



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111939** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)
A01N 43/54 (2006.01)
C07D 239/42 (2006.01)
A01N 25/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

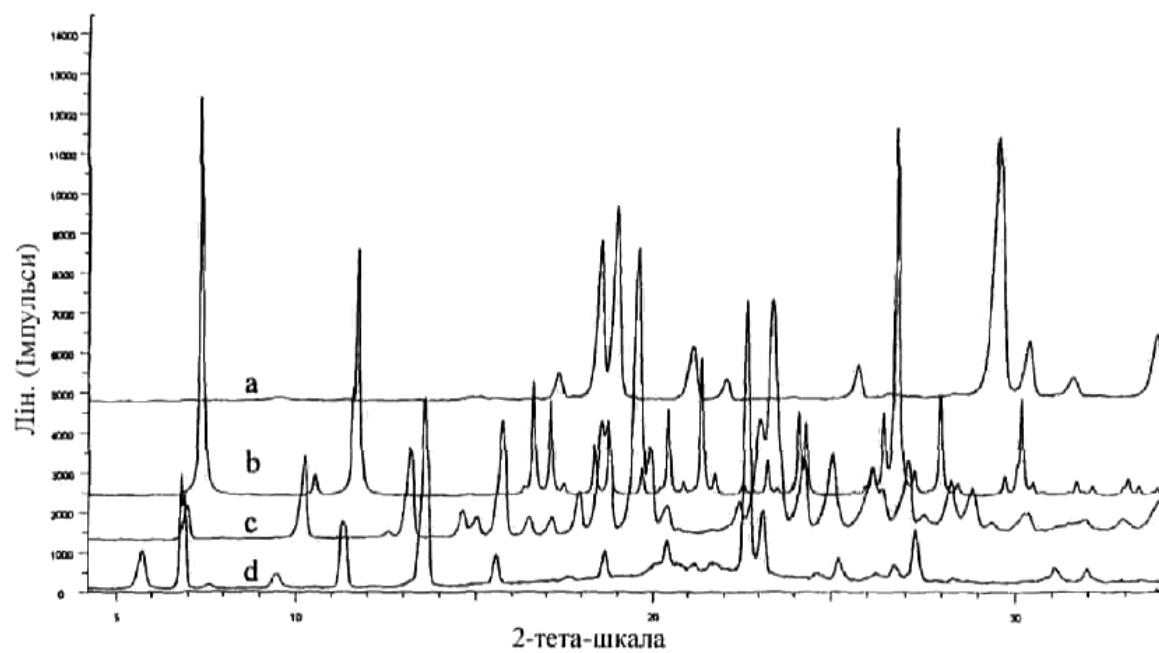
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2012 11832**
(22) Дата подання заявки: **06.04.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **11.07.2016**
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **1006326.1**
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **15.04.2010**
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **GB**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.12.2012, Бюл.№ 23**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **11.07.2016, Бюл.№ 13**
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/GB2011/000531, 06.04.2011**

(72) Винахідник(и):
**Джордж Ніл (GB),
Форрест Джеймс Оуен (GB),
Бертон Ребекка Клер (GB),
Окерой Крістер Бьорн (US)**
(73) Власник(и):
СІНДЖЕНТА ЛІМІТЕД,
European Regional Centre, Priestley Road,
Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2
7YH, United Kingdom (GB)
(74) Представник:
**Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр.
№115**
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
WO 2008/117060 A2, 02.10.2008
WO 2009/047043 A1, 16.04.2009
WO 2010/038008 A2, 08.04.2010
EP 0655441 A1, 31.05.1995
HAMILTON DARREN G. ET AL.: "A neutral donor-acceptor pi-stack: solid-state structures of 1:1 pyromellitic diimide-dialkoxynaphthalene cocrystals", AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, CSIRO, AU, vol. 50, no. 5, 1 January 1997, P. 439-445
M.L. HIGHFILL ET AL.: "Superstructural Variety from an Alkylated Triazine: Formation of One-Dimensional Hydrogen-Bonded Arrays or Cyclic Rosettes", CRYSTAL GROWTH & DESIGN, vol. 2, no. 1, 28 November 2001, P. 15-20
C.B. AAKERØY ET AL.: "Constructing, deconstructing, and reconstructing ternary supermolecules". CHEM. COMM, no. 38, 14 October 2007, P. 3936-3938

UA 111939 C2**(54) ЗМІШАНІ КРИСТАЛИ ПІРИМЕТАНІЛУ АБО ЦИПРОДИНІЛУ****(57) Реферат:**

Даний винахід належить до змішаних кристалів з ципродинілу або піриметанілу і сполуки, яка формує змішаний кристал, що має щонайменше одну імідну і/або оксимну функціональну групу, які застосовують у фунгіцидних композиціях.



Фігура 1

Даний винахід відноситься до нових змішаних кристалів ципродинілу або піриметанілу і до застосування даних змішаних кристалів у фунгіцидних композиціях, у визначених агрохімічних композиціях.

Як ципродиніл, так і піриметаніл являються анілінопіримідиновими фунгіцидами і, ймовірно, діють шляхом інгібування біосинтезу метіоніну і секреції грибкових гідролітичних ферментів. Ципродиніл застосовують як листяний фунгіцид на зернових культурах, винограді, насіннєвих плодах, кісточкових плодах, полуниці, овочах, польових культурах і декоративних рослинах і для знезаражування насіння ячменю для боротьби з широким спектром патогенних мікроорганізмів, таких як *Tapesia yallundae* і *T. acuformis*, *Erysiphe* spp., *Pyrenophora teres*, *Rhynchosporium secalis*, *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Venturia* spp. і *Monilinia* spp. Піриметаніл застосовують для боротьби з сірою гнилизною (*Botrytis cinerea*) на винограді, фруктах, овочах і декоративних рослинах і для боротьби з паршами листя (*Venturia inaequalis* або *V. pirina*) на насіннєвих плодах. Обидва являються комерційно доступними та описані в "Посібнику з пестицидів" [The Pesticide Manual-A World Compendium; Thirteenth Edition; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council].

Відомо, що існують дві поліморфні форми ципродинілу, кожна з яких проявляє характерні, але різні діапазони температури плавлення: форма А плавиться між 70 і 72 °С, а форма В - між 74 і 76 °С. Термодинамічна стійкість поліморфних форм А і В енантіотропно зв'язана і проявляє температуру фазового переходу, яка, хоча і чутлива до інших умов, знаходиться зазвичай між 15 і 40 °С - безумовно в межах коливань температури, що можуть виникнути під час обробки і збереження агрохімічних складів (зазвичай від -10 °С до +50 °С). Нижче температури фазового переходу форма А являється термодинамічно стійкою формою, а вище температури фазового переходу термодинамічно стійкою формою являється форма В. Тому, в умовах зберігання у твердому стані ципродиніл може піддаватися трансформації шляхом перекристалізації між двома поліморфними формами, призводячи до утворення великих і небажаних частинок, які можуть, наприклад, заблокувати насадки для розпилення під час застосування продукту. На додаток, такі події перекристалізації означають, що підтримувати продукт у вигляді однорідного складу може виявитися складно, а це може призвести до проблем під час перенесення в ємності для розведення та при забезпеченні правильної концентрації при розведенні. Відповідно, ця поведінка в даний час обмежує склад ципродинілу до композицій, у яких ципродиніл солюбілізований (наприклад, концентрати емульсії). Аналогічні проблеми існують з піриметанілом, який може також кристалізуватися в нормальних складах і умовах зберігання. На додаток, піриметаніл є досить легкою сполукою. Ці проблеми ускладнюють складання, наприклад, у вигляді концентрату суспензії, і обмежують застосування піриметанілу у визначених ситуаціях. У зв'язку з цим, як наслідок, подібні проблеми означають, що складності, подібні таким, що виявляються з ципродинілом, виникають під час складання, зберігання і застосування піриметанілу.

Утворення нових твердих станів ципродинілу або піриметанілу, які мають щонайменше одну з наступних властивостей: (i) не проявляють фазового переходу в інтервалі коливання температури зберігання; (ii) не піддаються кристалізації при складанні і зберіганні; (iii) є менш леткими, ніж вихідна сполука, дозволило б складання у вигляді твердих дисперсій (наприклад, концентрати суспензії, суспо-емульсії або вологі грануляції), які можуть мати бажані токсикологічні, регульованого вивільнення або хімічної стійкості властивості. Особливо, відзначається, що, загалом, концентрати суспензії можуть проявляти більш низьку фітотоксичність, ніж концентрати емульсії, і в зв'язку з цим, очевидно, вони є більш бажаними складами для агрохімікатів. Такі характеристики можуть бути зумовлені відсутністю розчинників й інших добавок, але, на додаток, можливо також, що змішаний кристал сам собою може проявляти нормалізовану фітотоксичність у порівнянні з активним інгредієнтом окремо.

Відповідно, у даному винаході пропонуються нові форми змішаних кристалів ципродинілу або піриметанілу з покращеними властивостями у порівнянні з комерційно доступними версіями цих фунгіцидів. Зокрема, у ньому пропонується змішаний кристал, що включає анілінопіримідиновий фунгіцид, вибраний з ципродинілу і піриметанілу, і сполуки, яка формує змішаний кристал, що має щонайменше одну імідну і/або оксимну функціональну групу. Більш конкретно, сполуку, що формує змішаний кристал, вибирають з групи, що складається з піромелітового діїміду, діоксиму терефталальдегіду, диметилгліоксиму, 2,3-нафталіндикарбоксиміду, 2-гідроксіміно-2-фенілацетонітрилу і фталіміду. Бажано, якщо анілінопіримідиновим фунгіцидом є ципродиніл.

Форму змішаних кристалів ципродинілу або піриметанілу і сполуки іміду або оксиму, який формує змішані кристали, можна охарактеризувати морфологією кристала (яку описують з

точки зору елементарної комірки) або вибраними піками порошкової рентгенограми, вираженими в одиницях кутів 2-тета.

- В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїміду. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїміду характеризують за допомогою параметрів елементарної комірки монокристалу ципродиніл/піромелітового діїміду, показаних у таблиці 1. Цей монокристал одержали із застосуванням способу прикладу 1а. Стехіометрію змішаних кристалів підтвердили як 2:1 шляхом аналізу структури монокристалу.

Таблиця 1

Клас	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/c$
Довжини комірки (Å)	$a=5,4584(9)$ $b=17,189(3)$ $c=16,918(3)$
Кути комірки ($^\circ$)	$\alpha = 90,00$ $\beta = 94,973(6)$ $\gamma = 90,00$
Об'єм (Å ³)	1581,35
Z	4
R-фактор (%)	4,56

У таблиці a, b, c – довжини ребер елементарної комірки; α, β, γ - кути елементарної комірки; Z – число комплексів ципродиніл:піромелітовий діїмід (2:1) в елементарній комірці.

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2 θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2 θ , вибраних з групи, яка включає 7,3 \pm 0,2, 10,5 \pm 0,2, 11,7 \pm 0,2, 18,3 \pm 0,2, 21,4 \pm 0,2, 26,8 \pm 0,2, 28,0 \pm 0,2 і 30,2 \pm 0,2. Більш переважно порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2 θ . Ці значення кута 2 θ одержують із тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 2 включає ці значення 2 θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або піромелітового діїміду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2 θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2 θ , перераховані в таблиці 2, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2 θ 7,3 \pm 0,2, 10,5 \pm 0,2, 11,7 \pm 0,2, 16,6 \pm 0,2, 17,1 \pm 0,2, 18,3 \pm 0,2, 18,8 \pm 0,2, 19,7 \pm 0,2, 21,4 \pm 0,2, 23,2 \pm 0,2, 24,1 \pm 0,2, 24,3 \pm 0,2, 26,4 \pm 0,2, 26,8 \pm 0,2, 28,0 \pm 0,2 і 30,2 \pm 0,2. Усі піки в таблиці 2 отримані з порошкової рентгенограми, яку визначали розрахунком із застосуванням даних від змішаного монокристала ципродинілу-піромелітового діїміду, отриманого із застосуванням способу прикладу 1а. У таблиці 2 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 1.

Таблиця 2

Пік	2 θ	Інтенсивність
1	7,3	S
2	10,5	W
3	11,7	S
4	16,6	M
5	17,1	M
6	18,3	W
7	18,8	M
8	19,7	W
9	21,4	M
10	23,2	W
11	24,1	M

Пік	2 θ	Інтенсивність
12	24,3	M
13	26,4	M
14	26,8	S
15	28,0	M
16	30,2	M

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїмиду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2 θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2 θ , вибрані з групи, яка включає 7,2 \pm 0,2, 10,3 \pm 0,2, 11,5 \pm 0,2, 16,4 \pm 0,2, 16,7 \pm 0,2, 19,2 \pm 0,2, 20,1 \pm 0,2, 23,6 \pm 0,2 і 23,9 \pm 0,2. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2 θ . Ці значення кута 2 θ одержують з тих піків порошкової рентгенограми, які приписують тільки змішаному кристалу; таблиця 3 включає ці значення 2 θ , а також значення інших піків, що з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або піромелітового діїмиду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і піромелітового діїмиду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2 θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2 θ , перераховані в таблиці 3, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2 θ 7,2 \pm 0,2, 10,3 \pm 0,2, 11,5 \pm 0,2, 16,4 \pm 0,2, 16,7 \pm 0,2, 18,0 \pm 0,2, 18,5 \pm 0,2, 19,2 \pm 0,2, 20,1 \pm 0,2, 21,1 \pm 0,2, 23,0 \pm 0,2, 23,6 \pm 0,2, 23,9 \pm 0,2, 26,3 \pm 0,2, 27,5 \pm 0,2 і 29,5 \pm 0,2. Усі піки в таблиці 3 отримані з порошкової рентгенограми змішаного кристала ципродинілу-піромелітового діїмиду, отриманого із застосуванням способу Прикладу 1а. У таблиці 3 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 2. Дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для цього змішаного кристала показані на фігурі 3.

Таблиця 3

Пік	2 θ	Інтенсивність
1	7,2	S
2	10,3	W
3	11,5	S
4	16,4	M
5	16,7	W
6	18,0	W
7	18,5	M
8	19,2	W
9	20,1	W
10	21,1	M
11	23,0	W
12	23,6	M
13	23,9	W
14	26,3	S
15	27,5	M
16	29,5	M

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і діоксиму терефталъальдегіду. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і діоксиму терефталъальдегіду характеризують за допомогою параметрів елементарної комірки монокристалу ципродиніл/діоксим терефталъальдегіду, показаних у таблиці 4. Цей монокристал одержали із застосуванням способу прикладу 1а. Стехіометрію змішаного кристала підтвердили як 2:1 шляхом аналізу структури монокристала.

Таблиця 4

Клас	Моноклінна
Просторова група	C 2/c
Довжини комірки (Å)	a=40,859(3) b=5,0750(4) c=15,7686(11)
Кути комірки (°)	$\alpha = 90,00$ $\beta = 100,4370(10)$ $\gamma = 90,00$
Об'єм (Å ³)	3215,67
Z	8
R-фактор (%)	3,88

У даній таблиці a, b, c – довжини ребер елементарної комірки; $\alpha \square \square \beta \square \square \square \gamma$ - кути елементарної комірки; Z – число комплексів ципродиніл:діоксид терефталальдегіду (2:1) в елементарній комірці.

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і діоксиду терефталальдегіду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибраних з групи, що включає $4,4 \pm 0,2$, $8,8 \pm 0,2$, $11,4 \pm 0,2$, $12,9 \pm 0,2$, $17,7 \pm 0,2$, $19,0 \pm 0,2$, $19,2 \pm 0,2$, $20,9 \pm 0,2$, $24,4 \pm 0,2$, $24,6 \pm 0,2$, $25,7 \pm 0,2$ і $28,7 \pm 0,2$. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують з тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 5 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, що з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або діоксиду терефталальдегіду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і діоксиду терефталальдегіду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 5, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ $4,4 \pm 0,2$, $8,8 \pm 0,2$, $11,4 \pm 0,2$, $12,9 \pm 0,2$, $13,2 \pm 0,2$, $17,7 \pm 0,2$, $19,0 \pm 0,2$, $19,2 \pm 0,2$, $20,9 \pm 0,2$, $21,3 \pm 0,2$, $22,5 \pm 0,2$, $23,0 \pm 0,2$, $23,4 \pm 0,2$, $24,4 \pm 0,2$, $24,6 \pm 0,2$, $25,7 \pm 0,2$, $26,4 \pm 0,2$ і $28,7 \pm 0,2$. Усі піки в таблиці 5 отримані з порошкової рентгенограми, яку визначали розрахунком із застосуванням даних від змішаного монокристала ципродиніл-діоксид терефталальдегіду, отриманого із застосуванням способу прикладу 1а. У таблиці 5 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 4.

Таблиця 5

Пік	2θ	Інтенсивність
1	4,4	W
2	8,8	S
3	11,4	S
4	12,9	M
5	13,2	S
6	17,7	M
7	19,0	M
8	19,2	W
9	20,9	M
10	21,3	S
11	22,5	M
12	23,0	M
13	23,4	M
14	24,4	M
15	24,6	S
16	25,7	M
17	26,4	M
18	28,7	S

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і діоксиму терефталъальдегіду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає $4,3\pm 0,2$, $8,9\pm 0,2$, $12,9\pm 0,2$, $17,6\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $19,3\pm 0,2$, $20,9\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $24,4\pm 0,2$ і $26,6\pm 0,2$. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують із тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 6 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або діоксиму терефталъальдегіду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і діоксиму терефталъальдегіду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 6, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ $4,3\pm 0,2$, $8,9\pm 0,2$, $11,4\pm 0,2$, $12,9\pm 0,2$, $13,2\pm 0,2$, $17,6\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $19,3\pm 0,2$, $20,9\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $22,9\pm 0,2$, $24,4\pm 0,2$, $26,3\pm 0,2$, $26,6\pm 0,2$ і $28,4\pm 0,2$. Усі піки в таблиці 6 отримані з порошкової рентгенограми змішаного кристала ципродинілу-діоксиму терефталъальдегіду, отриманого із застосуванням способу прикладу 1а. У таблиці 6 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 5. Дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для цього змішаного кристала показані на фігурі 6.

Таблиця 6

Пік	2θ	Інтенсивність
1	4,3	W
2	8,9	S
3	11,4	S
4	12,9	M
5	13,2	S
6	17,6	M
7	19,0	M
8	19,3	W
9	20,9	M
10	21,3	S
11	22,3	M
12	22,9	M
13	24,4	S
14	26,3	M
15	26,6	M
16	28,4	S

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму характеризують за допомогою параметрів елементарної комірки монокристала ципродинілу/диметилглюксиму, показаних у таблиці 7. Цей монокристал одержали із застосуванням способу прикладу 1b. Стехіометрію змішаного кристала підтвердили як 2:1 шляхом аналізу структури монокристала.

Таблиця 7

Клас	Орторомбічна
Просторова група	P b c a
Довжини комірки (Å)	a=7,7768(9) b=18,376(2) c=21,162(2)
Кути комірки (°)	$\alpha = 90,00$ $\beta = 90,00$ $\gamma = 90,00$
Об'єм (Å ³)	3024,19
Z	8
R-фактор (%)	7,39

У таблиці a, b, c – довжини ребер елементарної комірки; α, β, γ – кути елементарної комірки; Z – число комплексів ципродиніл:диметилглюксим (2:1) в елементарній комірці.

- 5 В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає 8,4±0,2, 9,6±0,2, 10,5±0,2, 12,7±0,2, 13,0±0,2, 15,8±0,2, 18,9±0,2, 20,9±0,2, 25,8±0,2 і 31,4±0,2. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці
- 10 значення кута 2θ одержують із тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 8 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або диметилглюксиму так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в
- 15 одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 8, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ 8,4±0,2, 9,6±0,2, 10,5±0,2, 12,7±0,2, 13,0±0,2, 15,0±0,2, 15,8±0,2, 17,1±0,2, 18,9±0,2, 20,3±0,2, 20,9±0,2, 22,4±0,2, 23,4±0,2, 25,3±0,2, 25,8±0,2, 27,5±0,2 і 31,4±0,2. Усі піки в таблиці 8 отримані з порошкової рентгенограми, яку визначали розрахунком із застосуванням даних від змішаного монокристала ципродинілу-
- 20 диметилглюксиму, отриманого із застосуванням способу прикладу 1b. У таблиці 8 також перелічується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 7.

Таблиця 8

Пік	2θ	Інтенсивність
1	8,4	W
2	9,6	S
3	10,5	S
4	12,7	W
5	13,0	S
6	15,0	W
7	15,8	M
8	17,1	W
9	18,9	M
10	20,3	W
11	20,9	W
12	22,4	M
13	23,4	S
14	25,3	M
15	25,8	W
16	27,5	M
17	31,4	W

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає $8,3\pm 0,2$, $10,4\pm 0,2$, $12,8\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $16,9\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $24,8\pm 0,2$, $25,6\pm 0,2$ і $30,9\pm 0,2$. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують від тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 9 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, що з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або диметилглюксиму так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і диметилглюксиму характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 9, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ $8,3\pm 0,2$, $9,5\pm 0,2$, $10,4\pm 0,2$, $12,8\pm 0,2$, $14,7\pm 0,2$, $15,7\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $16,9\pm 0,2$, $18,7\pm 0,2$, $19,3\pm 0,2$, $20,0\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $23,0\pm 0,2$, $24,8\pm 0,2$, $25,6\pm 0,2$, $27,1\pm 0,2$ і $30,9\pm 0,2$. Усі піки в таблиці 9 отримані з порошкової рентгенограми змішаного кристала ципродинілу-диметилглюксиму, отриманого із застосуванням способу прикладу 1b. У Таблиці 9 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 8. Дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для цього змішаного кристала показані на фігурі 9.

Таблиця 9

Пік	2θ	Інтенсивність
1	8,3	S
2	9,5	W
3	10,4	M
4	12,8	M
5	14,7	M
6	15,7	M
7	16,7	M
8	16,9	W
9	18,7	W
10	19,3	W
11	20,0	M
12	20,6	M
13	22,2	S
14	23,0	S
15	24,8	M
16	25,6	M
17	27,1	W
18	30,9	W

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і 2,3-нафталіндикарбоксиміду. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і 2,3-нафталіндикарбоксиміду характеризують за допомогою параметрів елементарної комірки монокристала ципродинілу/2,3-нафталіндикарбоксиміду, показаних у таблиці 10. Цей монокристал одержали із застосуванням способу прикладу 1d. Стехіометрію змішаного кристала підтвердили як 1:1 шляхом аналізу структури монокристала.

Таблиця 10

Клас	Моноклінна
Просторова група	C 2/c
Довжини комірки (Å)	a=48,549(8) b=5,6000(9) c=16,205(3)
Кути комірки (°)	$\alpha = 90,00$ $\beta = 107,122(2)$ $\gamma = 90,00$
Об'єм (Å ³)	4210,46
Z	8
R-фактор (%)	4,38

У таблиці a, b, c – довжини ребер елементарної комірки; $\alpha \square \square \beta \square \square \square \gamma$ - кути елементарної комірки; Z – число комплексів ципродиніл:2,3-нафталіндикарбоксимід (2:1) в елементарній комірці.

В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і 2,3-нафталіндикарбоксиміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибрані із групи, яка включає 15,3 \pm 0,2, 16,0 \pm 0,2, 19,2 \pm 0,2, 21,3 \pm 0,2, 22,0 \pm 0,2, 23,9 \pm 0,2, 24,4 \pm 0,2 і 25,4 \pm 0,2. Більш переважно, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують з тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 11 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або 2,3-нафталіндикарбоксиміду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і 2,3-нафталіндикарбоксиміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 11, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ 11,5 \pm 0,2, 15,3 \pm 0,2, 16,0 \pm 0,2, 17,3 \pm 0,2, 19,2 \pm 0,2, 19,3 \pm 0,2, 19,9 \pm 0,2, 21,3 \pm 0,2, 22,0 \pm 0,2, 22,4 \pm 0,2, 22,9 \pm 0,2, 23,9 \pm 0,2, 24,4 \pm 0,2, 25,4 \pm 0,2, 27,2 \pm 0,2 і 27,9 \pm 0,2. Усі піки в таблиці 11 отримані з порошкової рентгенограми, що визначали розрахунком із застосуванням даних від змішаного монокристала ципродинілу-2,3-нафталіндикарбоксиміду, отриманого із застосуванням способу прикладу 1d. У таблиці 11 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 10.

Таблиця 11

Пік	2θ	Інтенсивність
1	11,5	S
2	15,3	W
3	16,0	W
4	17,3	M
5	19,2	M
6	19,3	M
7	19,9	W
8	21,3	M
9	22,0	M
10	22,4	M
11	22,9	S
12	23,9	M
13	24,4	W
14	25,4	M
15	27,2	S
16	27,9	W

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , отримані з групи, яка включає $7,5\pm 0,2$, $10,7\pm 0,2$, $13,8\pm 0,2$, $19,1\pm 0,2$, $21,4\pm 0,2$, $23,8\pm 0,2$, $27,7\pm 0,2$ і $30,9\pm 0,2$. Більш переважно, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують з тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 12 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 12, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ $7,5\pm 0,2$, $10,7\pm 0,2$, $13,8\pm 0,2$, $15,6\pm 0,2$, $17,1\pm 0,2$, $18,6\pm 0,2$, $19,1\pm 0,2$, $19,9\pm 0,2$, $21,4\pm 0,2$, $22,5\pm 0,2$, $23,8\pm 0,2$, $24,3\pm 0,2$, $25,4\pm 0,2$, $27,7\pm 0,2$, $28,3\pm 0,2$, $29,3\pm 0,2$, $30,9\pm 0,2$ і $32,3\pm 0,2$. Усі піки в таблиці 12 одержують з порошкової рентгенограми змішаного кристала ципродинілу-2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу, отриманого із застосуванням способу прикладу 1а. У таблиці 12 також перераховується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 11. Дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для цього змішаного кристала показані на фігурі 12.

Таблиця 12

Пік	2θ	Інтенсивність
1	7,5	M
2	10,7	M
3	13,8	M
4	15,6	M
5	17,1	M
6	18,6	W
7	19,1	S
8	19,9	S
9	21,4	S
10	22,5	M
11	23,8	M
12	24,3	S
13	25,4	M
14	27,7	W
15	28,3	W
16	29,3	M
17	30,9	W
18	32,3	W

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується форма змішаних кристалів ципродинілу і фталіміду. В іншому варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і фталіміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає щонайменше три значення кута 2θ , вибрані з групи, яка включає $7,6\pm 0,2$, $11,9\pm 0,2$, $13,7\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $24,2\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$ і $25,5\pm 0,2$. Більш бажано, якщо порошкова рентгенограма включає усі з цих значень кута 2θ . Ці значення кута 2θ одержують з тих піків порошкової рентгенограми, приписуваних тільки змішаному кристалу; таблиця 13 включає ці значення 2θ , а також значення інших піків, які з'являються на порошковій рентгенограмі ципродинілу і/або фталіміду так само, як і змішаного кристала. В одному варіанті здійснення форму змішаних кристалів ципродинілу і фталіміду характеризують за допомогою порошкової рентгенограми, вираженої в одиницях кутів 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , перераховані в таблиці 13, тобто порошкова рентгенограма включає значення кута 2θ $7,6\pm 0,2$, $9,5\pm 0,2$, $11,9\pm 0,2$, $13,7\pm 0,2$, $15,6\pm 0,2$, $17,7\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $19,4\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $22,9\pm 0,2$, $23,7\pm 0,2$, $24,2\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$, $25,5\pm 0,2$, $26,4\pm 0,2$ і $27,1\pm 0,2$. Усі піки в таблиці 13 одержують з порошкової

рентгенограми змішаного кристала ципродинілу-фталіміду, отриманого із застосуванням способу прикладу 1с. У таблиці 13 також перелічується інтенсивність цих піків (сильний (S), середній (M) або слабкий (W)). Дифрактограма, з якої отримані положення всіх цих піків, показана на фігурі 13. Дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для цього змішаного кристала показані на фігурі 14.

Таблиця 13

Пік	2 θ	Інтенсивність
1	7,6	M
2	9,5	S
3	11,9	W
4	13,7	M
5	15,6	S
6	17,7	W
7	19,0	M
8	19,4	W
9	20,6	M
10	21,3	M
11	22,2	M
12	22,9	W
13	23,7	S
14	24,2	M
15	24,5	M
16	25,5	W
17	26,4	M
18	27,1	S

Змішані кристали даного винаходу формують шляхом приведення в контакт ципродинілу або піриметанілу зі сполукою, яка формує змішаний кристал. Це можна виконати (i) розтиранням двох твердих речовин разом; (ii) плавленням одного або обох компонентів і дозволяючи їм перекристалізуватися; (iii) а) солюбілізацією або частковою солюбілізацією ципродинілу або піриметанілу і додаванням сполуки, яка формує змішаний кристал, або (iiib) солюбілізацією або частковою солюбілізацією сполуки, яка формує змішаний кристал, і додаванням ципродинілу або піриметанілу. Також може бути можливим солюбілізувати або частково солюбілізувати ципродиніл або піриметаніл у сполуці, яка формує змішаний кристал, і навпаки. Потім дають можливість, щоб відбулася кристалізація в придатних умовах. Наприклад, для кристалізації може знадобитися зміна властивостей розчинів, таких як рН або температура, і може знадобитися концентрування розчиненої речовини, як правило, видаленням розчинника і, зазвичай, висушуванням розчину. Видалення розчинника приводить до концентрування ципродинілу або піриметанілу, що збільшується з часом так, щоб сприяти кристалізації. У деяких випадках може застосовуватися мікрохвильове випромінювання або руйнування ультразвуком (або як мікрохвильове випромінювання, так і руйнування ультразвуком), щоб сприяти кристалізації. Як тільки формується тверда фаза, яка включає будь-які кристали, її можна тестувати, як описано в даному документі.

Відповідно, у даному винаході пропонується спосіб одержання змішаного кристала даного винаходу, який включає:

- (а) подрібнення, нагрівання або приведення в контакт у розчині ципродинілу або піриметанілу зі сполукою, яка формує змішаний кристал, в умовах кристалізації так, щоб сформувати тверду фазу;
- (б) виділення змішаних кристалів, які складаються з ципродинілу або піриметанілу, і сполуки, що формує змішаний кристал.

Сполука, яка формує змішаний кристал для застосування в способі даного винаходу, визначена вище. В одному варіанті здійснення способу сполука, яка формує змішаний кристал, має щонайменше одну імідну і/або оксимну функціональну групу. В іншому варіанті здійснення сполука, яка формує змішаний кристал, вибирають з групи, що складається з піромелітового діїміду, діоксиму терефталальдегіду, диметилглюксиму, 2,3-нафталіндикарбоксиміду, 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу і фталіміду.

Більш прийнятно, у даному винаході пропонується змішаний кристал ципродинілу зі сполукою, яка формує змішаний кристал, як визначено вище.

Як застосовується в даному документі, "змішаний кристал" означає кристалічний матеріал, який включає два або більше індивідуальних компонентів в стехіометричному співвідношенні, причому кожний містить відмінні фізичні характеристики, такі як структура, температура плавлення і теплота плавлення. Як застосовується в даному документі, змішаний кристал відрізняється від кристалічної солі, тому що він складається з нейтральних компонентів, а не заряджених компонентів, що виявляють у солі. Змішаний кристал може бути сконструйований за допомогою декількох видів молекулярного розпізнавання, включаючи утворення водневого зв'язку, П (пі)-стекинг, комплексоутворення гість-хазяїн і взаємодії Ван-дер-Ваальса. Серед перерахованих вище взаємодій утворення водневого зв'язку є домінуючою взаємодією у формуванні змішаного кристала, де нековалентний зв'язок формується між донором водневого зв'язку одного з фрагментів і акцептором водневого зв'язку іншого. Кращими змішаними кристалами даного винаходу є такі, де утворення водневого зв'язку виникає між сполукою, що формує змішаний кристал і ципродинілом або піриметанілом. Відзначають, що в кристалі можуть формуватися багатоточкові контакти. Наприклад, дві молекули ципродинілу можуть формувати контакти з різними функціональними групами на одній і тій же молекулі, що формує змішаний кристал, або, дійсно, можуть існувати багатоточкові контакти між однією молекулою ципродинілу та однією молекулою, що формує змішаний кристал.

Слід зазначити, що формування водневих зв'язків може призвести до декількох різних міжмолекулярних зборок і, у зв'язку з цим, змішані кристали даного винаходу можуть існувати в одній або декількох поліморфних формах. Поліморфний змішаний кристал може включати будь-яке молярне співвідношення ципродинілу до сполуки, що формує змішаний кристал, але як правило буде варіювати в діапазоні від 5:1 до 1:5. У системах, де ципродиніл або сполука, що формує змішаний кристал, проявляє ізомерію, поліморфна форма може також включати відмінне ізомерне співвідношення. Усяку поліморфну форму можна визначити за допомогою одного або декількох твердофазних аналітичних методів, включаючи рентгенівську дифракцію на монокристалах, порошкову рентгенографію, DSC, спектроскопію Рамана або інфрачервону спектроскопію.

Відповідно, молярне співвідношення ципродинілу або піриметанілу до сполуки, що формує змішаний кристал, у змішаному кристалі знаходиться в межах від 5:1 до 1:5. Більш відповідно, молярне співвідношення ципродинілу або піриметанілу до сполуки, що формує змішаний кристал, у змішаному кристалі знаходиться в межах від 3:1 до 1:3. Ще більш відповідно, молярне співвідношення ципродинілу або піриметанілу до сполуки, що формує змішаний кристал, у змішаному кристалі знаходиться в межах від 2:1 до 1:1.

Аналіз твердої фази на присутність змішаних кристалів з ципродинілу або піриметанілу і сполуки, що формує змішаний кристал, може бути проведений за допомогою традиційних способів, відомих у даній галузі. Наприклад, традиційно і загальноприйнято застосовувати методи порошкової рентгенографії для оцінки присутності змішаних кристалів. Це може бути здійснене шляхом порівняння спектрів ципродинілу або піриметанілу, сполуки, що формує змішаний кристал, і передбачуваних змішаних кристалів для того, щоб установити, чи були сформовані справжні змішані кристали або ні. Інші методи, застосовувані аналогічним чином, включають диференціальну скануючу калориметрію (DSC), термогравіметричний аналіз (TGA) і спектроскопію Рамана або інфрачервону спектроскопію, ЯМР, газову хроматографію або HPLC. Рентгенівська дифракція на монокристалах є особливо придатною у визначенні структур змішаних кристалів.

Змішані кристали даного винаходу можуть бути легко включені у фунгіцидні композиції (включаючи агрохімічні композиції) за допомогою традиційних засобів. Відповідно, даний винахід також надає фунгіцидну композицію, що включає фунгіцидно ефективну кількість змішаного кристала даного винаходу, як визначено вище, і розріджувач. В одному варіанті здійснення фунгіцидна композиція являє собою агрохімічну композицію. Агрохімічні композиції, що включають змішані кристали даного винаходу, можна застосовувати для боротьби з патогенними грибами рослин на ряді видів рослин. Відповідно, даний винахід також надає спосіб попередження або боротьби з мікозом на рослинах або матеріалах для розмноження рослин, який складається з обробки рослини або матеріалу для розмноження рослин фунгіцидно ефективною кількістю агрономічної композиції даного винаходу. Під "матеріалом для розмноження рослин" мають на увазі насіння всіх типів (фрукт, бульби, цибулини, зерна тощо), пагони, черешки і подібне.

Зокрема, агрохімічні композиції даного винаходу можна застосовувати для боротьби, наприклад, з *Cochliobolus sativus*, *Erysiphe* spp. включаючи *E. graminis*, *Leptosphaeria nodorum*, *Puccinia* spp., *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici-repentis*, *Rhynchosporium secalis*, *Septoria* spp, *Mycosphaerella musicola*, *Mycosphaerella fijiensis* var. *difformis*, *Sclerotinia homoeocarpa*,

Rhizoctonia solani, *Helminthosporium* spp., включаючи *Helminthosporium oryzae*, стеблову гнилизну, *Hemileia vastatrix*, *Cercospora* spp., *Monilinia* spp., *Podosphaera* spp., *Sphaerotheca* spp., *Tranzschelia* spp., *Tapesia yallundae* і *T. acuformis*, *Botrytis* spp., *Alternaria* spp. і *Venturia* spp.

Агрохімічні композиції даного винаходу придатні для боротьби з таким захворюванням на ряді рослин і їхньому матеріалі для розмноження, включаючи, але без обмежень, наступні цільові культури: злаки (пшениця, ячмінь, жито, овес, маїс (включаючи кукурудзу польову, кукурудзу, що лопається, і кукурудзу цукрову), рис, сорго і родинні культури); буряк (цукровий буряк і кормовий буряк); бобові рослини (боби, сочевиця, горох, соя); маслисті рослини (рапс, гірчиця, різновиди соняшника); огіркові рослини (кабачки, огірки, дині); волокнисті рослини (бавовна, льон, коноплі, джут); овочі (шпинат, салат-латук, спаржа, різновиди капусти, різновиди моркви, баклажани, різновиди цибулі, перець, різновиди помідора, різновиди картоплі, паприка, бамія); багаторічні культури (банани, фруктові дерева, каучукові дерева, лісорозсадники), декоративні рослини (квіти, чагарники, листяні дерева і вічнозелені рослини, такі як хвойні); а також інші рослини, такі як: різновиди винограду, ягідні чагарники (такі як різновиди чорниці), різновиди ожини, різновиди журавлини, м'ята перцева, ревінь, м'ята колосова, цукрова тростина і газонні трави включно, але без обмежень, холодостійкі газонні трави (наприклад, представники роду Тонконіг (*Poa* L.), такі як тонконіг луговий (*Poa pratensis* L.), тонконіг звичайний (*Poa trivialis* L.), тонконіг сплюснутий (*Poa compressa* L.) і тонконіг однолітній (*Poa annua* L.); представники роду Мітлиця (*Agrostis* L.), такі як мітлиця болотна (*Agrostis palustris* Huds.), мітлиця тонка (*Agrostis tenuis* Sibth.), мітлиця собача (*Agrostis canina* L.) і біла (*Agrostis alba* L.); представники роду Вівсяниця (*Festuca* L.), такі як вівсяниця очеретяна (*Festuca arundinacea* Schreb.), вівсяниця висока (*Festuca elatior* L.) і витончені овсяниці, такі як вівсяниця червона (*Festuca rubra* L.), вівсяниця червона тверда (*Festuca rubra* var. *commutata* Gaud.), вівсяниця овеча (*Festuca ovina* L.) і вівсяниця довголиста (*Festuca longifolia*); і представники роду Пажитниця (*Lolium* L.), такі як пажитниця багаторічна (*Lolium perenne* L.) і пажитниця однолітня (італійська) багатоквіткова (*Lolium multiflorum* Lam.)) і теплолюбні газонні трави (наприклад, свинорії (*Cynodon* L. C. Rich), включаючи гібриди і звичайний свинорій; представники роду Зойсія (*Zoysia* Willd.), вузкоборозник однобокий (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kuntze); і еremoхлоа (*Eremochloa ophiuroides* (Munro.) Hack.)).

Крім того, "культури" варто розуміти як такі, що включають такі культури, які були створені стійкими до шкідників і пестицидів, включаючи гербіциди або класи гербіцидів, завдяки традиційним способам селекції або генетичної інженерії. Стійкість, наприклад, до гербіцидів, означає знижену сприйнятливість до ушкодження, яке спричиняється конкретним гербіцидом, у порівнянні зі звичайними сортами культур. Культури можуть бути модифіковані або виведені таким чином, щоб бути стійкими, наприклад, до інгібіторів HPPD, таким як мезотрион, або інгібіторам EPSPS, таким як гліфосат.

Норма, при якій наносять агрохімічну композицію даного винаходу, буде залежати від конкретного типу гриба, з яким борються, ступеню необхідної боротьби і терміну і способу нанесення, і можуть бути легко встановлені фахівцем у даній галузі. У цілому, композиції даного винаходу можна наносити в нормі нанесення від 0,005 кілограм/гектар (кг/га) до приблизно 5,0 кг/га, на підставі загальної кількості активного фунгіциду в композиції. Краща норма нанесення від приблизно 0,1 кг/га до приблизно 1,5 кг/га, при цьому особливо краща норма нанесення від приблизно 0,3 кг/га до 0,8 кг/га.

На практиці, агрохімічні композиції, що містять змішані кристали даного винаходу, наносять у вигляді складу, що містить різні допоміжні речовини і носії, відомі або застосовувані в галузі. Таким чином, вони можуть бути складені у вигляді гранул, у вигляді порошків, що змочуються, у вигляді концентратів, які емульгують, у вигляді суспензійних концентратів (включаючи масляні дисперсії), у вигляді порошків або дустів, у вигляді рідкотекучих форм, у вигляді розчинів, у вигляді суспензій або емульсій, суспо-емульсій або у вигляді форм із контрольованим вивільненням, таких як мікрокапсули. Відповідно, агрохімічна композиція даного винаходу може бути складена у виді суспензійного концентрату, суспо-емульсії або гранул, отриманих вологою грануляцією. Ці склади описані більш детально нижче і можуть містити від усього приблизно 0,5 % до не менш ніж приблизно 95 % або більше за вагою активного інгредієнта у формі змішаного кристала. Оптимальна кількість буде залежати від складу, устаткування для нанесення і природи патогенного гриба рослини, з яким необхідно боротись.

Порошки, що змочуються, знаходяться у формі дрібнодисперсних частинок, що легко диспергуються в воді або інших рідинах-носіях. Частинки містять активний інгредієнт, що утримується у твердій матриці. Типові тверді матриці включають фулерову землю, коалінову глину, кремнеземи й інші легко змочувані органічні і неорганічні тверді речовини. Порошки, що

змочуються, у нормі містять за вагою від приблизно 5 % до приблизно 95 % активного інгредієнта плюс невелику кількість зволожуючого, диспергуючого або емульгуючого засобу.

Концентрати, які емульгують, являють собою гомогенні рідкі композиції, які диспергують в воді або іншій рідині, і можуть цілком складатися з активної сполуки з рідким або твердим емульгуючим засобом, або можуть також містити рідину-носію, таку як ксилол, важкі лігроїни, збагачені ароматикою, ізофорон та інші нелетучі органічні розчинники. При застосуванні концентрати диспергують у воді або іншій рідині і у нормі наносять у вигляді спрею на ділянку, що підлягає обробці. Кількість активного інгредієнта за вагою може коливатися від приблизно 0,5 % до приблизно 95 % концентрату.

Суспензійні концентрати являють собою склади, в яких дрібнодисперсні тверді частинки активної сполуки є стабільно диспергованими. Тверді частинки можуть бути суспендовані у водному розчині або маслі (у вигляді масляної дисперсії). Такі склади включають протиосаджуючі речовини і диспергуючі засоби і можуть додатково включати змочувальний засіб для збільшення активності, а також піногасник і інгібітор росту кристала. При застосуванні дані концентрати розводять у воді або іншій рідині і в нормі наносять у вигляді спрею на ділянку, що підлягає обробці. Кількість активного інгредієнта за вагою може коливатися від приблизно 0,5 % до приблизно 95 % концентрату.

Гранульовані склади включають як екструдати, так і відносно великі частинки, і їх можна наносити без розведення на ділянку, на якій необхідна боротьба з патогенними грибами рослин, або диспергувати, наприклад, у резервуарі обприскувача перед нанесенням. Типові носії для гранулярних складів включають пісок, фулерову землю, атапульгітову глину, бентонітові глини, монтморилонітову глину, вермикуліт, перліт, карбонат кальцію, цеглу, пемзу, пірофіліт, коалін, доломіт, гіпс, деревинне борошно, мелені качани кукурудзи, мелені оболонки арахісу, цукри, хлорид натрію, сульфат натрію, силікат натрію, борат натрію, оксид магнію, слюду, оксид заліза, оксид цинку, оксид титана, оксид сурми, кріоліт, сірчаноокислий кальцій, діатомову землю, сульфат кальцію й інші органічні або неорганічні речовини, які абсорбують або які можуть бути покриті активною сполукою. Гранулярні склади для застосування без розведення у нормі містять за вагою від приблизно 5 % до приблизно 25 % активних інгредієнтів, що можуть включати поверхово-активні речовини, такі як важкі лігроїни, збагачені ароматикою, гас та інші нафтові фракції, або рослинні масла, і/або речовини, що склеюють, такі як декстрини, клей або синтетичні смоли. Якщо необхідно диспергувати гранули в контейнері обприскувача перед застосуванням, тоді вміст активного інгредієнта за вагою може бути збільшений до 80 %.

Дусти являють собою сипучі суміші активного інгредієнта з дрібнодисперсними твердими речовинами, такими як тальк, глини, види борошна та інші органічні і неорганічні тверді речовини, що діють в якості диспергаторів і носіїв.

Мікрокапсули, як правило, являють собою вкраплення або гранули активного інгредієнта, укладені в інертній пористій оболонці, що дозволяє виділення укладених матеріалів у навколишнє середовище з регульованими швидкостями. Інкапсульовані вкраплення, як правило, мають від приблизно 1 до приблизно 50 мікронів у діаметрі. Укладена рідина, як правило, складає від приблизно 50 до 95 % ваги капсули і може включати розчинник на додаток до активної сполуки. Інкапсульовані гранули, головним чином, являють собою пористі гранули з пористими мембранами, що закупорюють отвори пір гранул, утримуючи активні речовини в рідкій формі усередині пір гранул. Гранули, як правило, варіюють від 1 міліметра до 1 сантиметра (і переважно від 1 до 2 міліметрів) у діаметрі. Гранули формують за допомогою екструзії, агломерації або зернення або вони є такими, що зустрічаються в природі. Прикладами таких матеріалів є вермикуліт, спечена глина, каолін, атапульгітова глина, обпилювання і гранульоване вугілля. Оболонкові або мембранні матеріали включають натуральні і синтетичні каучуки, целюлозні матеріали, стирол-бутадієнові сополімери, поліакрилонітрили, поліакрилати, складні поліефіри, поліаміди, полісечовини, поліуретани і крохмальні ксантанти.

Інші придатні склади для агрохімічних застосувань включають прості розчини активного інгредієнта в розчиннику, в якому він цілком розчиняється в потрібній концентрації, а саме ацетоні, алкільованих нафталінах, ксилолі та інших органічних розчинниках. Також можна застосовувати розпилювачі під тиском, де активний інгредієнт диспергується в дрібнодисперсну форму в результаті випаровування киплячого при низьких температурах дисперсанта носія-розчинника.

Багато з описаних вище складів включають зволожуючі, диспергуючі або емульгуючі засоби. Прикладами є алкіл- і алкіларилсульфонати і сульфати і їх солі, багатоатомні спирти, поліетоксильовані спирти, складні ефіри і жирні аміни. Ці засоби, при застосуванні, у нормі включають від 0,1 % до 40 % за вагою складу.

Придатні агрономічні допоміжні засоби і носії, які придатні при складанні композицій даного винаходу в описані раніше типи складів, добре відомі фахівцям даної галузі. Придатні приклади різних класів приведені в наведеному нижче необмежуючому списку.

Рідкі носії, що можуть бути використані, включають воду і будь-які розчинники, в яких змішаний кристал не має взагалі або має обмежену розчинність, наприклад: толуол, ксилол, лігроїн, масло, яке використовують в гербіциді для зниження ушкодження рослин при обробці, ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, ангідрид оцтової кислоти, ацетонітрил, ацетофенон, амілацетат, 2-бутанон, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, алкілацетати, діацетоновий спирт, 1,2-дихлорпропан, діетаноламін, п-діетилбензол, діетиленгліколь, абієтат діетиленгліколю, простий бутиловий ефір діетиленгліколю, простий етиловий ефір діетиленгліколю, простий метиловий ефір діетиленгліколю, N, N-диметилформамід, диметилсульфоксид, 1,4-діоксан, дипропіленгліколь, простий метиловий ефір дипропіленгліколю, дибензоат дипропіленгліколю, дипрокситол, алкілпіролідинон, етилацетат, 2-етилгексанол, етиленкарбонат, 1,1,1-трихлоретан, 2-гептанон, альфа-пінен, d-лімонен, етиленгліколь, простий бутиловий ефір етиленгліколю, простий метиловий ефір етиленгліколю, гамма-бутиролактон, гліцерин, діацетат гліцерину, моноацетат гліцерину, триацетат гліцерину, гексадекан, гексиленгліколь, ізоамілацетат, ізоборнілацетат, ізооктан, ізофорон, ізопропілбензол, ізопропілмірилат, молочна кислота, лауриламін, мезитилоксид, метоксипропанол, метилізоамілкетон, метилизобутилкетон, метиллаурат, метилоктаноат, метилолеат, метиленхлорид, м-ксилол, н-гексан, н-октиламін, октодеканова кислота, октиламінацетат, олеїнова кислота, олеїламін, о-ксилол, фенол, поліетиленгліколь (PEG400), пропіонова кислота, пропіленгліколь, простий монометиловий ефір пропіленгліколю, п-ксилол, толуол, триетилфосфат, триетиленгліколь, ксилолсульфокислота, парафін, мінеральна олія, трихлоретилен, перхлоретилен, етилацетат, амілацетат, бутилацетат, метанол, етанол, ізопропанол і високомолекулярні спирти, такі як аміловий спирт, тетрогідрафурфуріловий спирт, гексанол, октанол тощо, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, N-метил-2-піролідинон і подібні. Звичайно вода є головним носієм при виборі для розведення концентратів.

Придатні тверді носії включають тальк, діоксид титана, пірофілітову глину, кремнезем, атапульгітову глину, діатоміт, крейду, діатомову землю, вапно, кальцію карбонат, бентонітову глину, фулерову землю, лушпайки бавовняного насіння, пшеничне борошно, соєве борошно, пемзу, деревинне борошно, борошно горіхового дерева, лігнін і подібні.

Широкий діапазон поверхово-активних речовин переважно використовують як у згаданих рідких, так і твердих композиціях, особливо які розроблені як такі, що розводять носієм перед нанесенням. Поверхово-активні речовини можуть бути аніонними, катіонними, неіонними або полімерними за своєю природою, і їх можна використовувати як емульгуючі засоби, зволожуючі засоби, суспендуючі засоби або для інших цілей. Типові поверхово-активні речовини включають солі алкілсульфатів, такі як діетаноламонію лаурилсульфат; алкіларилсульфонатні солі, такі як кальцій додецилбензолсульфонат; продукти приєднання спирту та алкіленоксиду, такі як нонілфенол-С₁₈-етоксилат; продукти приєднання спирту та алкіленоксиду, такі як тридециловий спирт-С₁₆-етоксилат; омилуючі речовини, такі як стеарат натрію; алкілнафталінсульфонатні солі, такі як дибутилнафталінсульфонат натрію; складні діалкілові ефіри сульфосукцинатних солей, таких як ди(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; складні ефіри сорбіту, такі як сорбітолеат; четвертинні аміни, такі як лаурилтриметиламонію хлорид; складні ефіри поліетиленгліколю і жирних кислот, такі як поліетиленглікольстеарат; блоксополімери етиленоксиду і пропіленоксиду; і солі складних моно- і діалкілфосфатних складних ефірів.

Інші допоміжні засоби, звичайно використовувані в агрономічних композиціях, включають інгібітори кристалізації, модифікатори в'язкості, суспендуючі засоби, розпилювальні краплинні модифікатори, пігменти, антиоксиданти, піноутворюючі засоби, світлоізолюючі засоби, засоби, що поліпшують сумісність, піногасники, комплексоутворюючі сполуки, нейтралізуючі засоби і буфери, інгібітори корозії, барвники, реодоранти, засоби, що підсилюють розтікання, засоби, що сприяють проникненню, мікроелементи, пом'ягшувачі, мастила, засоби, що сприяють прилипанню, і подібні.

Крім того, додатково, інші біоцидно активні інгредієнти або композиції можна об'єднати з агрохімічною композицією даного винаходу. Наприклад, композиції можуть містити інші фунгіциди, гербіциди, інсектициди, бактерициди, акарициди, нематоциди і/або регулятори росту для того, щоб розширити спектр активності.

Кожний з наведених вище складів може бути приготовлений як упаковання, що містить фунгіциди разом з іншими інгредієнтами складу (розріджувачами, емульгаторами, ПАР тощо). Склади також можна приготувати за допомогою способу готування бакової суміші, при якому інгредієнти одержують роздільно і поєднують на садовій ділянці.

Дані склади можна наносити на площі, де необхідна боротьба за допомогою традиційних способів. Дустові і рідкі композиції, наприклад, можна наносити за допомогою моторних обпильників, віника, і ручного розпилювача, і обпильника -розбризкувача. Склади також можна наносити з літаків, у вигляді дусту або спрею або за допомогою застосування мотузкового 5 гнота. Як тверді, так і рідкі склади можна вносити в ґрунт у місці розташування рослини, що підлягає обробці, для того, щоб дозволити активному інгредієнту проникнути в рослину через корені. Склади даного винаходу також можна застосовувати для нанесення покриття на матеріал для розмноження рослин для того, щоб забезпечити захист проти мікозів на матеріалі для розмноження рослин, а також проти фітопатогенних грибів, що зустрічаються в ґрунті. 10 Відповідно, активний інгредієнт можна застосовувати до матеріалу для розмноження рослин, що підлягає захисту, шляхом просочення матеріалу для розмноження рослин, зокрема, насіння, або рідким складом фунгіциду, або шляхом нанесення у вигляді покриття ним твердого складу. В особливих випадках також можливі інші типи нанесення, наприклад, специфічна обробка пагонів або відростків рослин, що слугують для розмноження.

Відповідно, агрохімічні композиції і склади даного винаходуносять до розвитку захворювання. Норми і частота застосування складів є традиційно застосовуваними в даній галузі і будуть залежати від ризику зараження патогенним грибом.

Даний винахід тепер буде описаний за допомогою наступних необмежуючих прикладів і фігур, де:

На Фігурі 1 показані порошкові рентгенограми (а) піромелітового діїміду, (b) визначена розрахунком з монокристалічних даних, отриманих від змішаного кристала ципродинілу і піромелітового діїміду, отриманого за допомогою методів, описаних у Прикладі 1а, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 2 показані порошкові рентгенограми (а) піромелітового діїміду, (b) змішаного кристала ципродиніл-піромелітового діїміду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 3 показана крива DSC (а) піромелітового діїміду, (b) змішаного кристала ципродиніл-піромелітового діїміду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, і (с) ципродинілу форми В.

На Фігурі 4 показані порошкові рентгенограми (а) діоксиму терефталальдегіду, (b) визначена розрахунком з монокристалічних даних, отриманих від змішаного кристала ципродинілу і діоксиму терефталальдегіду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 5 показані порошкові рентгенограми (а) діоксиму терефталальдегіду (b) змішаного кристала ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, (с) форми А ципродинілу і (d) форми В ципродинілу.

На Фігурі 6 показані DSC, що демонструють криві DSC (а) діоксиму терефталальдегіду (b) змішаного кристала ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, і (с) ципродинілу форми В.

На Фігурі 7 показані порошкові рентгенограми (а) диметилглюксиму, (b) визначена розрахунком з монокристалічних даних, отриманих від змішаного кристала ципродинілу і диметилглюксиму, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1b, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 8 показані порошкові рентгенограми (а) диметилглюксиму, (b) змішаного кристала ципродиніл-диметилглюксиму, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1b, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 9 показані криві DSC (а) диметилглюксиму (b) змішаного кристала ципродиніл-диметилглюксиму, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1b, і (с) ципродинілу форми В.

На Фігурі 10 показані порошкові рентгенограми (а) 2,3-нафталіндикарбоксиміду (b) визначена розрахунком з монокристалічних даних, отриманих від змішаного кристала ципродинілу і 2,3-нафталіндикарбоксиміду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1d, (с) ципродинілу форми А і (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 11 показані порошкові рентгенограми (а) 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу, (b) змішані кристали ципродиніл-2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, (с) ципродинілу форми А та (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 12 показані криві DSC (а) 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу, (b) змішаного кристала ципродиніл-2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрилу, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1а, і (с) форми В ципродинілу.

На Фігурі 13 показані порошкові рентгенограми (а) фталіміду (b) змішаного кристала ципродиніл-фталіміду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1с, (с) ципродинілу форми А и (d) ципродинілу форми В.

На Фігурі 14 показані криві DSC (а) фталіміду (b) змішаного кристала ципродиніл-фталіміду, отриманого за допомогою методу, описаного в Прикладі 1с, і (с) ципродинілу форми В.

ПРИКЛАДИ

1а. Одержання змішаних кристалів ципродинілу за допомогою охолодження

Ципродиніл і формувач змішаного кристала (який зазначений у Таблиці 14 нижче) додавали один до одного до одержання правильної стехіометричної суміші. Додали наведену в таблиці кількість розчинника, і реакційну посудину нагрівали до 50 °С протягом двох годин при помішуванні до розчинення. Потім суміш остудили до 5 °С за 5 годин і витримали протягом ночі при 5 °С. Ранком виділили продукт, що кристалізувався. Аналіз за допомогою PXRD і DSC підтвердив сокристалізацію.

Таблиця 14

Система формувача змішаного кристала	Маса ципродинілу/г	Маса формувача змішаного кристала /г	Стехіометрія	Розчинник	Об'єм розчинника, /мл
Піромелітовий діїмід	67	32,1	02:01	Метанол	450
Діоксим терефталальдегіду	40	14,6	02:01	Ацетон	350
2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрил	1	0,88	01:01	Ацетон	2

Порошкові рентгенограми для отриманих кристалів показані на фігурах, що описані вище. Значення 2 θ обраних положень піків порошкових рентгенограм даних кристалів показані в таблиці вище.

1b. Одержання змішаних кристалів ципродинілу за допомогою мікрохвильового випромінювання

Додали ципродиніл (0,5 г) і диметилглюксим (0,13 г) з одержанням 2:1 молярної стехіометричної суміші. Додали ацетонітрил (4 мл) і отриману суміш нагрівали до 150 °С за допомогою мікрохвильового випромінювання (300 Вт) протягом десяти хвилин. Виділили кристалічний продукт. Аналіз за допомогою PXRD і DSC підтвердив сокристалізацію.

1с. Одержання змішаних кристалів ципродинілу за допомогою дозрівання в суспензії

Додали ципродиніл (2,0 г) і фталімід (1,3 г) з одержанням 1:1 молярної стехіометричної суміші. Додали етанол (7,5 мл) і отриману суміш нагрівали до 50 °С, стежачи за тим, щоб тверді речовини залишалися поза розчином. Суміш помішували при 50 °С протягом чотирьох годин і потім залишили на чотири години при кімнатній температурі. Даний цикл потім повторювали протягом 7 днів і потім виділили кристалічний продукт. Аналіз за допомогою PXRD і DSC підтвердив сокристалізацію.

1d. Одержання змішаних кристалів ципродинілу за допомогою випаровування

Додали ципродиніл (75 мг) і 2,3-нафталіндікарбоксимід (68 мг) з одержанням 1:1 молярної стехіометричної суміші. Додали гептан (500 мкл) і отриману суміш нагрівали до 50 °С, стежачи за тим, щоб тверді речовини залишалися поза розчином. Суміш помішували при 50 °С протягом чотирьох годин і потім залишили на чотири години при кімнатній температурі. Даний цикл повторювали протягом 7 днів і потім виділили кристалічний продукт. Додали DMSO (250 мкл) разом з 9 мг зародку змішаного кристала (попередньо отриманого за допомогою дозрівання в суспензії в гептані) і отриману суміш збовтували при кімнатній температурі протягом однієї години для забезпечення розчинення всіх компонентів. Потім розчину дали випаритися насухо за 1-2 тижні і виділили твердий продукт, що кристалізувався. Аналіз за допомогою PXRD підтвердив сокристалізацію.

Порошкові рентгенограми для отриманих кристалів показані на фігурах, що описані вище. Значення 2 θ обраних положень піків порошкової рентгенограми даних кристалів показані в таблицях вище.

2. Стабільність змішаних кристалів ципродинілу

Концентровані суспензії, що містять від 15 до 20 ваг. % твердих речовин змішаного кристала 2:1 ципродиніл-піромелітового діїміду і змішаного кристала 2:1 ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду, приготували у воді і ввели зародки 1 % ципродинілу і відповідного формувача змішаного кристала. Дані суспензії залишили при 0 °С і 50 °С на період не більш

чотирьох тижнів. Тверду речовину, виділену із суспензій, проаналізували за допомогою DSC для визначення того, чи була вона присутня або у формі змішаного кристала, або у формі ципродиніл + формувач змішаного кристала.

Для обох змішаних кристалів при 0 °C через період часу чотири тижні визначили, що тверда речовина, виділена із суспензії, є змішаним кристалом. Для системи ципродиніл-піромелітовий діїмід при 50 °C через три тижні визначили, що тверда речовина, виділена з суспензії, є змішаним кристалом. Для системи ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду при 50 °C через два тижні визначили, що тверда речовина, виділена з суспензії, є змішаним кристалом. Додаткові дані при 50 °C не збирали для жодної з систем.

3. Безпека виходу змішаних кристалів ципродинілу

Ципродиніл, складений у вигляді SC300, розбавили в 200 л/га 10 % об./об. ізопропілового спирту у водному розчині для розпилення з одержанням кінцевої концентрації г активного інгредієнта /га 2400 г/га, 1200 г/га, 600 г/га, 300 г/га і 150 г/га. 14-денні рослини пшениці (сорт Lona) і ячменю (сорт Regina) обробили розчином даним розчином із застосуванням машини для знищення бур'янів. Після обробки рослини росли в теплиці при 18 °C і 60 % відносної вологості повітря. Фітотоксичність оцінювали візуально через 7 днів після нанесення і реєстрували як % ушкодження листів на горщик.

Змішані кристали ципродиніл-піромелітовий діїмід і змішані кристали ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду протестували аналогічним чином.

У Таблиці 15 показані результати для власне ципродинілу і двох змішаних кристалів:

Таблиця 15

Склад	Конц. в г діючої речовини/га	Середній % фіто (пшениця)	Середній % фіто (ячмінь)
Ципродиніл SC300	2400	2	
	1200	0	40
	600	0	25
	300	0	11
	150		3
Змішаний кристал ципродиніл-піромелітового діїмиду SC250	2400	0	
	1200	0	4
	600	0	1
	300	0	0
	150		0
Змішаний кристал ципродиніл-діоксиму терефталальдегіду SC250	2400	0	
	1200	0	11
	600	0	6
	300	0	1
	150		0

Можна явно бачити, що кожний з двох змішаних кристалів знижують середній % фітотоксичності у рослин ячменю в порівнянні з такою у лише ципродинілу. Таким чином, це не тільки означає, що змішаний кристал буде забезпечувати формування стабільних SC-складів ципродинілу, які, самі собою будуть знижувати фітотоксичність у порівнянні, наприклад, з ЕС-складами, але, крім того, змішані кристали самі собою зменшують властиву фітотоксичність ципродинілу на ячмені.

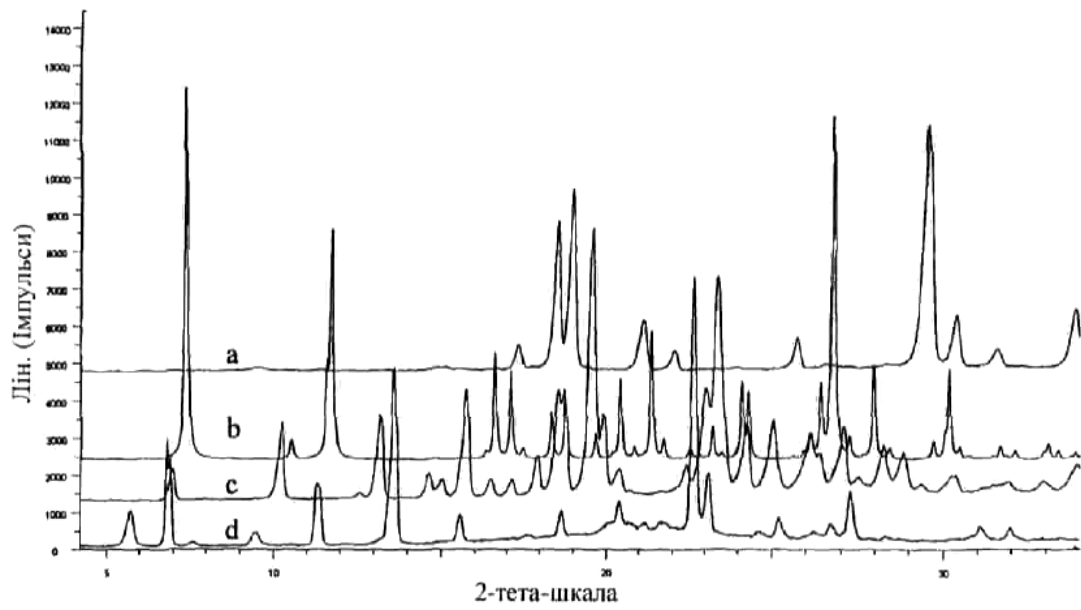
Незважаючи на те, що даний винахід був описаний на основі переважних варіантів здійснення і їх прикладів, обсяг даного винаходу не обмежений лише такими описаними варіантами здійснення. Як буде зрозуміло фахівцям у даній галузі, по відношенню до вищеописаного даного винаходу можна виконати модифікації та адаптації без відхилення від ідеї та об'єму даного винаходу, що визначений і обмежений прикладеною формулою винаходу. Усі публікації, які цитовані в даному документі, включені посиланням у їх повному обсязі для всіх цілей у тому ж ступені, як якби кожна окрема публікація була спеціально та окремо зазначена, як включена в такий спосіб посиланням.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

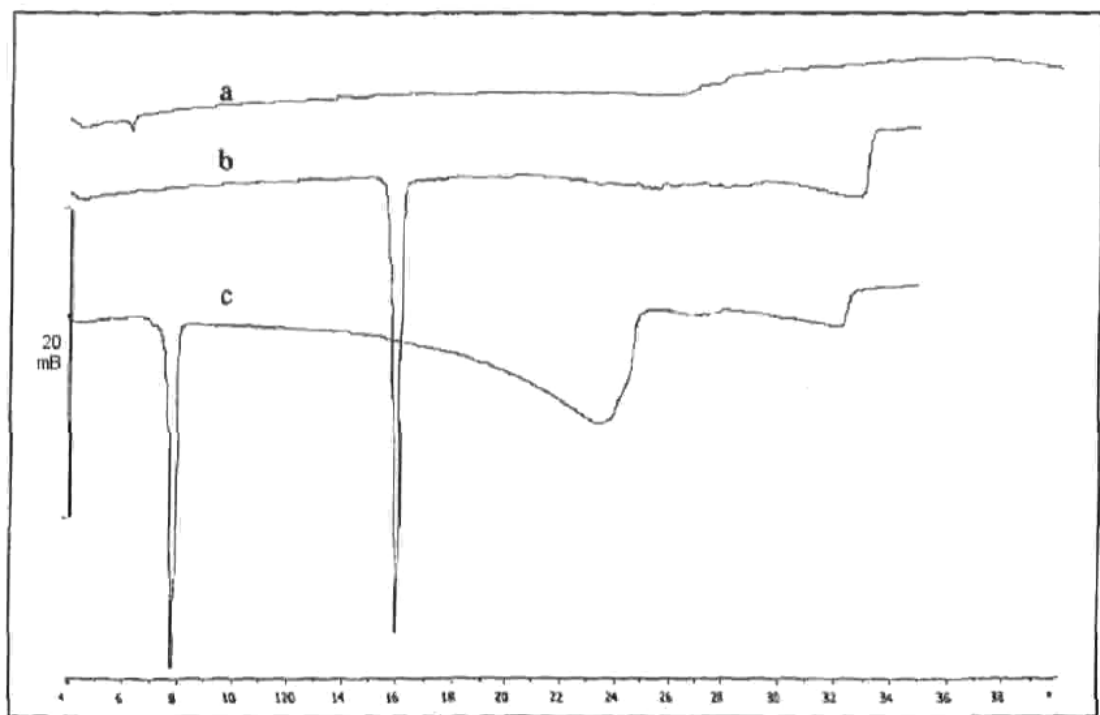
1. Змішаний кристал, що включає ципродиніл і сполуку, яка формує змішаний кристал, що містить щонайменше одну імідну і/або оксимну функціональну групу, та де сполука, яка формує

змішаний кристал, вибрана з групи, що включає піромелітовий діїмід, діоксиму терефталальдегід, диметилгліоксим, 2,3-нафталіндикарбоксимід, 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрил і фталімід, та

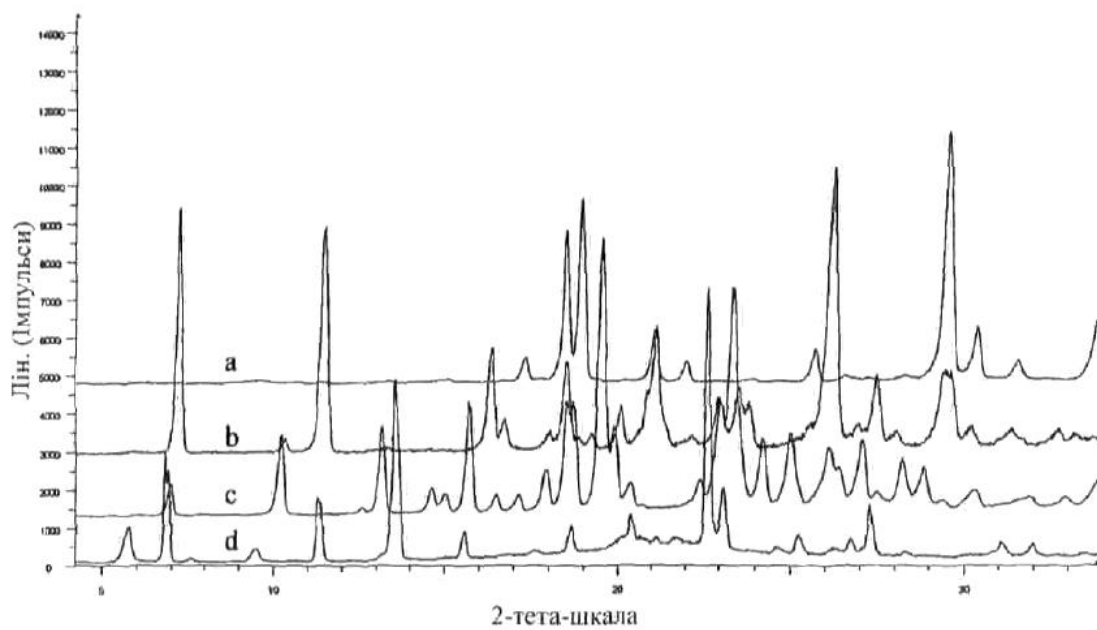
- i) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою піромелітовий діїмід, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає: а) $7,3\pm 0,2$, $10,5\pm 0,2$, $11,7\pm 0,2$, $18,3\pm 0,2$, $21,4\pm 0,2$, $26,8\pm 0,2$, $28,0\pm 0,2$ і $30,2\pm 0,2$ або б) $7,2\pm 0,2$, $10,3\pm 0,2$, $11,5\pm 0,2$, $16,4\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $19,2\pm 0,2$, $20,1\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$ і $23,9\pm 0,2$,
 - ii) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою діоксиму терефталальдегід, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає: а) $4,4\pm 0,2$, $8,8\pm 0,2$, $11,4\pm 0,2$, $12,9\pm 0,2$, $17,7\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $19,2\pm 0,2$, $20,9\pm 0,2$, $24,4\pm 0,2$, $24,6\pm 0,2$, $25,7\pm 0,2$ і $28,7\pm 0,2$ або б) $4,3\pm 0,2$, $8,9\pm 0,2$, $12,9\pm 0,2$, $17,6\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $19,3\pm 0,2$, $20,9\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $24,4\pm 0,2$ і $26,6\pm 0,2$,
 - iii) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою диметилгліоксим, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає: а) $8,4\pm 0,2$, $9,6\pm 0,2$, $10,5\pm 0,2$, $12,7\pm 0,2$, $13,0\pm 0,2$, $15,8\pm 0,2$, $18,9\pm 0,2$, $20,9\pm 0,2$, $25,8\pm 0,2$ і $31,4\pm 0,2$ або б) $8,3\pm 0,2$, $10,4\pm 0,2$, $12,8\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $16,9\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $24,8\pm 0,2$, $25,6\pm 0,2$ і $30,9\pm 0,2$,
 - iv) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою 2,3-нафталіндикарбоксимід, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає: $15,3\pm 0,2$, $16,0\pm 0,2$, $19,2\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,0\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$, $24,4\pm 0,2$ і $25,4\pm 0,2$;
 - v) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрил, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає $7,5\pm 0,2$, $10,7\pm 0,2$, $13,8\pm 0,2$, $19,1\pm 0,2$, $21,4\pm 0,2$, $23,8\pm 0,2$, $27,7\pm 0,2$ і $30,9\pm 0,2$;
 - vi) у випадку, коли сполука, що формує змішаний кристал, являє собою фталімід, вказаний співкристал має порошкову рентгенограму, виражену через значення кута 2θ , де порошкова рентгенограма включає всі значення кута 2θ , вибрані з групи, що включає: $7,6\pm 0,2$, $11,9\pm 0,2$, $13,7\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $20,6\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,2\pm 0,2$, $24,2\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$ і $25,5\pm 0,2$.
2. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є піромелітовий діїмід.
3. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є діоксиму терефталальдегід.
4. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є диметилгліоксим.
5. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є 2,3-нафталіндикарбоксимід.
6. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є 2-гідроксііміно-2-фенілацетонітрил.
7. Змішаний кристал за п. 1, де сполукою, що формує змішаний кристал, є фталімід.
8. Спосіб одержання змішаного кристала за будь-яким з пп. 1-7, який включає:
- а) подрібнювання, нагрівання або приведення в контакт у розчині ципродинілу зі сполукою, яка формує змішаний кристал, в умовах кристалізації так, щоб сформувати тверду фазу; і
 - б) виділення змішаних кристалів, які складаються з ципродинілу або піриметанілу, і сполуки, яка формує змішаний кристал.
9. Фунгіцидна композиція, яка включає змішаний кристал за будь-яким з пп. 1-7.
10. Композиція за п. 9, яка являє собою агрохімічну композицію.
11. Спосіб попередження або боротьби з мікозом на рослинах, який складається з обробки рослини фунгіцидною ефективною кількістю композиції за п. 9 або п. 10.



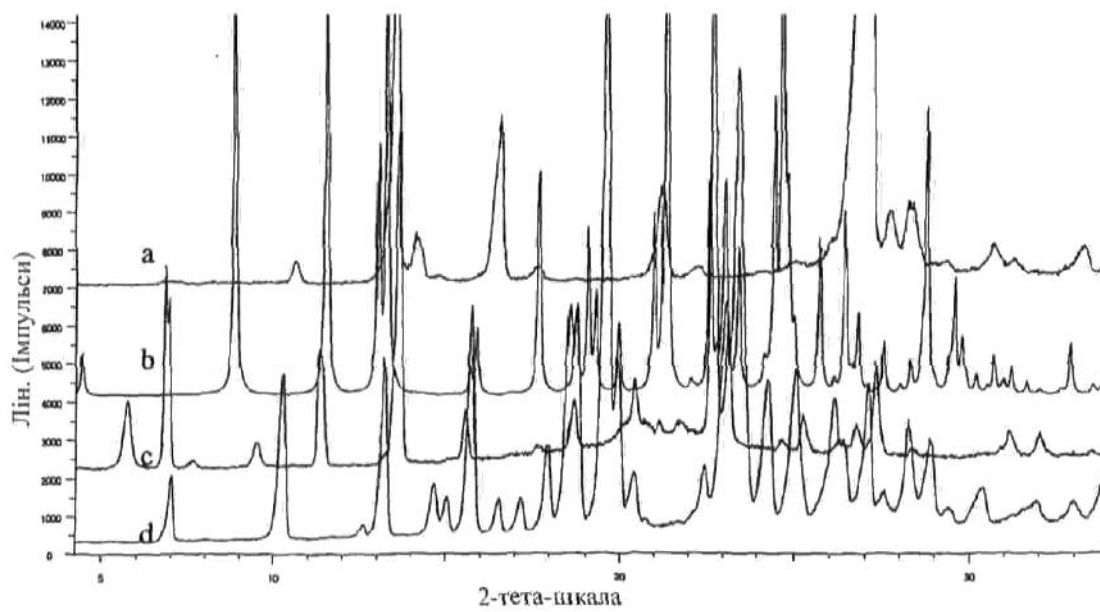
Фігура 1



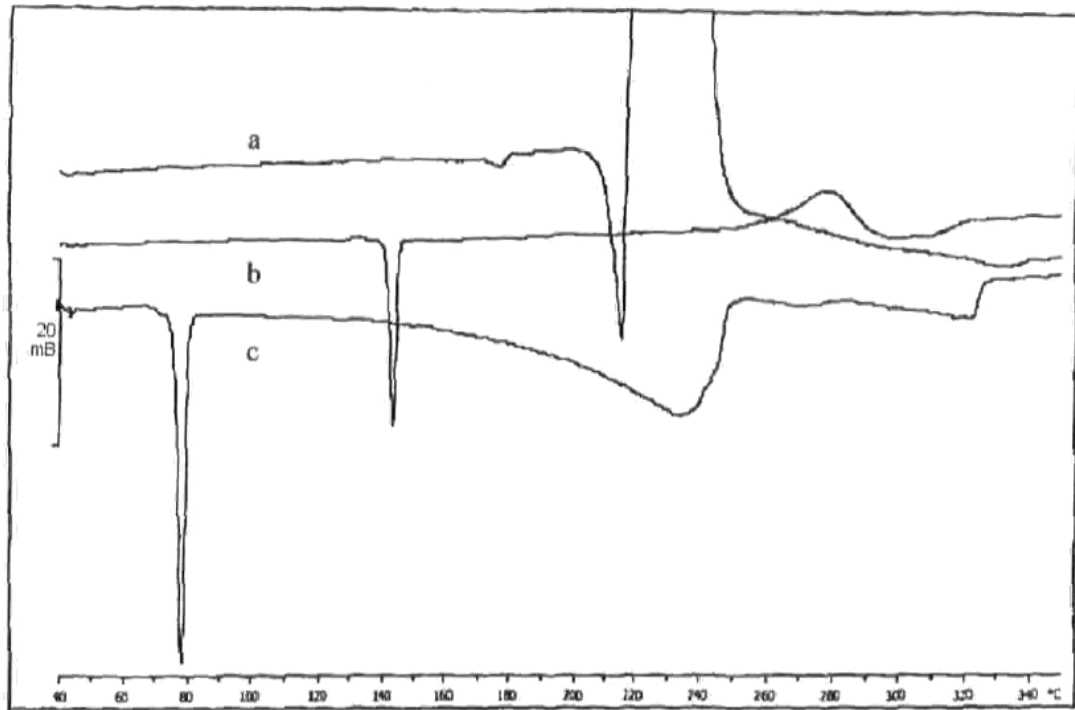
Фігура 2



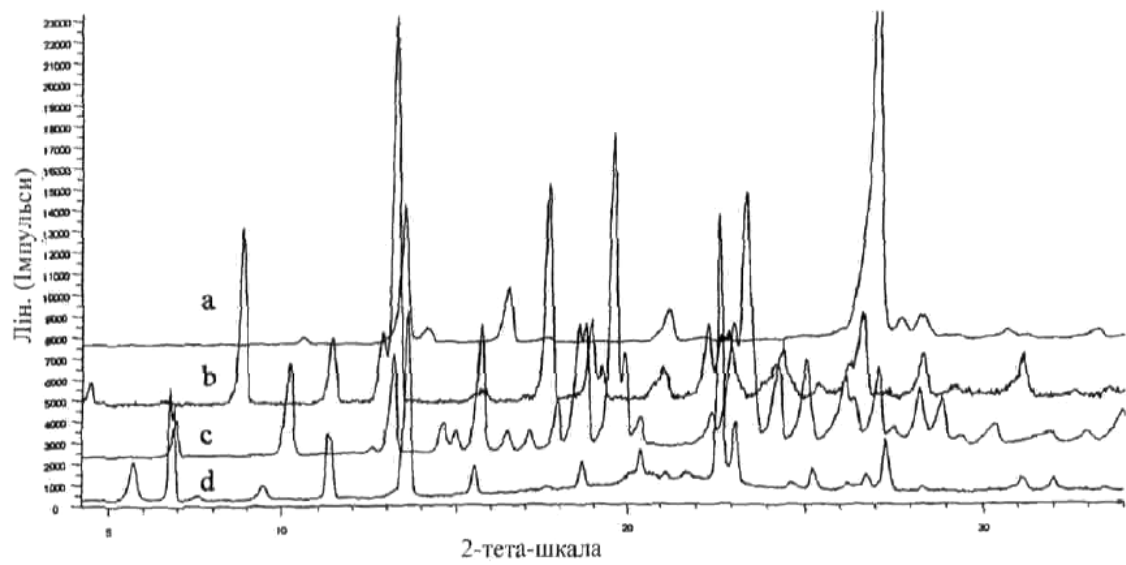
Фігура 3



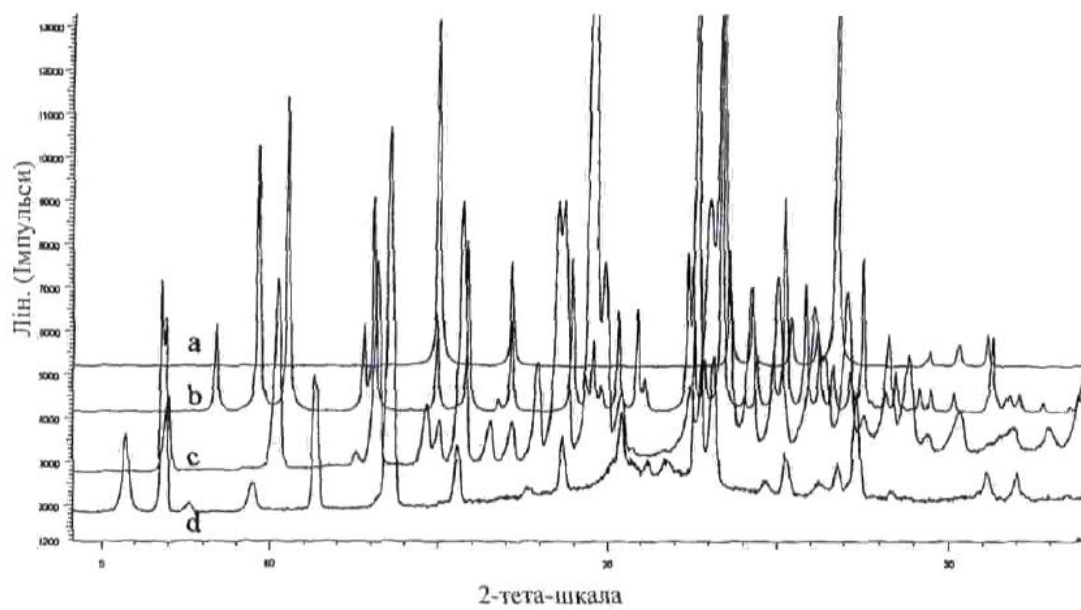
Фігура 4



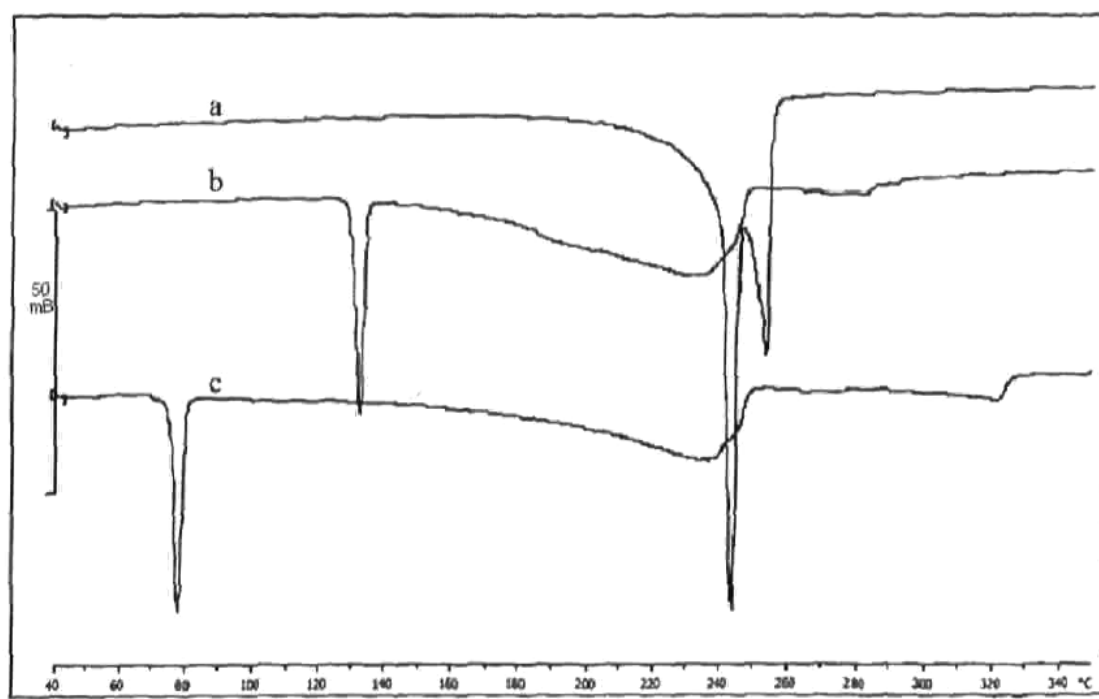
Фігура 5



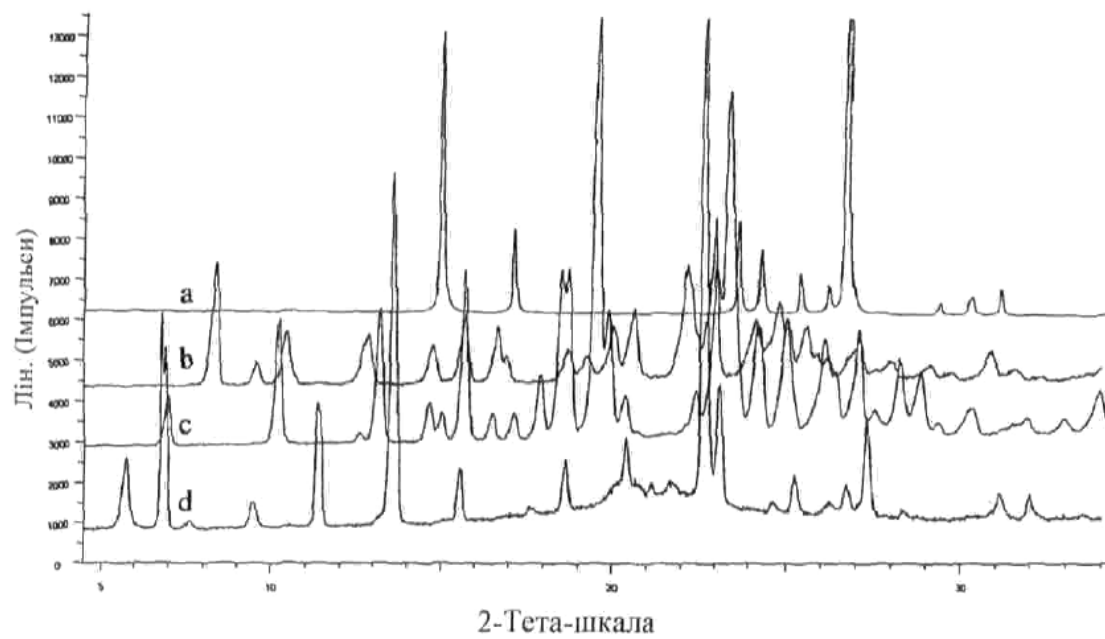
Фігура 6



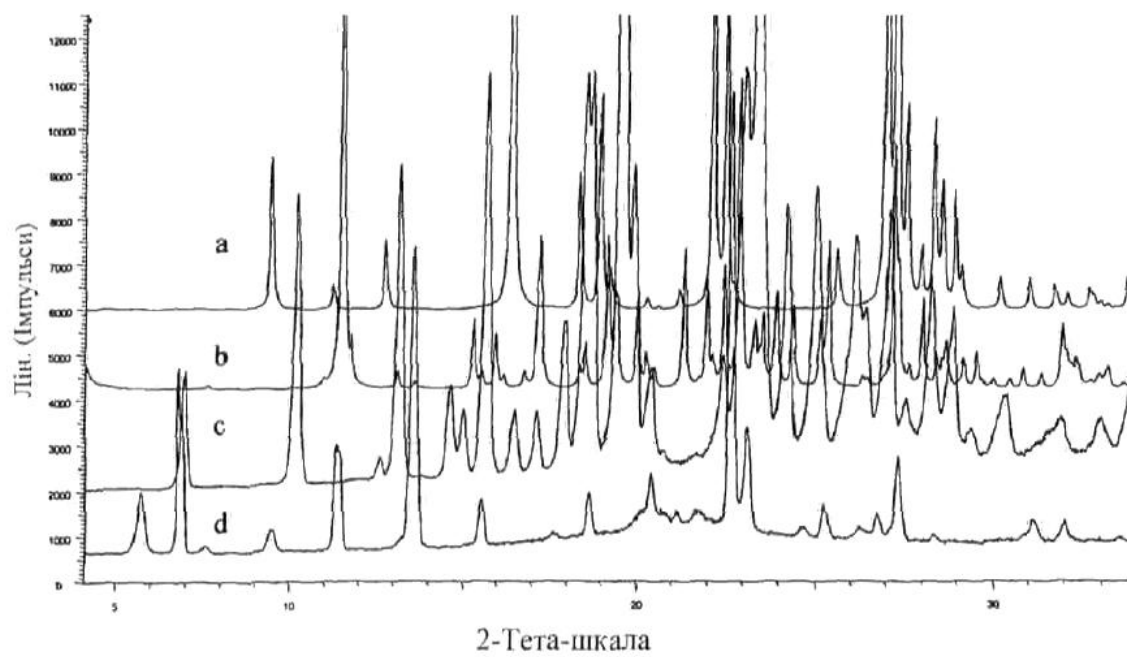
Фігура 7



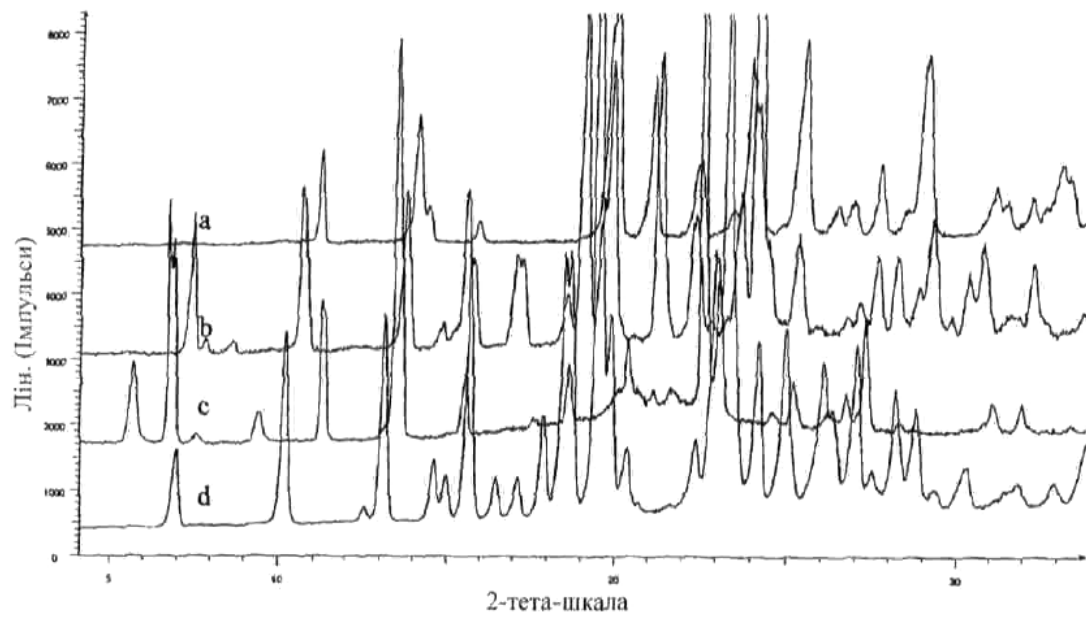
Фігура 8



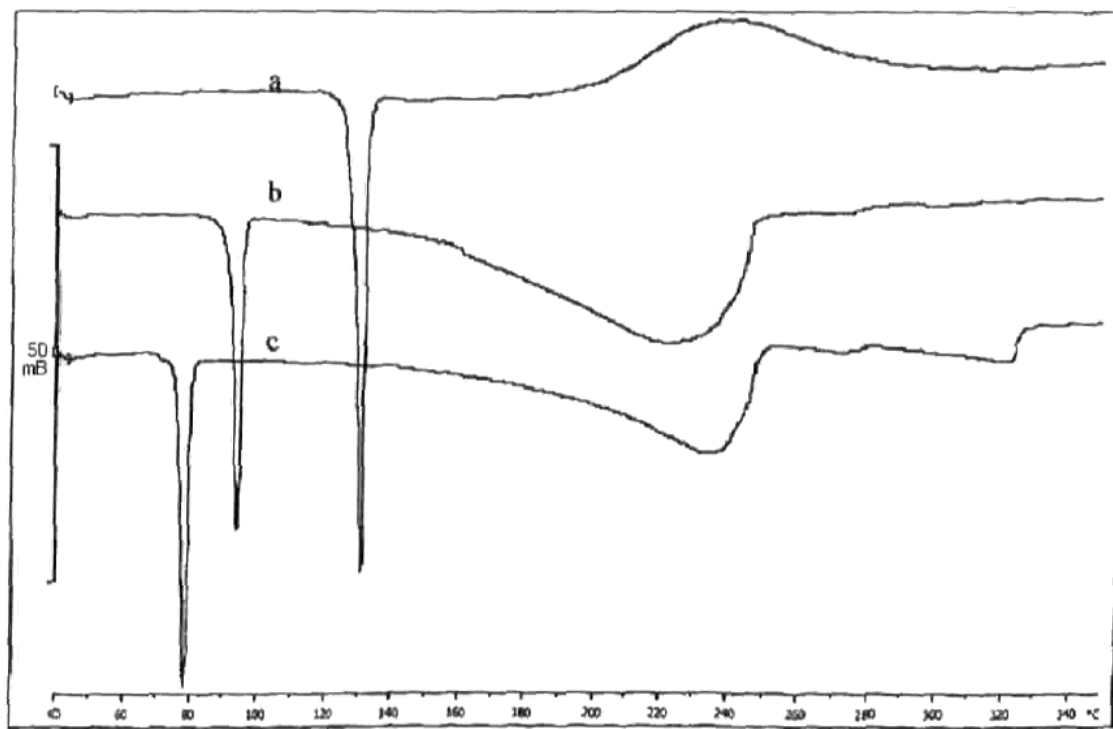
Фігура 9



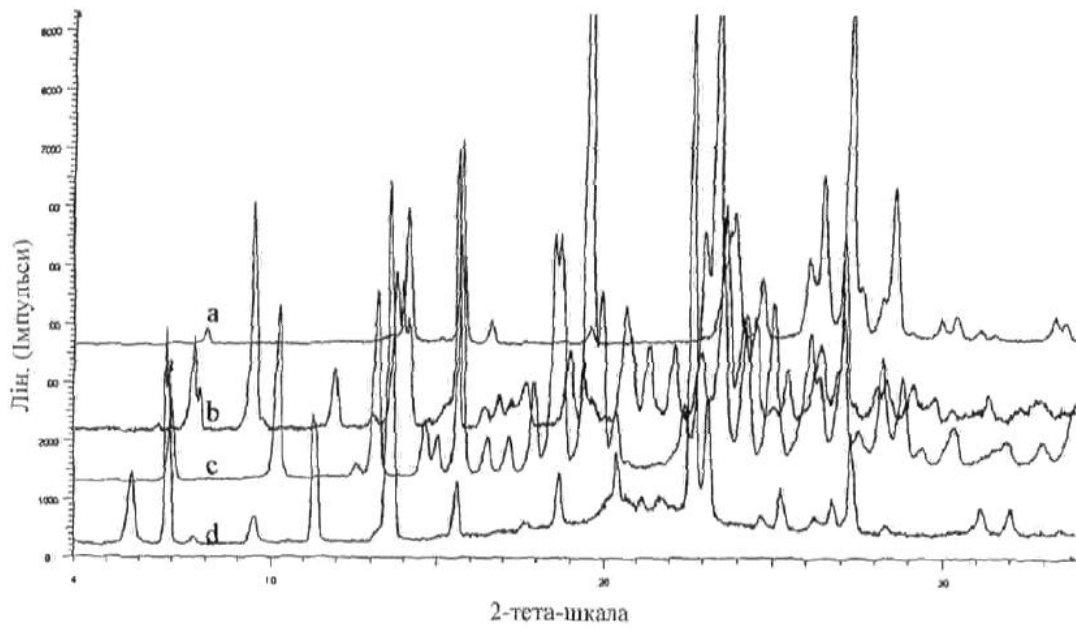
Фігура 10



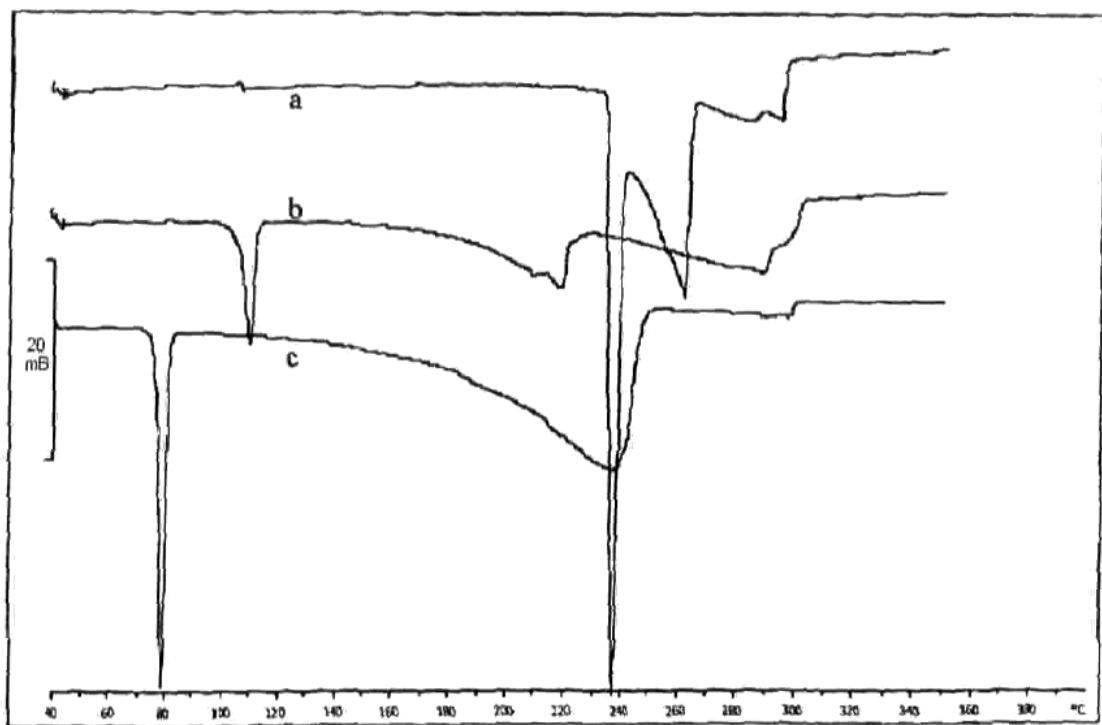
Фігура 11



Фігура 12



Фігура 13



Фігура 14

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601