos aplicaciones por pulverización foliar de cada composición a una

tasa de tratamiento de 9 gramos/ha (la segunda fue 7 días después de la primera aplicación). Cada tratamiento se hizo en tres réplicas. Cada adyuvante se añadió al Ejemplo 1 en una mezcla en depósito basada en 17 ml de producto/ha. La primera aplicación se realizó 71 días después del trasplante y la evaluación se hizo sobre la mortalidad frente a las etapas móviles tomando 20 hojas de cada terreno a diferentes intervalos (véase la Tabla B para los resultados).

Ejemplo B3 - Control de Escarabajo de la patata de Colorado sobre patatas

En un tamaño de terreno de 7,5 m², se hizo una aplicación por pulverización foliar de cada composición a una tasa de tratamiento de 1 gramo/ha. Cada tratamiento se hizo en tres réplicas. Cada adyuvante se añadió al Ejemplo 1 en una mezcla en depósito basada en 2 ml de producto/ha. La aplicación se realizó 53 días después de la siembra y la evaluación se hizo sobre la mortalidad frente a las larvas contando las larvas vivas presentes por terreno a diferentes intervalos y convirtiendo los datos en % de control (véase la Tabla C para los resultados).

Ejemplo B4: Control de pupas de *Liriomyza trifolii* sobre crisantemos

Se infestaron plantas en maceta de CRISANTEMO con una población muy elevada de minadores de las hojas adultos permitiéndoles poner huevos. Cuatro días después de la infestación inicial, las plantas se pulverizaron usando un pulverizador de mochila de CO₂ comprimido con un volumen de aplicación de 1800 l/ha. Las plantas se incubaron en el invernadero durante 9 días después de la aplicación y la evaluación se hizo contando la cantidad de pupas por planta obtenida para cada tratamiento (véase la Tabla D para los resultados).

Ejemplo B5: Estudio de residuos

En un tamaño de terreno de 7,62 m x 1,52 m (25 pies x 5 pies) con 2 filas de lechuga romana (7,62 m (30") de espaciado de filas, 2,03 m (8") de espaciado de plantas de modo que ~70 plantas/maceta), se hizo una única aplicación de un tratamiento enumerado en la siguiente Tabla en forma de una pulverización de difusión post foliar a una tasa de 0,02 kg (0,038 lb) de a.i. por 4046,86 m² (1 acre). Cada tratamiento se hizo en dos réplicas con un control en cada réplica. Se recogió un mínimo de ~1,36 kg (3 lb) de hojas de lechuga para cada muestra. Las muestras se recogieron a 0, 0,25 (correspondiente a 6 h), 3, 7, 14 y 21 días después de la última aplicación (DALA). Las muestras 0-DALA se recogieron tan pronto como se secó la pulverización. Las muestras se transportaron congeladas y se prepararon triturando las muestras con hielo seco usando un molino de sobremesa. El residuo de abamectina se analizó usando un método de HPLC-Fluorescencia (véase la Tabla E para los resultados).

Tratamiento	Aplicación	Tipo de aplicación	GPA
1	Control	-	-
2	Ejemplo J (comparativo)	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	29,5
3	Ejemplo A	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	29,9
4	Ejemplo 2	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	30,5
5	Ejemplo J y Dyne-Amic® al 0,25 % v/v	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	29,7
6	Ejemplo A y Dyne-Amic® al 0,25 % v/v	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	30,1
7	Ejemplo 2 y Dyne-Amic® al 0,25 % v/v	Difusión post foliar/ en el día de la cosecha de hojas maduras	29,9

Ejemplo B6: Estudio de degradación por UV

Se evaluó la fotoestabilidad usando una unidad Atlas SUNTEST XLS+ (número de pieza 55007820) que utiliza una lámpara de arco de xenón y un filtro UV especial (número de pieza 56052371) para simular la luz del sol natural tanto en espectro como en intensidad.

Los tratamientos se diluyeron en agua ultra-pura (o en agua ultra-pura que contenía Penetrator Plus al 0,1 %) para dar diluciones que fueran de 125 ppm de abamectina wrt. Se distribuyeron 8 gotas x 2 ul usando un dispensador de repetición Hamilton PB600 equipado con una jeringa de vidrio Hamilton de 100 µl en portaobjetos de microscopio, de vidrio pre-marcado - típicamente siete u ocho para cada tratamiento. Éstos se dejaron secar antes de cubrirse con portaobjetos de sílice limpios transparentes a UV para minimizar la pérdida de volátiles del depósito. Un portaobjetos para cada compuesto no se irradió y se designó como tiempo cero (T0). Los otros portaobjetos preparados se colocaron en el SUNTEST XLS+ sobre una mesa de muestra enfriada con agua (unida a un baño de agua en circulación establecido a 15 °C) y se irradiaron durante periodos de tiempo que variaban de 30 minutos hasta 43 horas.

Para cuantificar la cantidad de compuesto restante, se retiró un portaobjetos para cada tratamiento de la unidad SUNTEST, se partió por la mitad a través del astil de una pequeña espátula, se emparedó con los portaobjetos limpios juntos y se colocó en un tarro de vidrio con parte superior de rosca, con cuello ancho, de 60 ml. El portaobjetos de sílice se aclaró con 2 x 2,5 ml de (80/20 MeCN/THF):H₃PO₄ al 0,1 % 50:50 en el tarro, se reemplazó la tapa y se sonicó el tarro durante 30 minutos. Todos los tarros se dejaron reposar a temperatura ambiente en cajas cubiertas antes del análisis por LC con detección MS son preparación adicional (véase la Tabla F para los resultados).

Ejemplo B7:

Se trataron dos plantas de manzana golden Delicious cultivadas en el exterior en un recipiente de propagación (1-2 años de edad) con los productos. Se definieron y marcaron las áreas de tratamiento para hojas nuevas y antiguas antes de la aplicación de producto. Se marcó una banda horizontal en cada hoja (aproximadamente ¾ por debajo desde el ápice de la hoja) con un rotulador permanente. Todos los tratamientos se aplicaron usando una pipeta manual a las áreas marcadas en cada hoja en forma de 10 gotas x 0,5 ul (correspondiente a 25 ug de AI por hoja) con cuatro hojas replicadas por tratamiento, y las plantas se dejaron en el exterior. Los productos fueron AGRIMEK, Ejemplo 2, y Ejemplo 2 con aceite de pulverización hortícola (es decir, summer oil) al 0,25 %v/v. Después de 1, 3 y 6 días después del tratamiento, se evaluaron los residuos de abamectina sobre la superficie de las hojas o dentro del tejido foliar en las cuatro hojas por tratamiento con producto. El análisis superficial implicó lavar la hoja con acetona, seguido de cloroformo y después LCMS, mientras que el análisis dentro del tejido foliar implicó congelar las hojas, homogeneizar en 5 ml de acetona, centrifugar y se usó 1 ml del sobrenadante resultante para análisis por LCMS (véase la Tabla G y H para los resultados).

Tabla A: control de *Tetranychus urticae*

ABA a,i ppm	Cantidades variables de Penetrator Plus, basado en %, v/v			
	0	0,05	0,1	0,2
12,5	35	100	100	100
3	0	97	100	100
0,8	0	40	96	100
0,2	0	0	47	97

Tabla B: control de adultos de *tetranychus* sp.

formulación ABA, 9 g Al/ha	Adyuvante, 17 ml producto/ha	3DAA1, %	5DAA1, %	7DAA1, %	3DAA2, %	7DAA2, %	10DAA2, %	15DAA2, %
Ejemplo (comparativo) K-	-	75	75	61	83	79	78	74
Ejemplo B	-	62	41	41	54	62	64	49
Ejemplo 2	-	79	55	56	67	79	68	58
Ejemplo B	ADIGOR	65	52	40	60	78	75	61
Ejemplo B	SILWET L77	57	50	42	59	81	77	69
Ejemplo B	ATLOX SEMKOTE E-135	58	54	41	63	77	71	67
Ejemplo B	ATPLUS 463	76	56	45	78	78	82	77

Tabla C: control de Escarabajo de la patata de Colorado

formulación ABA, 9 g Al/ha	Adyuvante, 2 ml producto/ha	1DAA1, %	3DAA1, %	5DAA1, %	7DAA1, %	11DAA1, %
Ejemplo K (comparativo)	-	100	97	74	66	35
Ejemplo 2	-	100	100	100	100	97
Ejemplo B	ADIGOR	100	100	100	100	97
Ejemplo B	SILWET L77	100	100	99	100	98
Ejemplo B	ATLOX SEMKOTE E-135	100	100	100	100	98
Ejemplo B	ATPLUS 463	100	100	97	100	97
Ejemplo B	ALKAMUL BR	100	100	100	100	97
Ejemplo B	TURBOCHARGE D	100	100	100	100	97
Ejemplo B	TWEEN 80	100	100	98	100	95
Ejemplo B	CET SPEED*	100	100	95	100	97

* aplicado a 10,1 ml producto/ ha

Tabla D: control de pupas de *Liriomyza trifolii*

	9DAA1, %
Ejemplo J (comparativo)	52
Ejemplo A	0
Ejemplo 1	21
Ejemplo B	16
Ejemplo 2	44

Tabla E: abamectina recuperada (ppb)

Intervalo (DALA)	Abamectina (ppb)					
	Ej. J	Ej. A	Ej. 2	Ex J y Dyne-Amic®	Ej. A y Dyne-Amic®	Ej. 2 y Dyne-Amic®
0	301	319	407	313	402	397
0,25	192	340	347	203	195	133
3	63	192	228	99	94	110
7	16	112	143	39	72	38
14	9	52	53	12	37	22
21	6	62	48	9	40	11

Nota: Los residuos comunicados anteriormente representan el promedio de dos réplicas expresadas como Abamectina B1a (avermectina B1a y su isómero 8,9-Z) más Abamectina B1b

No se detectaron residuos (<2,00 ppb) en ninguno de los controles analizados durante este estudio.

Tabla F: abamectina recuperada

Tratamiento	% ABAMECTINA RESTANTE - TIEMPO DESPUÉS DE LA IRRADIACIÓN (horas)						
	0,5	1	3	6	12	24	43
Ejemplo A		88,2	49,1	40,5	30,0	6,5	1,3
Ejemplo 2		95,5	39,0	29,4	26,3	4,2	1,1
Ejemplo 7		93,7	55,2	29,7	19,6	4,2	1,7
Ejemplo J (comparativo)		91,1	35,0	25,5	10,3	8,5	4,4
Ejemplo A + Penetrator Plus	49,0	42,1	38,5	29,3	13,5	6,5	0,8
Ejemplo 2 + Penetrator Plus	51,0	38,9	26,4	15,9	4,0	0,8	0,0
Ejemplo 7 + Penetrator Plus	41,9	37,7	26,0	12,9	5,6	0,6	0,0
Ejemplo J + Penetrator Plus	59,5	41,6	25,3	19,9	6,5	1,3	1,2

Tabla G - microgramos de abamectina dentro del tejido foliar

Tiempo	Ejemplo K	Ejemplo 2	Ejemplo 2+aceite*
0	0,22	0,24	0,39
1	0,23	0,23	0,45
3	0,15	0,14	0,13
6	0,33	0,16	0,33

* aceite es aceite de pulverización hortícola, es decir, summer oil

Tabla H - microgramos de abamectina sobre la superficie de las hojas

Tiempo	Ejemplo K	Ejemplo 2	Ejemplo 2+aceite*
0	12,87	12,54	7,74
1	8,91	12,57	4,58
3	1,19	7,65	2,65
6	0,77	4,10	2,02
* aceite es aceite de pulverización hortícola, es decir, summer oil			

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa concentrada en suspensión formulada de pesticida agroquímico que comprende
- 5 - (A) al menos un ingrediente activo sólido que tiene una solubilidad en agua de como mucho 100 µg/litro a 25 °C a Ph neutro, donde la cantidad de (A) está en el intervalo de 1,5 a 15 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;
- (B) al menos un compuesto tensioactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 10 18, donde la cantidad de (B) está en el intervalo de 6,5 a 25 % en peso, en base al peso total de la composición formulada;
- 10 - uno o más auxiliares de formulación habituales; y
- agua;
- donde la relación ponderal de compuesto tensioactivo (B) y el ingrediente activo (A) está en el intervalo de 1,5 a 15,0; y
- 15 donde las partículas suspendidas del ingrediente activo (A) tienen un tamaño de 0,1 a 0,9 µm a \times_{50} como se define en ISO 13320-1 y un tamaño de 0,7 a 1,5 µm a \times_{95} como se define en ISO 13320-1.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto tensioactivo no iónico se selecciona de un éster de polioxialquilen-sorbitán, alcoxilato de aceite de ricino, alcoxilato de alcohol, etoxilato de ácido, etoxilato basado en monoetanolamida grasa y polímeros de bloque de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 20
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el ingrediente activo (A) se selecciona de abamectina, acrinatrina, alfa-cipermetrina, acequinocilo, amitraz, benomilo, beta-ciflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bistriflurona, bromopropilato, cloretoxifos, clorfluazurona, clofentezina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, cifenotrina, dodemorf, esfenvalerato, etofenprox, fenvalerato, flucicloخورona, flufenoxurona, hidrametilnona, lambda-cihalotrina, lufenurona, mecarbam, novalurona, permetrina, fenotrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, ZXI 8901 (2-[4-(difluorometoxi)fenil]-3-metilbutanoato de 3-(4-bromofenoxi)-a-cianobencilo), y flubendiamida (3-yodo-N-(2-mesil-1,1-dimetiletil)-N-{4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-o-tolil}ftalamida) o una mezcla de los mismos.
- 25
4. Un método para controlar o prevenir el daño patogénico o daño por plaga en un material de propagación de plantas, una planta, partes de una planta y/u órganos vegetales que crecen en un punto posterior en el tiempo, que comprende aplicar sobre la planta, parte de la planta, órganos vegetales, material de propagación de plantas o un área adyacente de la misma, una composición obtenida de una composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a 3.
- 30
5. Una composición de mezcla en depósito adecuada para aplicación directa a una planta, partes de una planta, material de propagación de plantas y/o órganos vegetales que crecen en un punto posterior en el tiempo, que comprende (I) una composición acuosa en suspensión formulada de pesticida agroquímico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y un disolvente, tal como agua, y opcionalmente (II) uno o más adyuvantes y opcionalmente (III) una o más composiciones formuladas de pesticida diferentes.
- 35