

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI9612282-0 B1**

(22) Data de Depósito: 16/12/1996
(45) Data da Concessão: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
A01N 51/00 2006.01
A01N 47/04 2006.01
A01N 47/02 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIPRONIL E TIACLOPRID, COMPOSIÇÕES PARA PROTEÇÃO DE MADEIRA E SEU PROCESSO PARA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PROTEÇÃO DE MATERIAIS INDUSTRIAIS CONTRA O ATAQUE POR INSETOS.**

(30) Prioridade Unionista: 27/12/1995 DE 195488725

(73) Titular(es): Bayer Aktiengesellschaft

(72) Inventor(es): Franz Kunisch, Hans-Ulrich Buschhaus, Heinrich Schrage, Hermann Uhr, Martin Kugler

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIPRONIL E TIACLOPRID, COMPOSIÇÕES PARA PROTEÇÃO DE MADEIRA E SEU PROCESSO PARA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PROTEÇÃO DE MATERIAIS INDUSTRIAIS CONTRA O**
5 **ATAQUE POR INSETOS**".

A invenção refere-se a misturas inseticidas sinérgicas de fipronil e agonistas ou antagonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina para a proteção de materiais industriais e como agentes protetores de colheitas.

Já sabe-se que o fipronil pode ser empregado para o controle de
10 animais que danificam madeira (EP-295 117; US-PS 5.232.940). A pressão de vapor muito baixa desses compostos é uma vantagem.

Entretanto, são necessárias concentrações relativamente altas quando o fipronil é usado isoladamente. É muito difícil fornecer as concentrações requeridas para uma atividade suficientemente profunda na madeira a ser protegida.

Além disso, também sabe-se que agonistas e antagonistas de
15 receptores nicotínicos de acetilcolina podem ser usados para o controle de insetos e de animais que danificam madeira. Aqui, o composto ativo também tem de ser empregado em concentrações relativamente altas para se conseguir um efeito agudo nas camadas inferiores da madeira. Em muitos ca-
20 sos, doses subletais resultam em uma modificação do comportamento da espécie, mas, em muitos casos, isso é reversível.

Verificou-se agora que misturas de fipronil e pelo menos um agonista ou antagonista de receptores de acetilcolina de fórmula (I) têm uma atividade si-
25 nérgica e são adequadas para a proteção de materiais industriais, particularmente madeira, contra o ataque de insetos. Essas misturas também são adequadas na proteção de colheitas para o controle de pragas animais. Devido à sua sinergia, quantidades significativamente menores dos compostos ativos podem ser usadas, isto é, a atividade da mistura é maior que a atividade dos componentes individuais.

Os agonistas e antagonistas dos receptores nicotínicos de acetilcolina
30 são compostos conhecidos, que são conhecidos pelas seguintes publicações:

Relatórios publicados europeus nº 464.830, 428.941, 425.978, 386.565, 383.091, 375.907, 364.844, 315.826, 259.738, 254.859, 235.725,

212.600, 192.060, 163.855, 154.178, 136.686, 303.57C, 302.833, 306.696, 189.972, 455.000, 135.956, 471.372, 302.389;

Offenlegungsschriften alemães (relatórios publicados alemães)
nº 3.639.877, 3.712.307;

5 Relatórios publicados japoneses nº 03 220 176. 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246.283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072;

Relatórios de patente norte-americana nº 5.034.524, 4.948.798, 4.918.086, 5.039.686, 5.034.404;

Pedidos PCT nº WO 91/17.659, 91/4965;

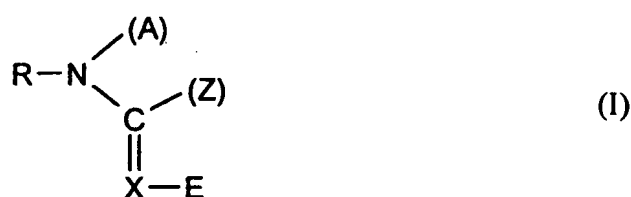
10 Pedido francês nº 2.611.114;

Pedido brasileiro nº 88 03 621.

As fórmulas e definições genéricas descritas nessas publicações e os compostos individuais aí descritos são aqui expressamente incorporados por referência.

15 Alguns desses compostos são resumidos sob o termo nitrometilenos e compostos relacionados.

De preferência, esses compostos podem ser resumidos sob a fórmula genérica (I)



em que

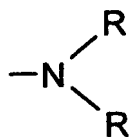
20 R representa hidrogênio, radicais acila, alquila, arila, aralquila, heteroarila ou heteroarilalquila opcionalmente substituídos;

A representa um grupo monofuncional da série hidrogênio, acila, alquila, arila ou representa um grupo bifuncional que está ligado ao radical Z;

25 E representa um radical capturador de elétrons;

X representa os radicais -CH= ou =N-, em que o radical -CH=

pode estar ligado ao radical Z, em vez de a um átomo de H;
 Z representa um grupo monofuncional da série alquila, -O-R, -S-R,



ou representa um grupo bifuncional que está ligado ao radical A ou ao radical X.

5 Dá-se preferência particular a compostos de fórmula (I) em que os radicais tenham os seguintes significados:

R representa hidrogênio e representa radicais opcionalmente substituídos das séries acila, alquila, arila, aralquila, heteroarila, heteroarilalquila.

10 Exemplos de radicais acila são formila, alquilcarbonila, arilcarbonila, alquilsulfonila, arilsulfonila, (alquil)-(aril)-fosforila, que podem ser substituídos.

Exemplos de alquila são alquila C₁-C₁₀, em particular alquila C₁-C₄, especificamente metila, etila, i-propila, sec- ou t-butila, que podem
 15 ser substituídas.

Exemplos de arila são fenila, naftila, em particular fenila.

Exemplos de aralquila são fenilmetila, fenetila.

Exemplos de heteroarila são heteroarilas com até 10 átomos de anel e N, O, S, em particular N, como heteroátomos. Exemplos específicos
 20 são tiofenila, furila, tiazolila, imidazolila, piridila, benzotiazolila.

Exemplos de heteroarilalquila são heteroarilmetila, heteroariletila com até 6 átomos de anel e N, O, S, em particular N, como heteroátomos.

Substituintes que podem ser mencionados a título de exemplo e a título de preferência são:

25 alquila com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono, como metila, etila, n- e i-propila e n-, i- e t-butila; alcóxi com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono, como metóxi,

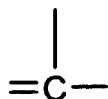
etóxi, n- e i-propilóxi e n-, i- e t-butilóxi; alquiltio com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono, como metiltio, etiltio, n- e i-propiltio e n-, i- e t-butiltio; halogenioalquila com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono e, de preferência, 1 a 5, em particular 1 a 3, átomos de halogênio, os átomos de halogênio sendo iguais ou diferentes, e os átomos de halogênio preferidos sendo flúor, cloro ou bromo, em particular flúor, como trifluorometila, hidroxila; halogênio, de preferência, flúor, cloro, bromo e iodo, em particular flúor, cloro e bromo, ciano; nitro; amino; monoalquil- e dialquilamino com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono por grupo alquila, como metilamino, metiletilamino, n- e i-propilamino e metil-n-butilamino; carboxila, carboalcóxi com, de preferência, 2 a 4, em particular 2 ou 3, átomos de carbono, como carbometóxi e carboetóxi; sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$); alquilsulfonila com, de preferência, 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono, como metilsulfonila e etilsulfonila; arilsulfonila com, de preferência, 6 ou 10 átomos de carbono na arila, como fenilsulfonila, e também heteroarilamino e heteroarilalquilamino, como cloropiridilamino e cloropiridilmetilamino.

A representa hidrogênio e radicais opcionalmente substituídos das séries acila, alquila, arila, que são, de preferência, conforme acima definidos, A também representa um grupo bifuncional. Exemplos incluem alquilenos opcionalmente substituído, com 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de C, exemplos de substituintes sendo os substituintes que foram mencionados mais acima.

A e Z, juntamente com os átomos aos quais estão ligados, podem formar um anel heterocíclico saturado ou insaturado. O anel heterocíclico pode conter mais 1 ou 2 heteroátomos iguais ou diferentes e/ou heterogrupos. Heteroátomos preferidos são oxigênio, enxofre ou nitrogênio, e heterogrupos preferidos são N-alquila, em que a alquila do grupo N-alquila contém, de preferência, de 1 a 4, em particular 1 ou 2, átomos de carbono. Exemplos de alquila incluem metila, etila, n- e i-propila e n-, i- e t-butila. O anel heterocíclico contém de 5 a 7, de preferência 5 ou 6, elementos de anel. Exemplos de anéis heterocíclicos incluem pirrolidina, piperidina, piper-

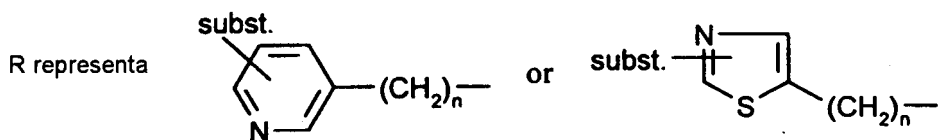
zina, hexametilenoimina, morfolina e N-metilpiperazina.

- E representa um radical capturador de elétrons, exemplos específicos sendo NO₂, CN, halogenioalquilcarbonila, como 1,5-halogênio-carbonila C₁-C₄, em particular COCF₂
- 5 X representa -CH= ou -N=.
- Z representa radicais alquila opcionalmente substituídos, -OR, -SR, -NRR, em que R e os substituintes são, de preferência, conforme acima definidos.
- Z, juntamente com o átomo ao qual está ligado, e o radical



- 10 em vez de X, podem formar um anel heterocíclico saturado ou insaturado. O anel heterocíclico pode conter mais 1 ou 2 heteroátomos iguais ou diferentes e/ou heterogrupos. Heteroátomos preferidos são oxigênio, enxofre ou nitrogênio, e heterogrupos preferidos são N-alquila, em que a alquila do grupo N-alquila contém, de preferência, 1 a 4, de preferência 1 ou 2, átomos de
- 15 carbono. Exemplos de alquila incluem metila, etila, n- e i-propila e n-, i- e t-butila. O anel heterocíclico contém 5 a 7, de preferência 5 ou 6, elementos de anel. Exemplos de anéis heterocíclicos incluem pirrolidina, piperidina, piperazina, hexametilenoimina, morfolina e N-metilpiperazina.

- Os agonistas e antagonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina são, de preferência, compostos de fórmula (I)
- 20



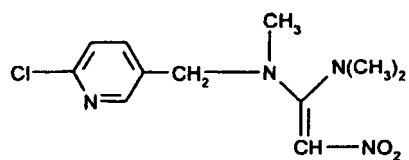
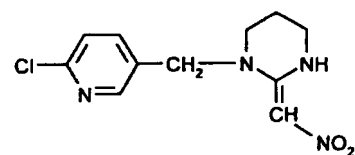
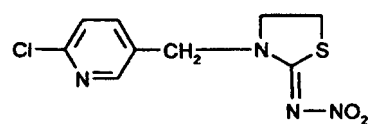
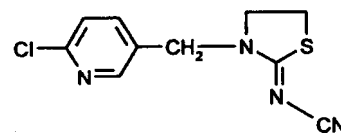
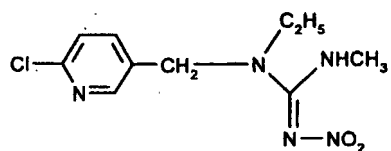
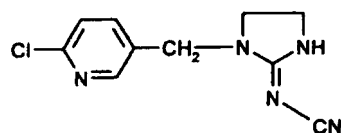
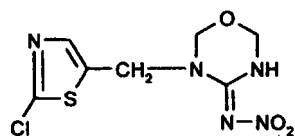
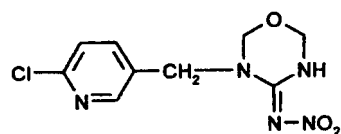
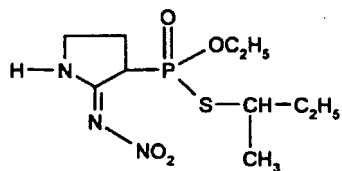
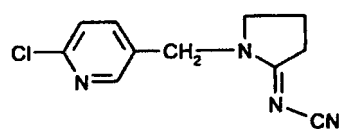
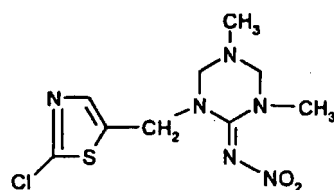
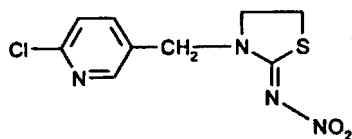
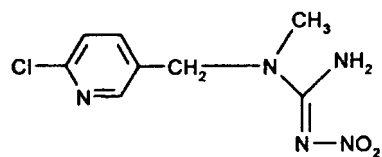
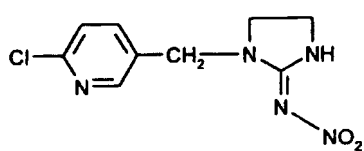
em que

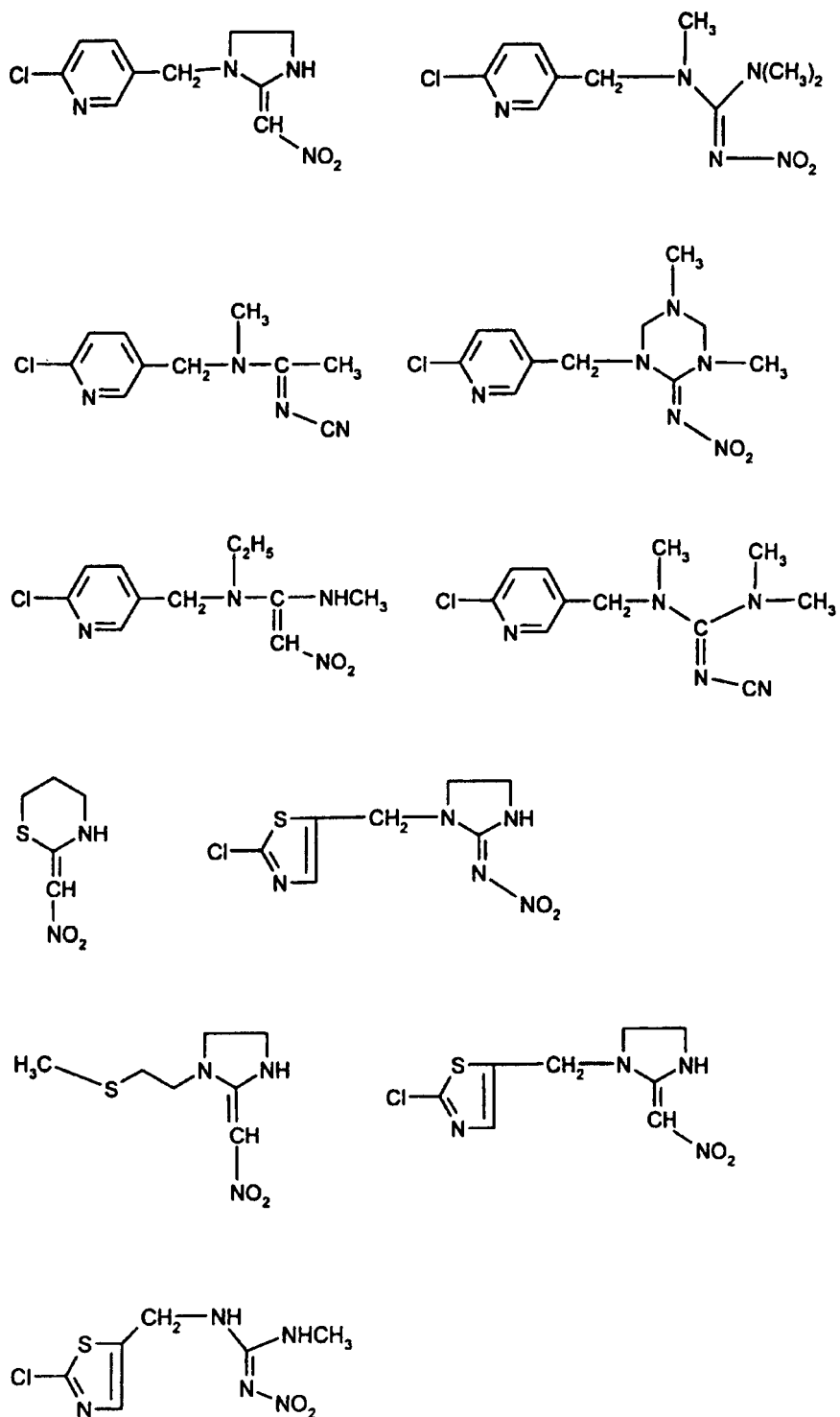
n representa 1 ou 2,

Subst. representa um dos substituintes acima mencionados, particularmente halogênio, em particular cloro, e A, Z, X e E são, cada

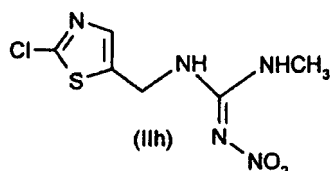
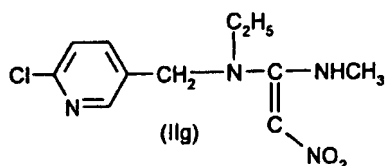
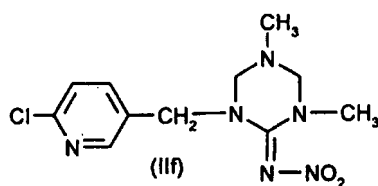
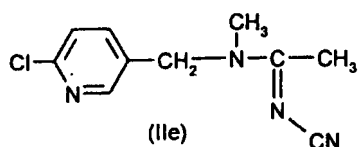
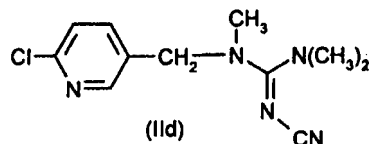
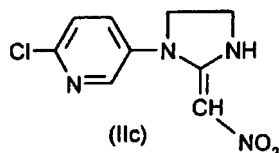
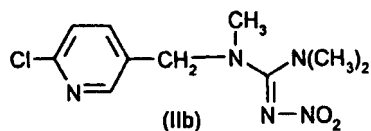
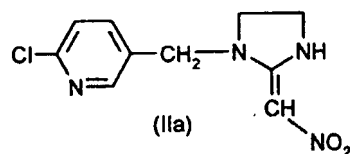
um, conforme acima definidos.

Exemplos específicos são os seguintes compostos:

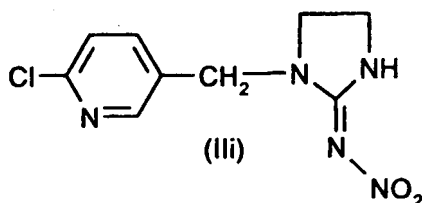




Agonistas e antagonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina muito particularmente preferidos são compostos de fórmulas abaixo:



em particular o composto de fórmula



A combinação de compostos ativos de fipronil e agonistas e antagonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina de fórmula (I) é muito útil para a proteção de materiais industriais, em particular madeira, contra o ataque por insetos destruidores de madeira, por exemplo,

1. Besouros

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosus*, *Anabium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*,

Tryptodendron spec., Apate monachus, Bostrychus capucinus Heterobostrychus bruneus, Sinoxylon spec., Dinoderus minutus.

2. Dermápteros

5 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

3. Cupins

10 Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucilugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

15 A razão dos compostos de fórmulas (I) empregados e de fipronil para a quantidade total da mistura depende da espécie e da ocorrência dos insetos. As razões ótimas e as taxas de aplicação totais podem ser determinadas em cada uso em cada caso por uma série de testes. Em geral, a razão dos compostos de fórmulas genéricas (I) e fipronil é de 1:100 a 100:1, de preferência de 1:10 a 10:1.

20 Em geral, as combinações de compostos ativos de acordo com a invenção podem ser incorporadas em todas as composições ou formulações para a proteção de madeira, por exemplo, misturando-se os compostos ativos com solvente ou diluente, emulsificante, dispersante e/ou aglutinante ou fixador, repelente de água, caso apropriado, dessecantes e estabilizadores de UV e, caso apropriado, corantes e pigmentos e outros auxiliares de processamento, ou como um aditivo a qualquer outra formulação para a proteção de madeira.

25 O solvente e/ou diluente usado é um solvente ou mistura de solventes organoquímicos e/ou um solvente ou mistura de solventes organoquímicos oleosos ou do tipo oleoso de baixa volatilidade e/ou um solvente ou mistura de solventes organoquímicos polares e/ou água e pelo menos um emulsificante e/ou agente umectante, ou consiste neles.

30 Solventes organoquímicos preferencialmente empregados são solventes oleosos ou do tipo oleoso com um número de evaporação acima de 35 e um ponto de fulgor acima de 30°C, de preferência acima de 45°C.

Substâncias que são usadas como esses solventes oleosos ou do tipo oleoso, que têm baixa volatilidade e são insolúveis em água, são óleos minerais adequados ou suas frações aromáticas, ou misturas de solventes contendo óleo mineral, de preferência álcool branco ("White Spirit"), petróleo e/ou alquilbenzeno.

Substâncias que são vantajosamente usadas são óleos minerais com uma faixa de ebulição de 170 a 220°C, álcool branco com uma faixa de ebulição de 170 a 220°C, óleo de fuso com uma faixa de ebulição de 250 a 350°C, petróleo ou aromáticos com uma faixa de ebulição de 160 a 280°C, essência de terebentina e outras.

Em uma modalidade preferida, usam-se hidrocarbonetos alifáticos líquidos, com uma faixa de ebulição de 180 a 210°C, ou misturas de alto ponto de ebulição de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, com uma faixa de ebulição de 180 a 220°C, e/ou óleo de fuso e/ou monocloronaftaleno, de preferência α -monocloronaftaleno.

Os solventes orgânicos oleosos ou do tipo oleoso de baixa volatilidade, com um número de evaporação acima de 35 e um ponto de fulgor acima de 30°C, de preferência acima de 45°C, podem ser parcialmente substituídos por solventes organoquímicos de volatilidade alta ou média, contanto que a mistura de solventes também tenha um número de evaporação acima de 35 e um ponto de fulgor acima de 30°C, de preferência acima de 45°C, e que a mistura inseticida/fungicida seja solúvel ou emulsificável nessa mistura de solventes.

Em uma modalidade preferida, substituiu-se parte do solvente ou mistura de solventes organoquímicos ou solvente ou mistura de solventes organoquímicos polares alifáticos. Substâncias preferencialmente usadas são solventes organoquímicos alifáticos com grupos hidroxila e/ou éster e/ou éter, por exemplo, glicol éter, ésteres e outras.

Um solvente/diluyente particularmente útil é a água, caso apropriado, como uma mistura com um ou mais dos solventes/diluentes organoquímicos, emulsificantes e dispersantes acima mencionados.

Os aglutinantes organoquímicos usados dentro do âmbito da

presente invenção são as resinas sintéticas e/ou óleos de secagem de ligação já conhecidos e podem ser diluídos com água e/ou solúveis ou dispersáveis ou emulsificáveis nos solventes organoquímicos empregados, em particular aglutinantes compostos por, ou compreendendo, uma resina de acrilato, uma resina vinílica, por exemplo, acetato de polivinila, resina de poliéster, resina de policondensação ou poliadição, resina de poliuretano, resina alquídica ou resina alquídica modificada, resina fenólica, resina de hidrocarboneto, como resina de indeno/cumarona, resina de silicone, aglutinantes vegetais de secagem e/ou óleos de secagem e/ou de secagem física à base de uma resina natura e/ou sintética.

A resina sintética usada como aglutinante pode ser empregada na forma de uma emulsão, dispersão ou solução. Até 10% em peso de betume ou substâncias betuminosas também podem ser usados como aglutinantes. Além disso, corantes, pigmentos, repelentes de água, substâncias de mascaramento de odor e inibidores ou anticorrosivos já conhecidos, e outros, também podem ser empregados.

A composição ou o concentrado compreende, de preferência, de acordo com a invenção, pelo menos uma resina alquídica ou resina alquídica modificada e/ou um óleo vegetal de secagem como aglutinante organoquímico. São usadas, de preferência, de acordo com a invenção, resinas alquídicas com um teor de óleo acima de 45% em peso, de preferência de 50 a 68% em peso.

Todo ou parte do aglutinante acima mencionado pode ser substituído por um fixador (mistura) ou um plastificante (mistura). Esses aditivos se destinam a evitar a volatilização dos compostos ativos e a cristalização ou precipitação. Substituem, de preferência, 0,01 a 30% do aglutinante (com base em 100% do aglutinante empregado).

Os plastificantes são das classes químicas dos ésteres ftálicos, como ftalato de dibutila, ftalato de dioctila ou ftalato de benzilbutila, ésteres fosfóricos, como fosfato de tributila, ésteres adípicos, como adipato de di-(2-etilexila), estearatos, como estearato de butila ou estearato de amila, oleatos, como oleato de butila, glicerol éteres ou glicol éteres de peso molecular

relativamente alto, glicerol ésteres e p-toluenossulfônicos ésteres

Fixadores se baseiam quimicamente em polivinil alquil éteres, por exemplo, polivinil metil éter, ou cetonas, como benzofenona ou etileno benzofenona, aminas, por exemplo, alcanolaminas, como monoetanolamina
5 ou amônia.

A madeira que pode ser protegida pela mistura de compostos ativos de acordo com a invenção ou por composições compreendendo essa mistura deve ser entendida como significando, por exemplo, madeira para construção, vigas de madeira, dormentes de ferrovia, componentes de pontes, quebra-mar, veículos de madeira, caixas, paletas, recipientes, postes telefônicos, armações de madeira, janelas e portas feitas de madeira, compensado, cartão de partículas, artigos de carpintaria, ou produtos de madeira que, genericamente, sejam usados na construção de casas ou em carpintaria.
10

Uma proteção particularmente eficaz da madeira é conseguida por processos de impregnação industrial em grande escala, por exemplo, processos a vácuo, a vácuo duplo ou sob pressão.
15

As composições ou concentrados inseticidas usados para a proteção de madeira e produtos de lenha compreendem a combinação de compostos ativos em uma concentração de 0,001 a 95% em peso, em particular de 0,001 a 60% em peso.
20

Com o uso das composições de acordo com a invenção, é possível substituir, de maneira vantajosa, as composições inseticidas atualmente disponíveis por composições mais eficazes. As composições de acordo com a invenção exibem boa estabilidade e têm um espectro de atividade inseticida vantajosamente amplo.
25

Em aplicações prontas para uso, as misturas de acordo com a invenção também podem estar presentes, caso apropriado, como uma mistura com outros inseticidas e, caso apropriado, também com um ou mais fungicidas, para conseguir uma atividade adicional contra-fungos destruidores de madeira e causadores de descoloração da madeira. Em muitos casos, observam-se, então, sinergias adicionais.
30

Exemplos de inseticidas que podem ser opcionalmente misturados incluem: ésteres fosfóricos, como azinfos-etila, azinfos-metila, α -1(4-clorofenil)-4-(O-etil,S-propil)fosforilóxi-pirazol, clorpirifos, cumafos, demeton, demeton-S-metila, diazinona, diclorovos, dimetoato, etoato, etoprofos, etrimfos, fenitroton, fention, heptenofas, paration, paration-metila, fosadona, poxim, pirimifos-etila, pirimifos-metila, profenofos, protiofos, sulfprofos, triazofos e triclorfon; carbamatos, como aldicarb, bendiocarb, α -2-(1-metilpropil)-fenil metilcarbamato, butocarboxim, butoxicarboxim, carbaril, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, isoprocarb, metomila, oxamila, pirimicarb, promecarb, propoxur e tiodicarb; compostos de organossilício, de preferência éteres dimetil(fenil)silil-metil 3-fenoxibenzílicos, como éter dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil 3-fenoxibenzílico, ou éteres (dimetilfenil)-silil-metil 2-fenóxi-6-piridilmetílicos, por exemplo, éter dimetil-(9-etóxi-fenil)-sililmetil 2-fenóxi-6-piridilmetílico, ou [(fenil)-3-(3-fenoxifenil)-propil](dimetil)-silanos, por exemplo, (4-etoxifenil)-[3-(4-fluoro-3-fenoxifenil-propil)]dimetil-silano, silafluofen; piretróides, como aletrina, alfametrina, bioresmetrina, bifentrina, cicloprotrina, ciflutrina, decametrina, cialotrina, cipermetrina, deltametrina, alfa-ciano-3-fenil-3-metilbenzil 2,2-dimetil-3-(2-cloro-2-trifluoro-metilvinil)ciclopropano-carboxilato, fenpropatrina, fenflutrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato, permetrina, resmetrina e tralometrina; nitroiminas e nitrometilenos, como 1-[(6-cloro-3-piridinil)-metil-4,5-diidro-N-nitro-1H-imidazol-2-amina (imidacloprid), N-[(6-cloro-3-piridil)metil]-N²-ciano-N¹-metilacetamida (NI-25); abamectina, AC 303.630, acefato, acrinatrina, alanicarb, aldoxicarb, aldrin, amitraz, azametifos, *Bacillus thuringiensis*, fosmet, fosfamidon, fosfina, praletrina, propafos, propetamfos, protoato, piraclofos, piretrinas, piridaben, piridafention, piriproxifen, quinalfos, RH-7988, rotenona, fluoreto de sódio, hexafluorossilicato de sódio, sulfotep, fluoreto de sulfurila, óleos de alcatrão, teflubenzuron, tefluntrina, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tetrametrina, O-2-terc-butil-pirimidin-5-il-o-isopropil-fosforotiato, tiociclâm, tiofanox, tiometon, tralometrina, triflumuron, trimetacarb, vamidotion, *Verticillium laccanii*, XMC, xililcarb, benfuracarb, bensultap, bifentrina, bioaletrina, isômero MERbioaletrina (S)-ciclopentenila, bromofos, bromofos-etila, buprofezin, cadusafos,

polissulfeto de cálcio, carbofenotion, cartap, clordano, clorfenvinfos, clorfluzuron, clormefos, cloropicrina, clorpirifos, cianofos, beta-ciflutrina, alfa-cipermetrina, ciofenotrina, ciromazina, dazomet, DDT, demeton-S-metilasulfona, diafentiuron, dialifos, dicrotofos, diflubenzuron, dinoseb, desoxabenzofos, diazacarb, dissulfoton, DNOC, empentrina, endosulfan, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etion, etofenprox, fenobucarb, fenoxicarb, fensulfotion, fipronil, flucicloخورon, flufenprox, flufenoxuron, fonofos, formetanato, formotion, fosmetilan, furatiocarb, heptaclor, hexaflumuron, hidrametilnon, cianeto de hidrogênio, hidropreno, IPSP, isazofos, isofenfos, isoprotilano, isoxation, iodofenfos, cadetrina, lindano, malation, mecarbam, mefosfolan, cloreto mercurioso, metam, Metarthizium anisopliae, metacrifos, metamidofos, metidation, metiocarb, metopreno, metoxiclor, isotiocianato de metila, metolcarb, mevinfos, monocrotofos, naled, Neodiprion sertifer NPV, nicotina, ometoato, oxidemeton-metil, pentaclorofenol, óleos de petróleo, fenotrina, fentoato, forato.

Os outros inseticidas que podem ser opcionalmente misturados também podem ser da classe dos compostos de fórmula genérica (I).

Fungicidas que podem ser opcionalmente misturados são, de preferência:

Triazóis, como: azaconazol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol, metconazol, amitrol, azociclotina, BAS 480F, bitertanol, difenoconazol, fenbuconazol, fenclorazol, fenetanil, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, imibenconazol, isozofos, miclobutanil, paclobutrazol, ($\pm$)-cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triapentenol, triflumizol, triticonazol, uniconazol e seus sais metálicos e produtos de adição com ácido.

Imidazóis, como: imazalil, pefurazoato, procloraz, triflumizol, 2-(1-terc-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol, tiazolcarboxanilidas, como 2',6'-dibromo-2-metil-4-trifluorometóxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida, 1-imidazolil-1-(4'-clorofenóxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona, e seus sais metálicos e produtos de adição com ácido.

(E)-2-[2-[6-(2-cianofenóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato

de metila, (E)-2-[2-[6-(2-tioamidofenóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(2-fluorofenóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(2,6-difluorofenóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(pirimidin-2-ilóxi)fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(5-metilpirimidin-2-ilóxi)-fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(fenil-sulfonilóxi)fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(4-nitrofenóxi)fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-fenoxifenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3,5-dimetilbenzoil)pirrol-1-il]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-metoxifenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(2-feniletén-1-il)-fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3,5-diclorofenóxi)piridin-3-il]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)fenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(alfa-hidroxibenzil)-fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(4-fenoxipiridin-2-ilóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-n-propiloxifenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-isopropiloxifenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(2-fluorofenóxi)fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-etoxifenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(4-terc-butil-piridin-2-ilóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[3-(3-cianofenóxi)fenóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[(3-metil-piridin-2-iloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(2-metilfenóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(5-bromopiridin-2-iloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(3-(3-iodopiridin-2-ilóxi)fenóxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(2-cloropiridin-3-ilóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E),(E)-2-[2-(5,6-dimetilpirazin-2-ilmetiloximinometil)fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(6-metilpiridin-2-ilóxi)pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E),(E)-2-[2-(3-metoxifenil)metiloximinometil]-fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-(6-(2-azidofenóxi)-pirimidin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E),(E)-2-[2-[6-fenilpirimidin-4-il]-metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E),(E)-2-[2-[(4-clorofenil)-metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E)-2-[2-[6-(2-n-propilfenóxi)-1,3,5-triazin-4-ilóxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metila, (E),(E)-2-[2-[(3-nitrofenil)metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metila.

Inibidores da succinato desidrogenase, como: fenfuram, furcarbanil, ciclafluramid, furmecicloox, seedvax, metsulfovax, pirocarbolid, oxicarboxin, shirlan, mebenil (mepronil), benodanil, flutolanil (Moncut); derivados de naftaleno, como terbinafina, naftifina, butenafina, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-ina); sulfenamidas, como diclofluanid, tolilfluanid, folpet, fluorfolpet; captan, captofol; benzimidazóis, como carbendazim, benomil, furatiocarb, fuberidazol, tiofonametil, tiabendazol ou seus sais; derivados de morfolina, como fenpropimorf, falimorf, dimetomorf, dodemorf, aldimorf, fenpropidina e seus arilsulfonatos, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico e ácido p-dodecilfenil-sulfônico; ditiocarbamatos, como cufraneb, ferbam, mancozab, mancozeb, maneb, metam, metiram, tiram zeneb, ziram; benzotiazóis, como 2-mercaptobenzotiazol; benzamidas, como 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbenzil)-benzamida; compostos de boro, como ácido bórico, ésteres bóricos, bórax; formaldeído e compostos liberadores de formaldeído, como álcool benzílico, mono(poli)-hemiformal, oxazolidina, hexaidro-S-triazinas, N-metilolcloroacetamida, paraformaldeído, nitropirina, ácido oxolínico, tecloftalam; tris-N-(cicloexildiazeniodióxi)-alumínio, N-(ciclo-exildiazeniodióxi)-tributilestanho ou sais de K, bis-N-(cicloexildiazeniodióxi)-cobre, N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, N-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-trimetileno-isotiazolinona, 4,5-benzoisotiazolinona, N-metilolcloroacetamida; aldeídos, como cinamaldeído, formaldeído, glutaraldeído, β -bromocinamaldeído; tiocianatos, como tiocianatometilbenzotiazol, metilenobistiocianato, e outros; compostos de amônio quaternário, como cloreto de benzildimetiltetradecilamônio, cloreto de benzildimetildodecilamônio, cloreto de didecildimetilamônio; derivados de iodo, como diiodometil p-tolil sulfona, álcool 3-iodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-iodopropargil formal, 3-bromo-2,3-diiodo-2-propenil etilcarbamato, álcool 2,3,3-triiodoalílico, álcool 3-bromo-2,3-diiodo-2-propenílico, 3-iodo-2-propinil n-butilcarbamato, 3-iodo-2-propinil n-hexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil cicloexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil fenilcarbamato; derivados de fenol, como tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, fenoxietanol, diclorofeno, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, 2-benzil-4-

clorofenol e seus sais com metais alcalinos e metais alcalino-terrosos; microbicidas com um grupo halogênio ativado, como cloroacetamida, bronopol, bronidox, tectâmero, como 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxiacetofenona, 2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicyanobutano, β -bromo- β -nitroestireno; piridinas, como 1-hidróxi-2-piridinotio-
 5 na (e seus sais de Na, Fe, Mn, Zn), tetracoloro-4-metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirim, dipirition, 1-hidróxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2(1H)-piridina; sabões metálicos, como naftenato de estanho, naftenato de cobre, naftenato de zinco, octoato de estanho, octoato de cobre, octoato de zinco,
 10 2-etilexanoato de estanho, 2-etilexanoato de cobre, 2-etilexanoato de zinco, oleato de estanho, oleato de cobre, oleato de zinco, fosfato de estanho, fosfato de cobre, fosfato de zinco, benzoato de estanho, benzoto de cobre e benzoato de zinco; sais metálicos, como hidroxicarbonato de cobre, dicromato de sódio, dicromato de potássio, cromato de potássio, sulfato de co-
 15 bre, cloreto de cobre, borato de cobre, fluorossilicato de zinco, fluorossilicato de cobre, em particular misturas com fixadores; óxidos, como óxido de tributilestanho, Cu_2O , CuO , ZnO ; dialquilditiocarbamatos, como os sais de Na e Zn de dialquilditiocarbamatos, dissulfeto de tetrametiltiuramo, N-metilditiocarbamato de potássio; nitrilas, como 2,4,5,6-tetracoloroisoftalodinitrila,
 20 cianoditioimidocarbamato de dissódio; quinolinas, como 8-hidroxiquinolina, e seus sais de Cu; ácido mucoclórico, 5-hidróxi-2(5H)-furanona; 4,5-dicloroditiazolinona, 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenoditiazolinona, 4,5-dicloro-(3H)-1,2-ditiol-3-ona, 3,5-dimetil-tetraidro-1,3,5-tiadiazina-2-tiona, cloreto de N-(2-p-clorobenzoiletil)-hexamínio, N-hidroximetil-N'-metilditiocarbamato de potássio, cloreto de ácido 2-oxo-2-(4-hidroxifenil)acetoidroxímico,
 25 fenil-(2-cloro-ciano-vinil)sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-ciano-vinil)sulfona; zeólitas contendo Ag, Zn ou Cu, isoladamente ou englobadas em compostos poliméricos ativos, ou, então, misturas de mais de um dos fungicidas acima mencionados.

30 Conforme já mencionado, as misturas de compostos ativos são adequadas para o controle de pragas animais, em particular insetos, aracnídeos e nematódeos, encontradas em agricultura, em florestas, na proteção

de produtos armazenados, e no campo da higiene, e têm boa tolerância por plantas e toxicidade favorável para animais de sangue quente. São ativos contra espécies normalmente sensíveis e resistentes, e contra todos ou alguns dos estágios de desenvolvimento. As pragas acima mencionadas incluem:

- 5 Da ordem Isopoda, por exemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* e *Porcellio scaber*.
- Da ordem Diplopoda, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*.
- Da ordem Chilopoda, por exemplo, *Geophilus carpophagus* e
- 10 *Scutigera spec.*
- Da ordem Symphyla, por exemplo, *Scutigera immaculata*.
- Da ordem Thysanura, por exemplo, *Lepisma saccharina*.
- Da ordem Collembola, por exemplo, *Onychiurus armatus*.
- Da ordem Orthoptera, por exemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta*
- 15 *americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* e *Schistocerca gregaria*.
- Da ordem Dermaptera, por exemplo, *Forficula auricularia*.
- Da ordem Isoptera, por exemplo, *Reticulitermes spp.*
- 20 Da ordem Anoplura, por exemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.* e *Linognathus spp.*
- Da ordem Mallophaga, por exemplo, *Trichodectes spp.* e *Damalinia spp.*
- Da ordem Thysanoptera, por exemplo, *Hercinothrips femoralis* e
- 25 *Thrips tabaci*.
- Da ordem Heteroptera, por exemplo, *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* e *Triatoma spp.*
- Da ordem Homoptera, por exemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*,
- 30

Rhopalosiphum padi, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. e Psylla spp.

- 5 Da ordem Lepidoptera, por exemplo, Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma
- 10 exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima e Tortrix viridana.
- 15

- Da ordem Coleoptera, por exemplo, Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleriae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
- 20 spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthreus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus
- 25 spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis e Costelytra zealandica.

Da ordem Hymenoptera, por exemplo, Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis e Vespa spp.

- Da ordem Diptera, por exemplo, Aedes spp., Anopheles spp.,
- 30 Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Ta-

banus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phoropia spp., Psomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae e Tipula paludosa.

Da ordem Siphonaptera, por exemplo, Xenopsylla cheopis e Ceratophyllus spp.

- 5 Da ordem Arachnida, por exemplo, Scorpio maurus e Latrodectus mactans.

- Da ordem Acarina, por exemplo, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp.,
10 Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

- Os nematódeos parasitas de plantas incluem Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodora spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp. e Trichodorus spp.

- As misturas de compostos ativos de acordo com a invenção podem estar presentes em suas formulações comercialmente disponíveis e em formas de uso preparadas com essas formulações, como uma mistura com outros compostos ativos, como inseticidas, iscas, agentes esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, substâncias reguladoras do crescimento ou herbicidas. Os inseticidas incluem, por exemplo, fosfatos, carbamatos, carboxilatos, hidrocarbonetos clorados, feniluréias e substâncias produzidas por microorganismos, entre outras. Exemplos específicos de parceiros de mistura incluem os inseticidas e fungicidas mencionados mais acima.

- 25 O teor de composto ativo das formas de uso preparadas com as formulações comercialmente disponíveis podem variar dentro de amplos limites. A concentração de composto ativo das formas de uso pode ser de 0,0000001 a 95% em peso de composto ativo, de preferência entre 0,0001 e 1% em peso.

- 30 As misturas de compostos ativos podem ser convertidas nas formulações costumeiras, como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, grânulos, aerossóis, materiais naturais e sintéticos impregna-

dos com composto ativo, encapsulações muito finas em substâncias poliméricas e em composições de revestimento para sementes, também em formulações com fumaças, como cartuchos fumegantes, latas de fumigação, serpentinas de fumigação e outros, e também formulações ULV de névoa
5 fria e de névoa quente.

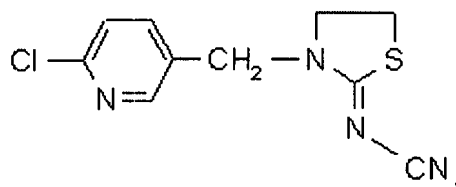
Essas formulações são preparadas de maneira conhecida, por exemplo, misturando-se os compostos ativos com expansores, isto é, solventes líquidos, gases liquefeitos pressurizadas e/ou veículos sólidos, opcionalmente com o uso de tensoativos, isto é, emulsificantes e/ou agentes
10 dispersantes, e/ou formadores de espuma. Se o expansor usado for água, também é possível usar, por exemplo, solventes orgânicos como solventes auxiliares. Solventes líquidos adequados são essencialmente: aromáticos, como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, aromáticos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de
15 metileno, hidrocarbonetos alifáticos, como cicloexano ou parafinas, por exemplo, frações de óleo mineral, álcoois, como butanol ou glicol, e também seus éteres e ésteres, cetonas, como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona ou cicloexanona, solventes fortemente polares, como dimetilformamida e dimetil sulfóxido, e também água. Expansores ou veículos gasosos li-
20 quefeitos significam líquidos que são gasosos à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, por exemplo, propelente de aerossol, como hidrocarbonetos halogenados e também butano, propano, nitrogênio e dióxido de carbono; veículos sólidos adequados são, por exemplo, minerais naturais moídos, como caulins, argilas, talco, giz, quartzo, atapulgita, montmorilonita
25 ou terra diatomácea, e minerais sintéticos moídos, como sílica, alumina e silicatos finamente divididos; veículos sólidos adequados para grânulos são, por exemplo, rochas naturais trituradas e fracionadas, como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita e dolomita, e também grânulos sintéticos de refeições inorgânicas e orgânicas, e grânulos de material orgânico, como serragem,
30 cascas de coco, sabugos de milho e talos de tabaco; emulsificantes e/ou formadores de espuma adequados são, por exemplo, emulsificantes não iônicos e aniônicos, como ésteres de ácido polioxietileno graxo, éteres

de álcool polioxietileno graxo, por exemplo, alquilaril poliglicol éteres, alquilsulfonatos, alquil sulfatos, arilsulfonatos e também hidrolisados de proteína; agentes dispersantes adequados são, por exemplo, águas servidas de lignina-sulfito e metilcelulose.

- 5 Agentes de pegajosidade, como carboximetilcelulose e polímeros naturais e sintéticos, na forma de pós, grânulos ou látex, como goma arábica, álcool polivinílico e acetato de polivinila, e também fosfolipídios naturais, como cefalinas e lecitinas, e fosfolipídios sintéticos, podem ser usados nas formulações. Outros aditivos possíveis são óleos minerais e vegetais.
- 10 É possível usar corantes, como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio e Azul da Prússia, e corantes orgânicos, como corantes de alizarina, corantes azo e corantes de ftalocianina metálica, e nutrientes residuais, como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.
- 15 As formulações em geral compreendem entre 0,1 e 95 por cento em peso de composição de compostos ativos, de preferência entre 0,5 e 90 por cento em peso de composição de compostos ativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende uma quantidade sinergisticamente eficaz de Fipronil e Tiacloprid, da fórmula:



na qual a proporção de Fipronil para Tiacloprid está na faixa de 1:100 a 100:1.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser para a proteção de plantas contra pestes animais.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser para a proteção de sementes de plantas contra pestes animais.

4. Composições para a proteção de madeira, caracterizada pelo fato de que compreende, em adição aos componentes usuais de composições para o tratamento de madeira, uma quantidade sinergisticamente eficaz de uma composição, como definida na reivindicação 1.

5. Método para a proteção de materiais industriais contra ataque de insetos, caracterizado pelo fato de que uma quantidade sinergisticamente eficaz de uma composição, como definida na reivindicação 1, é aplicada sobre os materiais a serem protegidos, ou os materiais são tratados com esta mistura.

6. Processo para preparação de composições para proteção de madeira, caracterizado pelo fato de que uma quantidade sinergisticamente eficaz de uma composição, como definida na reivindicação 1, é misturada com componentes usuais de composições para a proteção de madeira e, se apropriado, com outros compostos ativos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIPRONIL E TIACLOPRID, COMPOSIÇÕES PARA PROTEÇÃO DE MADEIRA E SEU PROCESSO PARA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA PROTEÇÃO DE**
5 **MATERIAIS INDUSTRIAIS CONTRA O ATAQUE POR INSETOS"**.

A invenção refere-se a misturas inseticidas de fipronil e agonistas ou antagonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina para a proteção de materiais industriais e plantas.