



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110598** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)
A01N 47/02 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)
A01P 7/00

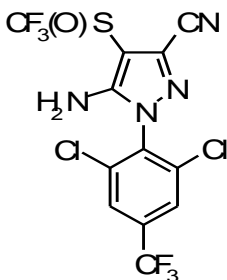
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2009 05380	(72) Винахідник(и): Закселль Хайді Емілія (FI/DE), Ерк Петер (DE), Таранта Клод (FR/DE), Крьоль Томас (DE), Кокс Герхард (DE), Десіраджу Гаутам Р. (IN), Банерджі Рахул (IN/US), Бхатт Прашант М. (IN/ZA), Зукопп Мартін (DE), Шерер Штефан (FI/DE), Ойала Антті (FI/DE)
(22) Дата подання заявки: 05.11.2007	(73) Власник(и): БАСФ СЕ, D-67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.01.2016	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 06023438.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Tang, Ri-Yuan; Zhong, Ping; Lin, Qiu Lian; Hu, Mao Lin; Shi, Qian: "5-Amino-1-[2,6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-4-(trifluoromethylsulfanyl)-1H-pyrazole-3-carbonitrile", Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online, vol. E61, no. 12, 2005, pages 04374-04375 WO0130760, A1, 03.05.2001 US6346542, B1, 12.01.2002
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10.11.2006	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.08.2009, Бюл.№ 15	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.01.2016, Бюл.№ 2	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2007/061895, 05.11.2007	

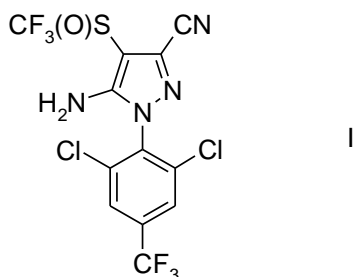
(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ФІПРОНІЛУ**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується способу отримання кристалічної модифікації фіпронілу та її застосування для боротьби зі шкідниками та паразитами.

**I****UA 110598 C2**

Даний винахід стосується нової кристалічної модифікації фіпронілу, способу її одержання, пестицидних і паразитицидних сумішей і композицій, які включають зазначену кристалічну модифікацію, та їх застосування для боротьби зі шкідниками та паразитами.

5 Фіпроніл (формула I) являє собою активну сполуку для боротьби з визначеними шкідниками-комахами та шкідниками-кліщами, а також паразитами.



Різноманітні способи одержання фіпронілу були описані в загальному й у подробицях. Документи, які забезпечують докладний опис способів одержання, являють собою, наприклад, EP 295 117; EP 460 940; EP 484 165; EP 668 269; EP 967 206; EP 1 331 222; EP 1 374 061; US 10 631 381; CN 1374298; або J. of Heibei University of Science and Technology, том 25 (2), Sum 69 (2004), сер. № док. 1008-1542 (2004) 02-0018-03.

Характеристика речовини - фіпронілу, одержаного за допомогою способів, описаних у рівні техніки, звичайно здійснюється за допомогою ¹H-ЯМР аналізу і/або вимірювання температури плавлення. Описані температури плавлення знаходяться в інтервалі від 187 °C до 203 °C, краще від 195 °C до 203 °C. У джерелі Pesticidal Manual, 13-е вид. (2003), British Crop Protection Council, стор. 433, фіпроніл описується як біла тверда речовина з температурою плавлення від 200 до 201 °C, при цьому технічний фіпроніл має температуру плавлення від 195,5 °C до 203 °C. Спостереження за різними кристалічними формами фіпронілу не були описані, не говорячи вже про будь-яку характеристику певної кристалічної модифікації або способу приготування для одержання певної кристалічної модифікації.

Для великомасштабного одержання та рецептування ринкової сполуки, такої, як фіпроніл, особливо важливим є знати, чи існують різні кристалічні модифікації сполуки (які також часто називаються поліморфами), як вони можуть бути одержані і які їх характерні властивості. Кристалічні модифікації однієї й тієї ж самої сполуки можуть мати досить різні властивості, наприклад, щодо розчинності, швидкості розчинення, стабільності суспензії, стабільності в процесі подрібнювання, тиску насиченої пари, оптичних і механічних властивостей, гігроскопічності, розміру кристалів, фільтраційних характеристик, втрати вологості, густини, температури плавлення, стабільності до розкладання, стабільності проти фази трансформації в інші кристалічні модифікації, кольору, і навіть хімічної реакційної здатності.

Наприклад, різні кристалічні модифікації часто проявляються в різних формах кристалів, таких, як голки або пластинки. Це є важливим, наприклад, для етапу фільтрації при здійсненні процедури одержання. У таких сумішах різних кристалічних модифікацій пластинки типово будуть засмічувати пори фільтра, що приводить до втрати часу й продукту й до трудомісткої та дорогої роботи. Крім того, кристалічна модифікація, яка є присутньою у вигляді пластинок, і кристалічна модифікація, яка є присутньою у вигляді голок, можуть мати істотно різну об'ємну вагу, що має наслідки для зберігання та пакування. Інший пов'язаний із цим аспект, зокрема, при одержанні пестицидів, полягає в тому, чи є кристалічна модифікація присутньою у вигляді тонко подрібненого порошку, що може утворювати небезпечний пил, або у вигляді вільних від пилу великих кристалів. Різні модифікації фіпронілу мають різні об'ємні маси, і їх суміші в співвідношеннях, що не піддаються прогнозуванню, створюють зазначені вище проблеми зі зберіганням і упакуванням.

У цьому контексті задача даного винаходу полягала в тому, щоб відшукати й охарактеризувати нову кристалічну модифікацію фіпронілу.

Додаткова задача полягала в тому, щоб знайти способи одержання нової кристалічної модифікації, які відтвореним чином забезпечують цю кристалічну модифікацію I.

Іншою задачею винаходу було відшукати способи одержання, які забезпечують нову кристалічну модифікацію I з високими виходами.

Ще однією задачею винаходу було відшукати способи одержання, що забезпечують нову кристалічну модифікацію, які істотно виключають інші форми кристалічних модифікацій (тобто, з вмістом більш ніж 80 мас.%). Це забезпечує відтворюваність і стабільність у всіх аспектах одержання, транспортування, зберігання та застосування відповідної твердої форми.

Відповідно до цього були відкриті нова кристалічна модифікація фіпронілу, спосіб її

одержання, пестицидні й паразитицидні суміші й композиції, які її включають, та її застосування для боротьби зі шкідниками та паразитами. Нова кристалічна модифікація фіпронілу визначається в даній заявці як "нова кристалічна модифікація I".

Крім того, найбільш дивним було те, що були виявлені три інші кристалічні модифікації фіпронілу, які є об'єктами спільно поданих патентних заявок. Особливо дивним було те, що дана кристалічна модифікація I фіпронілу має досить подібну температуру плавлення із другою кристалічною модифікацією V, обидві температури плавлення знаходяться в інтервалі температур плавлення, наведеному в рівні техніки (тобто, від 195 до 203 °C). Крім того, дві додаткові кристалічні модифікації II і IV фіпронілу, як описано в спільно поданих заявках, піддаються фазовій трансформації в процесі нагрівання з перетворенням у більш стабільні форми I і V і, таким чином, при типовому вимірюванні температури плавлення будуть спостерігатися температури плавлення цих форм I і II. Тверді форми фіпронілу, таким чином, являють собою частину дуже складного процесу кристалізації. Можна зробити висновок, що температури плавлення, наведені в літературі, ніяким чином не будуть показувати, яка кристалічна модифікація або суміші кристалічних модифікацій були проаналізовані.

В Т 605/02 Технічна апеляційна палата Європейського патентного відомства ухвалила, що при відсутності відповідним чином описаного способу одержання, навіть XRD модель певної кристалічної модифікації не становить рівня техніки через відсутність промислової придатності. Таким чином, температури плавлення, наведені в документах, опублікованих до дати подачі цієї заявки, не можуть розглядатися як рівень техніки для даного винаходу, оскільки вони не дозволяють спеціалісту одержати нову кристалічну модифікацію фіпронілу.

Нова кристалічна модифікація I фіпронілу представлена в моноклінній кристалічній системі, що має центросиметричну просторову групу C2/c (у даній заявці згадується як "кристалічна модифікація I" або "модифікація I", або "кристалічна модифікація").

Більш того, винахід стосується кристалічної модифікації I фіпронілу, яка на рентгенівській порошковій дифрактограмі, зафіксованій при використанні Cu-K α випромінювання (1.54178 Å) при 25°C показує 4, зокрема принаймні 6, особливо 7 і переважно всі з наведених нижче відбиттів, розкриті нижче як відбиття міжплощинних відстаней кристалічної решітки d або як значення 2 θ :

30

(1) d = 7.45 \pm 0.1 Å	2 θ = 11.8 \pm 0.2°
(2) d = 6.07 \pm 0.07 Å	2 θ = 14.5 \pm 0.2°
(3) d = 5.57 \pm 0.05 Å	2 θ = 15.8 \pm 0.2°
(4) d = 4.84 \pm 0.05 Å	2 θ = 18.2 \pm 0.2°
(5) d = 3.76 \pm 0.05 Å	2 θ = 23.6 \pm 0.2°
(6) d = 3.67 \pm 0.05 Å	2 θ = 24.1 \pm 0.2°
(7) d = 3.23 \pm 0.05 Å	2 θ = 27.4 \pm 0.2°
(8) d = 3.01 \pm 0.05 Å	2 θ = 29.5 \pm 0.2°
(9) d = 2.77 \pm 0.05 Å	2 θ = 32.2 \pm 0.2°

В особливо кращому варіанті здійснення кристалічна модифікація I демонструє модель рентгенівської порошкової дифракції, яка є істотно такою ж, що й модель, представлена на Фігурі 1.

Дослідження на одиночних кристалах кристалічної модифікації I показали, що основна кристалічна структура є моноклінною й має просторову групу кристалічної решітки C2/c. Характеристичні дані кристалічної структури кристалічної модифікації I показані в Таблиці 1:

Таблиця 1

Кристаллографічні
дані кристалічної модифікації I

Параметр	Модифікація I
Клас	Моноклінна
Просторова група	C2/c
a	22.246(2)Å
b	12.704(1)Å
c	14.626(2)Å
α	90.00°
β	128.889(1)°

Таблиця 1

Кристалографічні
дані кристалічної модифікації I

Параметр	Модифікація I
γ	90.00°
Об'єм	3217.3(4) Å ³
Z	8
Температура	-173.2 °C
Густина (підрасована)	1.81 г/см ³
R1, ω R2	0.052, 0.112

a,b,c = Довжина ребра елементарної
комірки

α, β, γ = Кути елементарної комірки

Z = Кількість молекул в елементарній
комірці

Кристалічна модифікація I фіпронілу типово має температуру плавлення в інтервалі від 180 до 200 °C, зокрема, в інтервалі від 190 до 200 °C, і найбільш краще в інтервалі від 196 до 198 °C, у по суті чистому вигляді 197 °C.

5 Термограма диференціальної скануючої калориметрії (DSC) кристалічної модифікації I фіпронілу містить ендотерму з температурою початку від 194 до 197 °C і максимум піка в діапазоні від 196 до 199 °C. Термограма показана на Фігурі 2.

В іншому варіанті здійснення, даний винахід стосується кристалічної модифікації I, яка має
10 вміст фіпронілу, принаймні, 92 мас.%, зокрема, принаймні, 96 мас.%, і особливо, принаймні, 98 мас.%.

Даний винахід також стосується твердого фіпронілу (композицій фіпронілу), який містить кристалічну модифікацію I, як визначено в даній заявці вище, і форму фіпронілу, яка відрізняється від зазначеної кристалічної модифікації I (у даній заявці називається "форма фіпронілу"), наприклад, аморфний фіпроніл або фіпроніл кристалічної модифікації, відмінної від
15 кристалічної модифікації I.

Краще, коли твердий фіпроніл (композиція фіпронілу) включає кристалічну модифікацію I у кількості, принаймні, 85 мас.%, краще, принаймні, 90 мас.%, більш краще, принаймні, 95 мас.%, і найбільш краще, принаймні, 98 мас.%.

Модифікація I, яка доступна завдяки способам відповідно до винаходу, кристалізується у вигляді пластинок або дрібних пластинок. У порівнянні з іншими модифікаціями фіпронілу, це
20 приводить до меншої пилоподібності речовини й полегшення фільтрування й сушіння в способі одержання. Більш того, така нова кристалічна модифікація I забезпечує високу препаративну стабільність твердих композицій фіпронілу.

Кристалічна модифікація I може бути одержана при використанні способу, який включає
25 наступні стадії:

стадія i) одержання розчину твердої форми фіпронілу, який відрізняється від кристалічної модифікації I, у розчиннику S, який включає принаймні один спирт A1, ацетонітрил, диметилсульфоксид (ДМСО), або, принаймні, одну похідну бензолу B1 або їх суміш, причому розчинник S може знаходитися в комбінації з іншим розчинником AS;

30 стадія ii) здійснення кристалізації фіпронілу; і

стадія iii) виділення осаду, який одержується.

Спирти A1 відповідно до даного винаходу являю собою C₁-C₄-алканоли, тобто метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол, ізобутанол, 2-бутанол або трет-бутанол.

Похідні бензолу B1 є інертними в умовах здійснення способу, і переважно являють собою
35 бензол, який може бути заміщеним однією або декількома групами, вибраними з галогену, ціано, C₁-C₆-алкілу, C₁-C₆-алкокси, галогенметилу й нітро, такий як фторбензол, бензонітрил, анізол, п-ксилол, о-ксилол, м-ксилол, CF₃-бензол, ізо-пропілбензол, н-пропілбензол, н-бутилбензол, трет-бутилбензол, втор-бутилбензол, ізо-бутилбензол, хлорбензол, 2-хлортолуол, 4-хлортолуол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 1,4-діізопропілбензол, мезитилен, нітробензол, 2-нітротолуол, 3-нітротолуол, 4-нітротолуол, н-пропілбензол і толуол, і
40 більш краще вибрані з моно, ди- або три(C₁-C₆-алкіл)бензолів, які можуть бути галогеновані.

В одному варіанті здійснення такий інший розчинник AS може бути неполярним розчинником N, який знижує розчинність фіпронілу в розчиннику S, такий як вуглеводні, переважно C₅-C₁₄-

алкани, наприклад пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан або додекан, або їх суміші.

В іншому варіанті здійснення такий інший розчинник AS може бути полярним розчинником Р. Додавання розчинника Р може сприяти кристалізації модифікації I з розчину.

5 Полярний розчинник Р переважно вибирають із групи, яка складається з метанолу, етанолу, пропан-1-олу, пропан-2-олу (ізопропанолу), бутан-1-олу (н-бутанолу), бутан-2-олу, трет-бутанолу, 2-метилпропан-1-олу (ізо-бутанолу), 2-метилпропан-2-олу, пентан-3-олу, 2-метилбутан-1-олу, 3-метилбутан-1-олу, 1,2-етандіолу, 1,3-пропандіолу, 1,2-пропандіолу, циклогексанолу, ацетонітрилу, пропіонітрилу, ацетону, бутанону (метилетилкетону), пентан-2-
10 ону (метилпропілкетону), пентан-3-ону (дітилкетону), 4-метил-2-пентанону (ізобутилметилкетону), 3-метилбутан-2-ону (ізопропілметилкетону), 3,3-диметил-2-бутанону (трет-бутилметилкетону), циклогексанону, метилацетату, етилацетату, ізопропілацетату, N-бутилацетату, ізобутилацетату, діетилкарбонату, 2-бутоксіетилацетату, діоксану, тетрагідрофурану (ТГФ), діетилового ефіру, 2-метил-ТГФ, метил-трет-бутилового ефіру, диметилформаміду, диметилацетаміду, диметилсульфоксиду (ДМСО), нітрометану й нітроетану.

Звичайно, C₂-C₄-спирти, кетони й ацетати є кращими для застосування як полярні розчинники Р у способі відповідно до винаходу.

20 В одному варіанті здійснення, розчинник Р є присутнім із самого початку стадії i), причому він може становити аж до 50 об.% використовуваного розчинника, переважно аж до 20%, більш краще від 5 до 15%.

В іншому варіанті здійснення, розчинник Р додають після завершення стадії i).

Докладний опис цих стадій наведено далі:

Стадія i)

25 Прийнятні форми фіпронілу, відмінні від кристалічної модифікації I, використовувані на стадії i), являють собою, наприклад, таку, вибрану з аморфного фіпронілу або кристалічного фіпронілу, такого, як триклінний фіпроніл просторової групи P-1, а також суміші кристалічних модифікацій фіпронілу.

30 Форма фіпронілу, використовувана на стадії i), переважно має чистоту, принаймні, 85 мас.%, зокрема, принаймні, 90 мас.% і, принаймні, 95 мас.%. "Чистота" означає відсутність хімічних сполук, відмінних від фіпронілу.

Розчинник S, використовуваний на стадії i), включає принаймні один спирт A1. Розчинник S може додатково містити воду.

35 В іншому варіанті здійснення S може являти собою ацетонітрил або ДМСО, кожний з яких може додатково містити воду або полярний розчинник Р. У наступному варіанті здійснення S може являти собою принаймні одну похідну бензолу B1, необов'язково в комбінації з полярним розчинником Р. Полярний розчинник Р звичайно застосовується в кількості принаймні 5 об.%, і аж до 20 об.%, переважно аж до 15 об.% від загального об'єму розчинника.

Розчинник S переважно вибирають із:

40 (a) чистого спирту A1,
(b) суміші різних спиртів A1,
(c) суміші одного або декількох спиртів A1 з водою,
(d) чистого ацетонітрилу,
(e) суміші ацетонітрилу з водою і/або одним або декількома додатковими розчинниками AS,
45 які переважно складаються з полярних розчинників Р,
(f) чистого ДМСО,
(g) суміші ДМСО з водою і/або одним або декількома додатковими розчинниками AS, які переважно складаються з полярних розчинників Р,
(h) чистої похідної бензолу B1,
50 (i) суміші однієї або декількох похідних бензолу B1 з одним або декількома спиртами A1, і
(j) суміші однієї або декількох похідних бензолу B1 з одним або декількома додатковими розчинниками AS, які переважно складаються з полярних розчинників Р.

Особливо кращими спиртами A1 є метанол, етанол і ізопропанол.

55 У кращому варіанті здійснення, розчинник S, використовуваний на стадії i), складається з метанолу, етанолу або ізопропанолу, краще метанолу.

В іншому варіанті здійснення, розчинник S, використовуваний на стадії i), складається із суміші спирту A1, як визначено в даній заявці вище, і води. Частка води не повинна переважно перевищувати близько 25 мас.%, у перерахунку на загальну кількість розчинника S.

60 Похідні бензолу B1 відповідно до даного винаходу являють собою моно-, ди- або три(C₁-C₆-алкіл)бензоли, які можуть бути галогенованими, переважно являють собою етилбензол, н-

пропілбензол, ізопропілбензол, діізопропілбензол, н-бутилбензол, трет-бутилбензол, втор-бутилбензол, ізо-бутилбензол, CF_3 -бензол, 2-хлортолуол, 3-хлортолуол і мезитилен.

Особливо кращими похідними бензолу В1 є етил-, діізопропіл-, н-бутилбензол і CF_3 -бензол.

У кращому варіанті здійснення, розчинник S, використовуваний на стадії i), складається із суміші похідної бензолу В1, переважно вибраної з етил-, діізопропіл-, н-бутилбензолу та CF_3 -бензолу, і принаймні одного розчинника, вибраного з ацетону, ацетатів, кетонів або спиртів А1, які (спирти) переважно вибрані з етанолу або ізопропанолу.

В іншому кращому варіанті, розчинник S, використовуваний на стадії i), складається із суміші похідної бензолу В1, переважно вибраної з етил-, діізопропіл-, н-бутилбензолу й CF_3 -бензолу, і полярного розчинника Р, як визначено й виділено в даній заявці вище.

У випадку, якщо розчинник S являє собою ацетонітрил, стадію кристалізації ii) переважно проводять шляхом упарювання розчинника при низьких температурах, таких, як температури нижче 40°C , бажано 20 - 25°C , більш краще 0 - 20°C .

У випадку, якщо розчинник S являє собою ДМСО, стадію кристалізації ii) переважно проводять при температурах нижче 80°C , бажано нижче 50°C , таких як 20 - 25°C , переважно 0 - 20°C . Осадження переважно здійснюють шляхом додавання полярного розчинника Р або води, переважно води.

На стадії i), форму фіпронілу, відмінну від кристалічної модифікації I, звичайно вводять у розчинник S у вигляді твердої речовини при перемішуванні в концентрації й при температурі, при яких розчинник S є здатним повністю розчинити дану форму фіпронілу.

У кращому варіанті здійснення винаходу, форму фіпронілу розчиняють при підвищеній температурі, переважно в інтервалі від 30 до 60°C і особливо краще в інтервалі від 40 до 50°C . Кількість форми фіпронілу, розчинної в розчиннику S, залежить від природи розчинника S і від температури розчинення. Спеціаліст у даній галузі техніки в стані визначити прийнятні умови за допомогою стандартних експериментів.

У випадку, коли розчинник S складається з метанолу, інтервал температур розчинення форми фіпронілу становить від 20 до 60°C , зокрема від 40 до 50°C .

У випадку, коли розчинник S складається з похідної бензолу В1, особливо етил-, діізопропіл-, н-бутилбензолу та CF_3 -бензолу, інтервал температур розчинення форми фіпронілу знаходиться звичайно близько 90°C , бажано становить від 100 до 140°C , зокрема від 110 до 120°C .

Стадія ii)

На стадії ii) способу відповідно до винаходу фіпроніл піддають кристалізації. Кристалізація може здійснюватися звичайним способом, наприклад, шляхом охолодження розчину, одержаного на стадії i), шляхом додавання розчинника, який знижує розчинність (зокрема, шляхом додавання води), або шляхом концентрування розчину, або шляхом комбінації вищезгаданих мір.

В одному варіанті здійснення описаної вище стадії способу, розчинник, що додається, який знижує розчинність, складається з полярного розчинника Р.

У кращому варіанті здійснення, стадію ii) здійснюють у присутності кристалів затравки кристалічної модифікації I.

Для досягнення перетворення в кристалічну модифікацію I, яке є настільки повним, наскільки це можливо, кристалізацію здійснюють протягом періоду (тривалість кристалізації), принаймні, 1 год, зокрема, принаймні, 3 год. Тривалість кристалізації є зрозумілою для спеціаліста в даній галузі техніки як значення періоду часу між початком заходів, коли ініціюється кристалізація, і ізоляцією фіпронілу шляхом відділення кристалічного матеріалу від маточного розчину.

Загалом кристалізація дозволяє дійти до точки, коли викристалізовується, принаймні, 60%, бажано, принаймні, 70%, зокрема, принаймні, 90 мас.%, наприклад, від 80 до 90 мас.%, використуваного фіпронілу.

Охолодження розчину типово здійснюють при швидкості від 5 до 20 К/година, переважно, починаючи з підвищеної температури, близької до температури кипіння розчинника S, бажано не вище 90°C , більш краще не вище 80°C . Наприклад, у випадку, коли розчинник S складається з етанолу, охолодження здійснюють, починаючи з 60°C і при швидкості 10 К/година. Швидкості охолодження звичайно встановлюють у діапазоні від 5 до 20 К/година, бажано аж до 10 К/година.

Концентрування розчину здійснюють шляхом поступового видалення розчинника S, наприклад, шляхом упарювання у вакуумі, або при низькій температурі, або при близько 20 - 25°C , або при підвищеній температурі, і/або в присутності потоку інертного газу, такого як азот або аргон. Значення "низької температури" і "підвищеної температури" залежать, безсумнівно,

від природи розчинника S і швидко визначаються спеціалістом у даній галузі. Наприклад, у випадку, коли розчинник S складається з метанолу, упарювання переважно здійснюють при температурах від 18 до 27 °C на повітрі або при температурах від 40 °C до 50 °C у потоці азоту.

5 Переважно, кристалічну модифікацію I одержують із розчинів фіпронілу при температурах від 0 °C до 25 °C.

Особливо краще, кристалізацію фіпронілу здійснюють шляхом додавання води до розчину фіпронілу, одержаного на стадії i), у кількості, наприклад, від 20 до 130 мас.%, зокрема від 50 до 130 мас.% і особливо від 100 до 130 мас.%, у перерахунку на масу розчинника S, використовуюваного для розчинення форми фіпронілу. Додавання води переважно здійснюють 10 протягом відносно тривалого періоду часу, наприклад протягом періоду від 15 хв. до 4 год., зокрема протягом періоду від 0.5 до 2 год. Переважно, суміш, яку одержують, безупинно перемішують після додавання води. Спеціаліст у даній галузі техніки в у стані визначити кількість води, необхідну для здійснення кристалізації.

15 В іншому кращому варіанті, кристалізацію фіпронілу здійснюють шляхом послідовного додавання спочатку визначеної кількості розчинника, який знижує розчинність (переважно води), і потім кристалів затравки кристалічної модифікації I.

Загалом, вихід кристалізації може бути додатково збільшений шляхом охолодження до температур нижче чим 20 °C, переважно до температури від 0 до 10 °C.

У кращому варіанті здійснення, кристалізацію здійснюють шляхом концентрування розчину. 20 З визначених розчинників, таких як толуол, фторбензол, ксилол, МСВ або DCB, фіпроніл може бути кристалізований шляхом охолодження гарячого розчину до температури принаймні 75 °C, і термічною обробкою осаду аж до 100 °C, переважно аж до 95 °C, більш краще аж до 90 °C. Така термічна обробка, до завершення перетворення фіпронілу у модифікацію I, звичайно забирає близько 12 - 48 годин. Час термічної обробки залежить також від 25 прикладеного тиску.

Кристалізація може бути здійснена при зниженому тиску, такому як менш ніж 100 бар, бажано від 5 до 40 мбар.

При охолодженні розчину кристалізацію здійснюють в інтервалі температур від 60 до 100 °C, бажано від 70 до 90 °C, залежно від насиченості розчину. Спеціаліст у даній галузі техніки 30 здатний забезпечити необхідну температуру кристалізації за допомогою комбінації таких параметрів, як концентрація, швидкість охолодження та додавання кристалів затравки у кристалізаційний розчин.

Стадія iii)

На стадії iii) способу відповідно до винаходу кристалічну модифікацію I відокремлюють при використанні традиційних методик для відділення твердих компонентів з рідин, наприклад, 35 шляхом фільтрації, центрифугування й декантації. Загалом виділений осад піддають промиванню, наприклад, розчинником S, використовуваним для кристалізації. Промивання може здійснюватися в одну або більше стадій. Промивання типово здійснюють при температурах нижче 30 °C і, зокрема, нижче 25 °C, для запобігання, у міру можливостей, втрати 40 цінного продукту. Одержаний кристалічний фіпроніл або модифікація I можуть потім піддаватися висушуванню та додатковій обробці.

Виділення модифікації I можна також досягти шляхом упарювання ацетонітрилу при температурі від 20 до 35 °C.

Альтернативно, виділення модифікації I можна також досягти шляхом осадження з 45 ацетонітрилу або ДМСО водою.

Спосіб одержання, який складається зі стадії i) - стадії iii), може бути повторений для того, щоб досягти більш високої чистоти фіпронілу.

Кристалічна модифікація I є особливо придатною для ефективної боротьби з наступними шкідниками:

50 багатоніжки (Diplopoda) такі, як *Blaniulus* або *Narceus* ssp;
комахи (Insecta), такі, як:

мурахи, бджоли, оси, пильщики (Hymenoptera), наприклад, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, 55 *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pheidole megacephala*, види *Pogonomyrmex*, такі, як *Pogonomyrmex barbatus* та *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus* та *Linepithema humile*,

60 жуки (Coleoptera), такі, як *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* та інші види

Agriotes, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Aracanthus morei, Atomaria linearis, види Blapstinus, Blastophagus piniperda, Blitophaga undata, Bothynoderes punctiventris, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa, Cerotoma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus та інші види Conoderus, Conorhynchus mendicus, Crioceris asparagi, Cyllindrocopturus adspersus, Diabrotica (longicornis) barberi, Diabrotica semipunctata, Diabrotica speciosa, Diabrotica undecimpunctata, Diabrotica virgifera та інші види Diabrotica, види Eleodes, Epilachna varivestis, Eptitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus та інші види Limonius, Lissorhoptrus oryzophilus, Listronotus bonariensis, Melanotus communis та інші види Melanotus, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Ortiorhynchus sulcatus, Oryzophagus oryzae, Otiorhynchus ovatus, Oulema oryzae, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga cuyabana та інші види Phyllophaga, Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata та інші види Phyllotreta, Popillia japonica, Promecops carinicollis, Premnotypes vorax, види Psylliodes, Sitona lineatus, Sitophilus granaria, Sternechus pinguis, Sternechus subsignatus, та Tanymechus palliatus та інші види Tanymechus, стоноги (Chilopoda), наприклад, Scutigera coleoptrata, таргани (Blattaria - Blattodea), наприклад, Blattella germanica, Blattella asahinae, Periplaneta americana, Periplaneta japonica, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Periplaneta australasiae та Blatta orientalis, цвіркуни, коники, саранча (Orthoptera), наприклад, Acheta domestica, Grylotalpa grylotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femurrubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Schistocerca americana, Schistocerca gregaria, Dociostaurus maroccanus, Tachycines asymmorus, Oedaleus senegalensis, Zonozelus variegatus, Hieroglyphus daganensis, Kraussaria angulifera, Calliptamus italicus, Chortoicetes terminifer та Locustana pardalina, блохи (Siphonaptera), наприклад, Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis, Pulex irritans, Tunga penetrans та Nosopsyllus fasciatus, мухи, москити (Diptera), наприклад, Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes vexans, Agromyza oryzae, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Anopheles crucians, Anopheles albimanus, Anopheles gambiae, Anopheles freeborni, Anopheles leucosphyrus, Anopheles minimus, Anopheles quadrimaculatus, Calliphora vicina, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Chrysops discalis, Chrysops silacea, Chrysops atlanticus, Cochliomyia hominivorax, Contarinia sorghicola, Cordylobia anthropophaga, Culicoides furens, Culex pipiens, Culex nigripalpus, Culex quinquefasciatus, Culex tarsalis, Culiseta inornata, Culiseta melanura, Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Delia antique, Delia coarctata, Delia platura, Delia radicum, Dermatobia hominis, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Geomyza tripunctata, Glossina morsitans, Glossina palpalis, Glossina fuscipes, Glossina tachinoides, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hippelates spp., Hypoderma lineata, Leptoconops torrens, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mansonia spp., Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oestrus ovis, Opomyza florum, Oscinella frit, Pegomya hyoscyami, Phlebotomus argentipes, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Progonia leyoscanii, Psila rosae, Psorophora columbiae, Psorophora discolor, Prosimulium mixtum, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Sarcophaga haemorrhoidalis, Sarcophaga sp., Simulium vittatum, Stomoxys calcitrans, Tabanus bovinus, Tabanus atratus, Tabanus lineola, Tabanus similis, Tetanops myopaeformis, Tipula olerace та Tipula paludosa, напівтвердокрилі (Heteroptera), такі, як Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cicadellidae такі, як Empoasca fabae, Chrysomelidae, Cyrtopeltis notatus, Delpahcidae, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, види Nephotettix, Nezara viridula, Pentatomidae, Pieasma quadrata, Solubea insularis та Thyanta perditor, попелиця та інші хоботні рівнокрилі (Homoptera), наприклад, Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis glycines, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis pomi, Aphis schneideri, Aphis spiraeicola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Cerosipha gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Drebyfusia nordmannianae, Drebyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopteris pruni, Hyperomyzus lactucaе, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae,

Macrosiphon rosae, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes* (*Myzus*) *persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenerae*, та інші види *Pemphigus*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae*, такі, як *Psylla mali*, *Psylla piri* та інші види *Psylla*,
 5 *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialetrodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand* та *Viteus vitifolii*,

лускокрилі (*Lepidoptera*), наприклад *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* та інші види *Agrotis*,
 10 *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* та інші види *Chilo*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, види *Euxoa*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*,
 15 *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Lerodea eufala*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Momphidae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*,
 20 *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sesamia nonagrioides* та інші види *Sesamia*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumtopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* та *Zeiraphera canadensis*,

воші (*Phthiraptera*), наприклад, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* та *Solenopotes capillatus*,

прямокрилі комахи (*Orthoptera*), такі, як *Acrididae*, *Acheta domestica*, *Forficula auricularia*,
 30 *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* та *Tachycines asynamorus*,

лускавиця звичайна та лускавиця домашня (*Thysanura*), наприклад, *Lepisma saccharina* та *Thermobia domestica*,

35 терміти (*Isoptera*), такі, як *Calotermes flavicollis*, *Coptotermes* ssp., *Dalbulus maidis*, *Heterotermes aureus*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes gilvus*, *Reticulitermes* ssp., *Termes natalensis*, *Coptotermes formosanus*,

трипси (*Thysanoptera*), такі, як *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* та інші види *Frankliniella*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex* та *Thrips tabaci*,
 40 іксодові кліщі та паразитичні кліщі (*Parasitiformes*): іксодові кліщі (*Ixodida*), наприклад, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* та паразитичні кліщі (*Mesostigmata*), наприклад, *Ornithonyssus bacoti* та *Dermanyssus gallinae*,

45 клопи справжні (*Hemiptera*), наприклад, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus* та *Arilus critatus*,

Arachnoidea, такі, як павукоподібні (*Acarina*), наприклад, родини *Argasidae*, *Ixodidae* та *Sarcoptidae*, такі, як *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*,
 50 *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Latrodectus mactans*, *Loxosceles reclusa*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, та види *Eriophyidae*, такі, як *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* та *Eriophyes sheldoni*; види *Tarsonemidae*, такі, як *Phytonemus pallidus* та *Polyphagotarsonemus latus*; види *Tenuipalpidae*, такі, як *Brevipalpus phoenicis*; види *Tetranychidae*,
 55 такі, як *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* та *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* та *Oligonychus pratensis*,

щипавки (*Dermaptera*), наприклад, *Forficula auricularia*.

Більше того, кристалічна модифікація I є особливо корисною для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур, зокрема, із рядів *Coleoptera*, *Lepidoptera* і *Acarina*.

60 Крім того, кристалічна модифікація I є особливо корисною для боротьби з

несільськогосподарськими шкідниками (домашніми, шкідниками трав'яного покриву та декоративних рослин). Несільськогосподарські шкідники являють собою шкідників класів Chilopoda і Diplopoda і рядів Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera і Acarina.

5 Для застосування відповідно до даного винаходу кристалічна модифікація I може бути перетворена у звичайні препарати, наприклад, розчини, емульсії, суспензії, порошки, паста та гранули. Форма застосування залежить від конкретної переслідуваної мети; у кожному випадку необхідно забезпечити точний розподіл сполуки відповідно до винаходу.

10 Композиції приготують відомим способом (див., наприклад, для огляду US 3,060,084, EP-A 707 445 (для рідких концентратів), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4-е вид., McGraw-Hill, New York, 1963, стор. 8-57 і далі. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance і ін., Weed Control Handbook, 8-е вид., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989, Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), наприклад, шляхом змішування активної сполуки з добавками, прийнятними для рецептування агрохімікатів, такими, як розчинники і/або носії, якщо це є бажаним, то використовуються

20 поверхнево-активні речовини (наприклад, ад'юванти, емульгатори, диспергуючі агенти), консерванти, протиспінюючі агенти, добавки, які знижують температуру замерзання, для композицій, призначених для обробки насіння, також необов'язково використовуються барвники і/або сполучні речовини і/або желатинізуючі агенти.

25 Приклади прийнятних розчинників являють собою воду, ароматичні розчинники, (наприклад, продукти на основі ароматичних фракцій нафти, ксилол), парафіни (наприклад, фракції нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гама-бутиролактон), піролідони (NMP, NOP), ацетати (глікольдїацетат), гліколі, диметиламіди жирних кислот, жирні кислоти та складні ефіри жирних кислот. Загалом, також можуть використовуватися суміші розчинників.

30 Приклади прийнятних носіїв являють собою подрібнені природні мінерали (наприклад, каоліни, глини, тальк, крейда) і подрібнені синтетичні мінерали (наприклад, високодиспергований діоксид кремнію, силікати).

Придатними для використання поверхнево-активними речовинами є солі лужних, лужноземельних металів, амонію та лігносульфокислоти, нафталінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, алкіларилсульфонати, алкілсульфати, алкілсульфонати, сульфати спиртів жирного ряду, гліколеві ефіри кислот жирного ряду й сульфатованих спиртів жирного ряду, далі продукти конденсації сульфонованого нафталіну й похідних нафталіну з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну або нафталінсульфокислоти з фенолом і формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколеві ефіри, трибутилфенілполігліколевий ефір, тристеарилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту й спирту жирного ряду/етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкілові ефіри, етоксирований поліоксипропілен, полігліколефірний ацеталь лаурилового спирту, складні ефіри сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги й метилцелюлоза.

40

45

Для одержання призначених для безпосереднього розбризкування розчинів, емульсій, паст або масляних дисперсій, придатні фракції нафти із середньою - високою температурою кипіння, такі як гас або дизельне паливо, далі кам'яновугільні масла, а також масла (олії) рослинного або тваринного походження, аліфатичні, циклічні або ароматичні вуглеводні, наприклад, толуол, ксилол, парафін, тетрагідронафталін, алкіловані нафталіни або їх похідні, метанол, етанол, пропанол, бутанол, циклогексанол, циклогексанон, ізофорон, сильнополярні розчинники, наприклад, диметилсульфоксид, N-метилпіролідон і вода.

50

До композиції також можуть додаватися агенти, які знижують температуру замерзання, такі, як гліцерин, етиленгліколь, пропіленгліколь, і бактерицидні агенти.

55 Прийнятні протиспінюючі агенти являють собою, наприклад, піногасники на основі кремнійорганічних сполук або стеарату магнію.

Прийнятні консерванти являють собою, наприклад, дихлорфен і полумформаль бензилового спирту.

60 Композиції для обробки насіння можуть додатково включати сполучні агенти й необов'язково барвники.

Сполучні агенти можуть додаватися для поліпшення адгезії активних матеріалів до насіння після обробки. Прийнятні сполучні речовини являють собою блок-співполімерні ЕО/ПО поверхнево-активні речовини, а також полівінілові спирти, полівінілпіролідони, поліакрилати, поліметакрилати, полібутени, поліізобутилені, полістирол, поліетиленаміни, поліетиленаміди, поліетиленіміни, (Lupasol[®], Polymin[®]), поліефіри, поліуретани, полівінілацетат, тилозу й співполімери, які одержані із цих полімерів.

Необов'язково, у композицію також можуть включатися барвники. Прийнятні забарвлюючі речовини й барвники композицій для обробки насіння являють собою родамін В, С.I. пігмент червоний 112, С.I. сольвент червоний 1, пігмент синій 15:4, пігмент синій 15:3, пігмент синій 15:2, пігмент синій 15:1, пігмент синій 80, пігмент жовтий 1, пігмент жовтий 13, пігмент червоний 112, пігмент червоний 48:2, пігмент червоний 48:1, пігмент червоний 57:1, пігмент червоний 53:1, пігмент жовтогарячий 43, пігмент жовтогарячий 34, пігмент жовтогарячий 5, пігмент зелений 36, пігмент зелений 7, пігмент білий 6, пігмент коричневий 25, основний фіолетовий 10, основний фіолетовий 49, кислотний червоний 51, кислотний червоний 52, кислотний червоний 14, кислотний синій 9, кислотний жовтий 23, основний червоний 10, основний червоний 108.

Прикладом желатинізуючих агентів є караген (Satiagel[®]).

Порошки, матеріали для нанесення або продукти для розпилення можуть бути одержані шляхом змішування відповідним чином подрібнених активних речовин із твердим носієм.

Гранули, наприклад, гранули з покриттям, імпрегновані гранули й гомогенні гранули можуть бути одержані шляхом зв'язування активних речовин із твердими носіями.

Прикладами твердих носіїв є мінеральні землі, такі, як кремнезем, силікагель, силікати, тальк, каолін, аттаклау, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені синтетичні матеріали, добрива, такі, як наприклад сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовина, і продукти рослинного походження, такі як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно й борошно горіхової шкарлупи, целюлозні порошки й інші тверді носії.

Загалом композиції включають від 0,01 до 95 мас.%, краще від 0,1 до 90 мас.%, активної(их) сполуки(к). У цьому випадку, активна(і) речовина(и) використовуються із чистотою від 90% до 100 мас.%, краще від 95% до 100 мас.% (відповідно до спектру ЯМР).

Для цілей обробки насіння відповідні композиції можуть бути розведені 2-10-кратно з одержанням концентрацій у готових для застосування препаратів від 0,01 до 60 мас.% активної сполуки, бажано від 0,1 до 40 мас.%.

Кристалічна модифікація I може використовуватися як така, у вигляді своїх препаратів, або у формах, які приготують із них, наприклад, у вигляді призначених для безпосереднього розбризкування розчинів, порошків, суспензій або дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, дустів, матеріалів для розкидання або гранул шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, розкидання або поливу. Форми застосування повністю залежать від мети застосування; у кожному випадку повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл активних інгредієнтів відповідно до винаходу.

Застосовувані водні форми можуть бути приготовлені з концентратів емульсій, паст або змочуваних порошків (порошків для розпилення, масляних дисперсій) шляхом додавання води. Для одержання емульсій, паст або масляних дисперсій речовини можна як такі або розчинені в маслі або розчиннику гомогенізувати у воді за допомогою змочувального агента, речовини для підвищення клейкості, диспергатора або емульгатора. Однак, також можуть бути приготовлені концентрати, придатні для розведення водою, які складаються з активної речовини та змочувального агента, речовини для підвищення клейкості, диспергатора або емульгатора та, якщо прийнятно, розчинника або масла.

Концентрації активної сполуки в готових для застосування препаратів можуть варіюватися в широких межах. Загалом, вони становлять від 0,0001 до 10%, краще від 0,01 до 1 мас.%.

Активні сполуки з великим успіхом можуть застосовуватися також згідно так названого ультрамалооб'ємного способу (ULV), який дозволяє застосування препаратів, які включають більш ніж 95% мас. активної сполуки або активної сполуки без добавок.

Далі наведені приклади препаратів:

1. Продукти для розведення водою, призначені для листової обробки. Для цілей обробки насіння такі продукти можуть використовуватися в розведеному або нерозведеному вигляді.

А) Водорозчинні концентрати (SL, LS)

10 мас частин активної(их) сполуки(к) розчиняють в 90 мас частинах води або водорозчинного розчинника. Як альтернатива, додають змочувальні агенти або інші добавки. Активна(і) речовина(и) розчиняється(ються) при розведенні водою, за допомогою чого одержують композицію 10% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

В) Диспергуючі концентрати (DC)

20 мас частин активної(их) сполуки(к) розчиняють в 70 мас частинах циклогексанону з додаванням 10 мас частин диспергуючого агента, наприклад, полівінілпіролідону. Розведення водою дає дисперсію, за допомогою чого одержують композицію з 20% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

С) Емульгувальні концентрати (EC)

15 мас частин активної(их) сполуки(к) розчиняють в 80 мас частинах ксилолу з додаванням додецилбензолсульфонату кальцію й етоксилату рицинової олії (у кожному випадку 5 мас частин). Розведення водою дає емульсію, за допомогою чого одержують композицію з 15% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

D) Емульсії (EW, EO, ES)

25 мас частин активної(их) сполуки(к) розчиняють в 35 мас частинах ксилолу з додаванням додецилбензолсульфонату кальцію та етоксилату рицинової олії (у кожному випадку 5 мас частин). Цю суміш вводять в 30 мас частин води при використанні пристрою для емульгування (наприклад, Ultraturrax) і приготровляють гомогенну емульсію. Розведення водою дає емульсію, за допомогою чого одержують композицію з 25% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

Е) Суспензії (SC, OD, FS)

У кульовому млині з мішалкою подрібнюють 20 мас частин активної(их) сполуки(к) з додаванням 10 мас частин диспергуючих агентів, змочувальних агентів і 70 мас частин води або органічного розчинника з одержанням суспензії тонко подрібненої(их) активної(их) сполуки(к). Розведення водою дає стабільну суспензію активної(их) сполуки(к), за допомогою чого одержують композицію з 20% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

F) Гранули, що диспергуються у воді та водорозчинні гранули (WG, SG)

50 мас частин активної(их) сполуки(к) тонко подрібнюють із додаванням 50 мас частин диспергуючих агентів і змочувальних агентів і одержують гранули, що диспергуються у воді або водорозчинні гранули за допомогою технічного устаткування (наприклад, екструзії, башти з розпилювальним зрошенням, псевдозрідженого шару). Розведення водою дає стабільну дисперсію або розчин активної(их) сполуки(к), за допомогою чого одержують композицію з 50% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

G) Порошки, що диспергуються у воді та водорозчинні порошки (WP, SP, SS, WS)

75 мас частин активної(их) сполуки(к) подрібнюють у роторно-статорному млині з додаванням 25 мас частин диспергуючих агентів і змочувальних агентів і силікагелю. Розведення водою дає стабільну дисперсію або розчин активної(их) сполуки(к), за допомогою чого одержують композицію з 75% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

H) Гелева композиція (GF) (тільки для цілей обробки насіння)

У кульовому млині з мішалкою подрібнюють 20 мас частин активної(их) сполуки(к) з додаванням 10 мас частин диспергуючих агентів, 1 частини за масою желатинізуючого агента/змочувального агента і 70 мас частин води або органічного розчинника з одержанням суспензії тонко подрібненої активної(их) сполуки(к). Розведення водою дає стабільну суспензію активної(их) сполуки(к), за допомогою чого одержують композицію з 20% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к).

2. Продукти, які не розводяться водою, призначені для обробки листя. Для цілей обробки насіння такі продукти можуть використовуватися в розведеному або нерозведеному вигляді.

I) Порошки для опудрювання (DP, DS)

5 мас частин активної(их) сполуки(к) тонко подрібнюють і ретельно змішують із 95 частинами за масою тонкоподрібненого каоліну. Це забезпечує одержання порошку для опудрювання, який містить 5% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к)

J) Гранули (GR, FG, GG, MG)

0,5 частин за масою активної(их) сполуки(к) тонко подрібнюють і з'єднують із 95,5 частинами за масою носіїв, за допомогою чого одержують композицію з 0,5% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к). Сучасні методи являють собою екструзію, застосування башти з розпилювальним зрошенням, псевдозріджений шар. Це забезпечує одержання гранул, які застосовуються в нерозведеному вигляді й призначені для використання до листя.

K) ULV розчини (UL)

10 мас частин активної(их) сполуки(к) розчиняють в 90 мас частин органічного розчинника, наприклад, ксилолу. Це забезпечує одержання продукту, який містить 10% (мас./мас.) активної(их) сполуки(к), який використовується в нерозведеному вигляді для обробки листя.

Традиційні композиції для обробки насіння включають, наприклад, текучі концентрати FS, розчини LS, порошки для сухої обробки DS, порошки WS, що диспергуються у воді, для обробки глинистими сумішами, водорозчинні порошки SS і емульсії ES і EC, а також гелеві композиції

GF. Ці композиції можуть застосовуватися до насіння у розведених або нерозведених формі. Застосування для обробки насіння здійснюють перед висіванням або речовину безпосередньо наносять на насіння.

У кращому варіанті FS композицію застосовують для обробки насіння. Типово, FS композиція може включати 1-800 г/л активного інгредієнта, 1-200 г/л поверхнево-активного агента, від 0 до 200 г/л агента, що знижує температуру замерзання, від 0 до 400 г/л сполучного агента, від 0 до 200 г/л пігменту та до 1 літра розчинника, краще води.

Зокрема, винахід стосується пестицидних і паразитицидних композицій у формі водного суспензійного концентрату (SC). Такі суспензійні концентрати включають кристалічну модифікацію I у формі тонкоподрібнених частинок, де частинки кристалічної модифікації I суспендують у водному середовищі. Розмір частинок активної сполуки, тобто, розмір, який не перевищують 90 мас.% частинок активної сполуки, типово становить 30 мкм, зокрема, нижче 20 мкм. Переважно, принаймні, 40 мас.% і, зокрема, принаймні, 60 мас.% частинок в SC відповідно до винаходу, мають діаметр менш ніж 2 мкм.

На додаток до активної сполуки суспензійні концентрати типово включають поверхнево-активні речовини, а також, якщо це є прийнятним, протиспінюючі агенти, загусники, агенти, що знижують температуру замерзання, стабілізатори (біоциди), агенти для регулювання значення pH і агенти для запобігання злежування.

У таких SC кількість активної сполуки, тобто загальна кількість кристалічної модифікації I і, якщо це є прийнятним, додаткових активних речовин, звичайно знаходиться в інтервалі від 10 до 70 мас.%, зокрема, в інтервалі від 20 до 50 мас.% у перерахунку на загальну масу суспензійного концентрату.

Кращі поверхнево-активні речовини являють собою аніонні й неіонні поверхнево-активні речовини. Кількість поверхнево-активних речовин загалом становить від 0,5 до 20 мас.%, зокрема, від 1 до 15 мас.% і, зокрема, краще від 1 до 10 мас.%, у перерахунку на загальну масу SC відповідно до винаходу. Краще, коли поверхнево-активні речовини включають, принаймні, одну аніонну поверхнево-активну речовину й, принаймні, одну неіонну поверхнево-активну речовину, співвідношення аніонних і неіонних поверхнево-активних речовин типово знаходиться в інтервалі від 10:1 до 1:10.

Приклади аніонних поверхнево-активних речовин включають алкіларилсульфонати, фенілсульфонати, алкілсульфати, алкілсульфонати, сульфати алкілового ефіру, сульфати алкіларилового ефіру, фосфати алкілполігліколевого ефіру, фосфати поліарилфенілового ефіру, алкілсульфосукцинати, олефілсульфонати, парафілсульфонати, петролейні сульфони, тауриди, саркозиди, жирні кислоти, алкілнафталінсульфонові кислоти, нафталінсульфонові кислоти, лігносульфонові кислоти, конденсати сульфонованих нафталінів з формальдегідом або з формальдегідом і фенолом і, якщо це є прийнятним, сечовиною, а також конденсати фенолсульфонових кислот, формальдегіду і сечовини, лігнілсульфатні відпрацьовані луки й лігносульфонати, алкілфосфати, алкіларилфосфати, наприклад, тристирилфосфати, а також полікарбонкислоти, такі, як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад, Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, амонію й амінів з речовинами, згаданими вище. Кращі аніонні поверхнево-активні речовини є такими, які несуть, принаймні, одну сульфонатну групу, і, зокрема, їх солі з лужними металами та амонієм.

Приклади неіонних поверхнево-активних речовин включають алкоксилати алкілфенолу, алкоксилати спиртів, алкоксилати жирного аміну, складні ефіри поліоксіетиленгліцерину й жирних кислот, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати жирного аміду, жирні полідіетаноламідати, етоксилати ланоліну, полігліколеві складні ефіри жирних кислот, ізотридециловий спирт, жирні амідати, метилцелюлозу, складні ефіри жирних кислот, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину й жирних кислот, поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, блок-співполімери поліетиленгліколю/поліпропіленгліколю, алкілові ефіри поліетиленгліколю, алкілові ефіри поліпропіленгліколю, блок-співполімери поліетиленгліколю/поліпропіленгліколю ефіру (блок-співполімери поліетиленоксиду/поліпропіленоксиду) і їх суміші. Кращі неіонні поверхнево-активні речовини являють собою етоксилати жирного спирту, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину й жирної кислоти, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати жирного аміду, етоксилати ланоліну, полігліколеві складні ефіри жирних кислот і блок-співполімери етиленоксиду/пропіленоксиду і їх суміші.

Зокрема, SC відповідно до винаходу включають, принаймні, одну поверхнево-активну речовину, яка сприяє змочуванню частин рослин водними формами застосування (змочувальний агент) і, принаймні, одну поверхнево-активну речовину, яка стабілізує дисперсію

частинок активної речовини в SC (диспергуючий агент). Кількість змочувального агента типово знаходиться в інтервалі від 0,5 до 10 мас.%, зокрема, від 0,5 до 5 мас.% і особливо від 0,5 до 3 мас.%, у перерахунку на загальну масу SC. Кількість диспергуючого агента типово становить від 0,5 до 10 мас.% і, зокрема, від 0,5 до 5 мас.%, у перерахунку на загальну масу SC.

Кращі змочувальні агенти є такими аніонної або неіонної природи й вибрані, наприклад, з нафталінсульфонових кислот, включаючи їх солі з лужними металами, лужноземельними металами, амонієм і амінами, а також етоксилати жирних спиртів, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину й жирних кислот, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати жирних амідів, жирні поліетаноламідів, етоксилати ланоліну й полігліколевих складних ефірів жирних кислот.

Кращі диспергуючі агенти є такими аніонної або неіонної природи й вибрані, наприклад, із блок-співполімерів поліетиленгліколю/поліпропіленгліколю, поліетиленглікольалькілових ефірів, поліпропіленглікольалькілових ефірів, блок-співполімерів поліетиленгліколевого/поліпропіленгліколевого ефіру, алкіларилфосфатів, наприклад, тристирилфосфатів, лігносульфонових кислот, конденсатів сульфонованих нафталінів з формальдегідом або з формальдегідом і фенолом і, якщо це є прийнятним, сечовиною, а також конденсатів фенолсульфонових кислот, формальдегіду й сечовини, лігнінсульфітних відпрацьованих лугів і лігносульфонатів, полікарбоксилатів, таких, як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад, Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, амонію й амінів з речовинами, згаданими вище.

Добавки, які модифікують в'язкість (загусники), прийнятні для застосування в SC відповідно до винаходу, являють собою, зокрема, сполуки, які надають композиції властивості псевдопластичної плинності, тобто, високу в'язкість у стані спокою й низьку в'язкість при перемішуванні. Прийнятними є в принципі всі сполуки, використовувані для цих цілей у суспензійних концентратах. Можна згадати, наприклад, неорганічні речовини, такі, як бентоніти або атапульгіти (наприклад, Attaclay® від Engelhardt), і органічні речовини, такі, як полісахариди й гетерополісахариди, такі, як ксантанова камедь, такі, які продаються під торговельними найменуваннями Kelzan® від Kelco, Rhodopol® 23 від Rhone Poulenc або Veegum® від R.T. Vanderbilt, перевагу надають використанню ксантанової камеді. Переважно кількість добавок, які модифікують в'язкість, становить від 0,1 до 5 мас.%, у перерахунку на загальну масу SC.

Протиспінюючі агенти, прийнятні для SC відповідно до винаходу, являють собою, наприклад, кремнієві емульсії, відомі для цієї мети (Silikon® SRE від Wacker або Rhodorsil® від Rhodia), довголанцюгові спирти, жирні кислоти, протипінні добавки типу водних дисперсій воску, тверді протипінні добавки (так називані Compounds), фторорганічні сполуки і їх суміші. Кількість протиспінюючого агента типово становить від 0,1 до 1 мас.% у перерахунку на загальну масу SC.

Бактерициди можуть додаватися для стабілізації суспензійних концентратів відповідно до винаходу. Прийнятні бактерициди являють собою такі на основі ізотіазолонів, наприклад, Proxel® від ICI або Acticide® RS від Thor Chemie або Kathon® MK від Rohm & Haas. Кількість бактерицидів типово становить від 0,05 до 0,5 мас.% у перерахунку на загальну масу SC.

Прийнятні агенти, які знижують температуру замерзання, являють собою рідкі поліоли, наприклад, етиленгліколь, пропіленгліколь або гліцерин. Кількість агентів, які знижують температуру замерзання, звичайно становить від 1 до 20 мас.%, зокрема, від 5 до 10 мас.%, у перерахунку на загальну масу суспензійного концентрату.

Якщо це є прийнятним, то SC відповідно до винаходу можуть включати буфери для регуляції значення pH. Приклади буферів являють собою солі лужних металів і слабких неорганічних або органічних кислот, таких, як, наприклад, фосфорна кислота, борна кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота, лимонна кислота, фумарова кислота, виннокам'яна кислота, щавлева кислота й бурштинова кислота.

Винахід стосується, зокрема, пестицидних або паразитицидних композицій у формі гранул (WG), які диспергуються у воді, або порошку (WP), який диспергується у воді. Такі композиції включають кристалічну модифікацію I у формі тонко подрібнених частинок, де частинки кристалічної модифікації I гомогенізують у твердій формі або у формі порошку. Розмір частинок активної сполуки, тобто, розмір, який не перевищує 90 мас.% частинок активної сполуки, типово становить 30 мкм, зокрема, нижче 20 мкм. Переважно, принаймні, 40 мас.% і, зокрема, принаймні, 60 мас.% частинок в WG або WP відповідно до винаходу, мають діаметр менш ніж 5 мкм.

На додаток до активної сполуки порошки, що диспергуються у воді, або гранули, що диспергуються у воді, типово включають поверхнево-активні речовини, а також, якщо це є

прийнятним, протиспінуючі агенти, наповнювачі, сполучні і агенти для запобігання злежування.

У таких WG і WP кількість активної сполуки, тобто загальна кількість кристалічної модифікації I і, якщо це є прийнятним, додаткових активних речовин, звичайно знаходяться в інтервалі від 10 до 90 мас.%, зокрема, в інтервалі від 20 до 75 мас.% у перерахунку на загальну масу WG/WP.

Кращі поверхнево-активні речовини являють собою аніонні й неіонні поверхнево-активні речовини. Кількість поверхнево-активних речовин загалом становить від 0,5 до 20 мас.%, зокрема, від 1 до 15 мас.% і особливо краще від 1 до 10 мас.%, у перерахунку на загальну масу WG/WP відповідно до винаходу. Переважно, коли поверхнево-активні речовини включають, принаймні, одну аніонну поверхнево-активну речовину й, принаймні, одну неіонну поверхнево-активну речовину, співвідношення аніонних і неіонних поверхнево-активних речовин типово знаходиться в інтервалі від 10:1 до 1:10.

Приклади аніонних поверхнево-активних речовин включають алкіларилсульфонати, фенілсульфонати, алкілсульфати, алкілсульфонати, сульфати алкілового ефіру, сульфати алкіларилового ефіру, фосфати алкілполігліколевого ефіру, фосфати поліарилфенілового ефіру, алкілсульфосукцинати, олефілсульфонати, парафілсульфонати, петролейні сульфони, тауриди, саркозиди, жирні кислоти, алкілнафталінсульфонові кислоти, нафталінсульфонові кислоти, лігносульфонові кислоти, конденсати сульфонованих нафталінів з формальдегідом або з формальдегідом і фенолом і, якщо це є прийнятним, сечовиною, а також конденсати фенолсульфонові кислоти, формальдегіду і сечовини, лігнінсульфітні відпрацьовані луги й лігносульфонати, алкілфосфати, алкіларилфосфати, наприклад, тристирилфосфати, а також полікарбоксилати, такі, як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад, Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, солі амонію й амінів з речовинами, згаданими вище. Кращі аніонні поверхнево-активні речовини є такими, які несуть, принаймні, одну сульфонатну групу, і, зокрема, їх солі з лужними металами й амонієм.

Приклади неіонних поверхнево-активних речовин включають алкоксилати алкілфенолу, алкоксилати спиртів, алкоксилати жирного аміну, складні ефіри поліоксіетиленгліцерину й жирних кислот, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати жирного аміду, жирні полідіетаноламіді, етоксилати ланоліну, полігліколеві складні ефіри жирних кислот, ізотридециловий спирт, жирні аміді, метилцелюлозу, складні ефіри жирних кислот, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину й жирних кислот, поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, блок-співполімери поліетиленгліколю/поліпропіленгліколю, алкілові ефіри поліетиленгліколю, алкілові ефіри поліпропіленгліколю, блок-співполімери поліетиленгліколевого/поліпропіленгліколевого ефіру (блок-співполімери поліетиленоксиду/поліпропіленоксиду) і їх суміші. Кращі неіонні поверхнево-активні речовини являють собою етоксилати жирного спирту, алкілполіглікозиди, складні ефіри гліцерину й жирної кислоти, алкоксилати рицинової олії, алкоксилати жирних кислот, алкоксилати жирного аміду, етоксилати ланоліну, полігліколеві складні ефіри жирних кислот і блок-співполімери етиленоксиду/пропіленоксиду і їх суміші.

Зокрема, WG або WP відповідно до винаходу включають, принаймні, одну поверхнево-активну речовину, яка сприяє змочуванню композиції водними формами застосування (змочувальний агент) і, принаймні, одну поверхнево-активну речовину, яка дозволяє здійснювати диспергування частинок активної сполуки у водних розведеннях. Кількість змочувального агента типово знаходиться в інтервалі від 0,5 до 10 мас.%, зокрема, від 0,5 до 5 мас.% і особливо від 0,5 до 3 мас.%, у перерахунку на загальну масу WG/WP. Кількість диспергуючого агента типово становить від 0,5 до 10 мас.% і, зокрема, від 2,0 до 8 мас.%, у перерахунку на загальну масу WG/WP.

Кращі змочувальні агенти є такими аніонної або неіонної природи й вибрані, наприклад, з нафталінсульфонових кислот, включаючи їх солі з лужними металами, лужноземельними металами, амонієм і амінами, а також етоксилатів жирних спиртів, алкілполіглікозидів, складних ефірів гліцерину жирних кислот, алкоксилатів рицинової олії, алкоксилатів жирних кислот, алкоксилатів жирних амідів, жирних поліетаноламідів, етоксилатів ланоліну та полігліколевих складних ефірів жирних кислот.

Кращі диспергуючі агенти є такими аніонної або неіонної природи й вибрані, наприклад, із блок-співполімерів поліетиленгліколю/поліпропіленгліколю, поліетиленглікольалкілових ефірів, поліпропіленглікольалкілових ефірів, блок-співполімерів поліетиленгліколевого/поліпропіленгліколевого ефіру, алкіларилфосфатів, наприклад, тристирилфосфатів, фосфатів натрію, лаурилсульфату натрію, модифікованої целюлозної смоли, полівінілпіролідону, лігносульфонових кислот, конденсатів сульфонованих нафталінів з

формальдегідом або з формальдегідом і фенолом і, якщо це є прийнятним, сечовиною, а також конденсати фенолсульфонової кислоти, формальдегіду й сечовини, лігнінсульфітні відпрацьовані луги й лігносульфонати, полікарбоксилати, такі, як, наприклад, поліакрилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти/олефіну (наприклад, Sokalan® CP9, BASF), включаючи солі лужних, лужноземельних металів, солі амонію й амінів з речовинами, згаданими вище.

Протиспінюючі агенти, прийнятні для WG або WP відповідно до винаходу являють собою, наприклад, жирне мило, відоме для цієї мети (Agnique Soap L, Foamaster Soap L), довголанцюгові спирти, жирні кислоти, фторорганічні сполуки і їх суміші. Кількість протиспінюваного агента типово становить від 0,1 до 1 мас.%, у перерахунку на загальну масу WG/WP.

Наповнювачі, сполучні агенти або додаткові диспергуючі добавки для WG і WP відповідно до винаходу типово становлять частину композиції, яка залишилася. Такі типово являють собою, наприклад, каолін або атапульгітну глину, спінений або осаджений кремній, діатомову землю, сульфат амонію або силікат кальцію.

Кристалічна модифікація I є ефективною як при контакті, так і при проковтуванні.

Відповідно до кращого варіанта винаходу кристалічна модифікація I застосовується для обробки ґрунту. Обробка ґрунту є особливо кращою для використання проти мурах, термітів, цвіркунів або тарганів.

Відповідно до іншого кращого варіанта винаходу для застосування проти несільськогосподарських шкідників, таких, як мурахи, терміти, оси, мухи, москити, цвіркуни, цикади або таргани, кристалічну модифікацію I одержують у вигляді препарату принади.

Принада може бути у вигляді рідкого, твердого або напівтвердого препарату (наприклад, гелю). Тверді принади можуть мати різну форму, прийнятну для відповідного застосування, наприклад, гранули, блоки, бруски, диски. Рідкі принади можуть поміщатися в різні пристрої для забезпечення власного застосування, наприклад, відкриті контейнери, пристрої для розпилення, пристрої для одержання крапель або джерела випаровування. Гелі можуть бути водними або масляними й можуть бути приготовлені з необхідною липкістю, вмістом вологи або характеристиками старіння.

Принада, яка використовується в композиції, являє собою продукт, який є в достатньому ступені приваблюючим для того, щоб спровокувати комах, таких, як мурахи, терміти, оси, мухи, москити, цвіркуни та ін. або таргани, з'їсти її. Такий аттрактант може бути вибраний зі стимулятора харчування або пара- і/або статевих феромонів. Прийнятні стимулятори харчування є вибраними, наприклад, із тварин і/або рослинних білків (м'ясне, рибне або кров'яне борошно, частини комах, порошок зі цвіркунів, яєчний жовток), з жирів і масел (олій) тваринного і/або рослинного походження, або моно-, оліго- або поліорганосахаридів, зокрема, із сахарози, лактози, фруктози, декстрози, глюкози, крохмалю, пектину або навіть меласи або меду, або із солей таких, як сульфат амонію, карбонат амонію або ацетат амонію. Свіжі або загниваючі частини фруктів, зерно, рослини, тварини, комахи або їх окремі частини можуть також бути стимулятором харчування. Феромони відомі як більш специфічні для комах. Специфічні феромони є описаними в літературі й відомі спеціалісту в даній галузі техніки.

Ми виявили, що пестицидні суміші вирішують проблеми зниження рівня дозування і/або розширення спектра активності і/або комбінації сильної активності із пролонгованою боротьбою і/або керування стійкістю і/або стимуляції життєздатності рослин.

Композиції відповідно до винаходу можуть також містити інші активні інгредієнти, наприклад, інші пестициди, інсектициди, фунгіциди, гербіциди, добрива, такі, як нітрат амонію, сечовина, вуглекислий калій і суперфосфат, фітотоксини й регулятори росту рослин, антидоти та нематодциди. Ці додаткові інгредієнти можуть використовуватися послідовно або в комбінації з описаними вище композиціями, якщо це є прийнятним, то додають їх безпосередньо перед застосуванням (бакові суміші). Наприклад, на рослини може наноситися композиція відповідно до даного винаходу або до, або після обробки іншими активними інгредієнтами.

Було виявлено, що суміш модифікації I і, принаймні, однієї пестицидної або фунгіцидної сполуки, як визначено вище, показує значно більш посилену дію проти шкідників і/або грибів, у порівнянні з контрольними значеннями, які є можливими при використанні індивідуальних сполук і/або є прийнятними для поліпшення життєздатності рослин, коли застосовуються до рослин, частин рослин, насіння або в місцях їх росту.

Наступний нижче список пестицидних або паразитицидних сполук, які можуть використовуватися разом із кристалічною модифікацією I відповідно до винаходу, призначений для ілюстрації можливих комбінацій, але не для встановлення яких-небудь обмежень:

A.1. Органо(тіо)фосфати: ацефат, азаметіфос, азинфос-метил, хлорпірифос, хлорпірифос-

метил, хлорфенвінфос, діазинон, дихлорфос, дикротофос, диметоат, дисульфотон, етін, фенітротіон, фентіон, ізоксатіон, малатіон, метамідофос, метідатіон, метил-паратіон, мевінфос, монокротофос, оксидеметон-метил, параоксон, паратіон, фентоат, фозалон, фосмет, фосфамідон, форат, фоксим, піриміфос-метил, профенофос, протіофос, сульпрофос, тетрахлорвінфос, тербуфос, триазофос, трихлорфон;

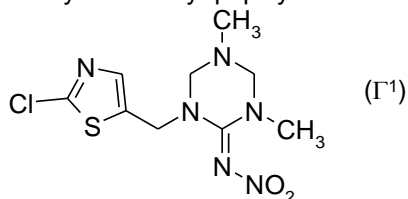
A.2. Карбамати: аланікарб, алдікарб, бендіокарб, бенфуракарб, карбарил, карбофуран, карбосульфам, феноксикарб, фуратіокарб, метіокарб, метоміл, оксаміл, піримікарб, пропоксур, тіодикарб, триазамат;

A.3. Піретроїди: аллетрин, біфентрин, цифлутрин, цигалотрин, цифенотрин, циперметрин, альфа-циперметрин, бета-циперметрин, дзета-циперметрин, дельтаметрин, есфенвалерат, етофенпрокс, фенпропатрин, фенвалерат, іміпротрин, лямбда-цигалотрин, перметрин, пралетрин, піретрин I і II, ресметрин, силафлуофен, тау-флувалінат, тефлутрин, тетраметрин, тралометрин, трансфлутрин, профлутрин, димефлутрин;

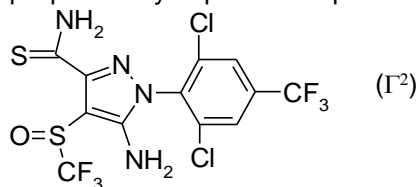
A.4. Регулятори росту: а) інгібітори синтезу хітину: бензоїлсечовини: хлорфлуазурон, дифлубензурон, флукциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, тефлубензурон, трифлумурон; бупрофезин, діофенолун, гекситіазокс, етоксазол, клофентазин; б) антагоністи екдизону: галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид, азадирахтин; с) ювеноїди: пірипроксифен, метопрен, феноксикарб; d) інгібітори біосинтезу ліпідів: спіродиклофен, спіромезифен, спіротетрамат;

A.5. Агоністи / антагоністи нікотинних рецепторів: клотіанідин, динотефуран, імідаклопрід, тіаметоксам, нітенпірам, ацетаміпрід, тіаклопрід;

сполуки тiazолу формули Г¹



A.6. Сполуки-антагоністи ГАМК: ацетопрол, ендосульфам, етипрол, фіпроніл, ваніліпрол, пірафлупрол, пірипрол, амід 5-аміно-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфеніл)-4-трифторметансульфініл-1H-піразол-3-карботіоевої кислоти формули Г²



A.7. Інсектициди на основі макроциклічного лактону: абамектин, емабектин, мілбебектин, лепімебектин, спіносад;

A.8. MET I сполуки: феназахін, піридабен, тебуфенпірад, толфенпірад, флуфенерим;

A.9. MET II і III сполуки: ацехіноцил, флуациприм, гідраметилнон;

A.10. Роз'єднувальні сполуки: хлорфенапір;

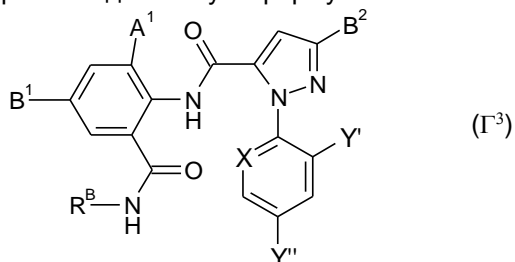
A.11. Сполуки-інгібітори окисного фосфорилування: цигексатин, діафентіурон, фенбутатиноксид, пропаргіт;

A.12. Сполуки, які порушують линьку: циромазин;

A.13. Сполуки-інгібітори оксидаз зі змішаною функцією: піперонілбутоксид;

A.14. Сполуки-блокатори кальцієвих каналів: індоксакарб, метафлумізон,

A.15. Інші: бенклотіаз, біфеназат, картап, флонікамід, піридаліл, піметрозин, сірка, тіоциклам, флубендіамід, цієнопірафен, флупіразофос, цифлуметофен, амідофлумет, антраніламідні сполуки формули Г³



де A^1 являє собою CH_3 , Cl , Br , I , X є $C-H$, $C-Cl$, $C-F$ або N , Y' є F , Cl або Br , Y'' являє собою водень, F , Cl , CF_3 , B^1 являє собою водень, Cl , Br , I , CN , B^2 є Cl , Br , CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_2H , а R^B являє собою водень, CH_3 або $CH(CH_3)_2$, і сполуки малонітрилу, як описано в JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432 або WO 05/63694, зокрема, сполуки малонітрилу $CF_2HCF_2CF_2CF_2CH_2C(CN)_2CH_2CH_2CF_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_5CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2C(CF_3)_2F$ (2-(3,4,4,4-тетрафтор-3-трифторметилбутил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6-нонафторгексил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_2H(CF_2)_3CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2,2-біс-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CF_2)_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)малонітрил) і $CF_3CF_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-2-(2,2,3,3,3-пентафторпропіл)малонітрил).

Комерційно доступні сполуки групи А, серед інших публікацій, можуть бути знайдені в The Pesticide Manual, 13^{-е} вид., British Crop Protection Council (2003).

Тіоаміди формули Γ^2 і їх одержання було описано в WO 98/28279. Лепімектин є відомим з Agro Project, PJB Publications Ltd, November 2004. Бенклотіаз і способи його одержання були описані в EP-A1 454621. Метидатіон і параоксон і їх одержання було описано в Farm Chemicals Handbook, том 88, Meister Publishing Company, 2001. Ацетопрол і способи його одержання були описані в WO 98/28277. Метафлумізон і способи його одержання були описані в EP-A1 462 456. Флупіразофос був описаний в Pesticide Science 54, 1988, стор. 237-243 і в US 4822779. Пірафлупрол і способи його одержання були описані в JP 2002193709 і в WO 01/00614. Пірипрол і способи його одержання були описані в WO 98/45274 і в US 6335357. Амідифлумет і способи його одержання були описані в US 6221890 і в JP 21010907. Флуфенерим і способи його одержання були описані в WO 03/007717 і в WO 03/007718. Цифлуметофен і способи його одержання були описані в WO 04/080180. Антраніламіді формули Γ^3 і способи їх одержання були описані в WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; і WO 05/118552. Сполуки малонітрилу $CF_2HCF_2CF_2CF_2CH_2C(CN)_2CH_2CH_2CF_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_5CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2C(CF_3)_2F$ (2-(3,4,4,4-тетрафтор-3-трифторметилбутил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6-нонафторгексил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_2H(CF_2)_3CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2,2-біс-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)малонітрил), $CF_3(CH_2)_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-нонафторпентил)-2-(3,3,3-трифторпропіл)малонітрил), $CF_3(CF_2)_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)малонітрил) і $CF_3CF_2CH_2C(CN)_2CH_2(CF_2)_3CF_2H$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-2-(2,2,3,3,3-пентафторпропіл)малонітрил) були описані в WO 05/63694.

Наведений далі список фунгіцидних сполук, які можуть використовуватися разом із кристалічною модифікацією I відповідно до винаходу, призначений для ілюстрації можливих комбінацій, але не для встановлення будь-яких обмежень:

Кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I.

Кращими є трикомпонентні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I, сполуку IIA і сполуку IIB.

Кращими є чотирикомпонентні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I, сполуку IIA і дві сполуки IIB1 і IIB2, відповідно.

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає азоли: ципроконазол, дифеноконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флуквінказол, флутриафол, гексаконазол, іпконазол, метконазол, пропіконазол, протіконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадименол, триадимефон, тритіконазол, ціазофамід, імазаліл, прохлораз, трифлумізол, беноміл, карбендазим, тіабендазол, етабоксам і гімексазол.

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає стробілурини: азоксистробін, димоксистробін, енестробін, флуоксастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін, метил-(2-хлор-5-[1-(3-метилбензилоксііміно)етил]бензил)карбамат, метил-(2-

хлор-5-[1-(6-метилпіридин-2-ілметоксиіміно)етил]бензил)карбамат і метил 2-(орто-((2,5-диметилфенілоксиметил)ен)феніл)-3-метоксиакрилат;

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає карбоксаміди: боскалід, карбоксин, беналаксил, фенгексамід, флутоланіл, фураметпір, металаксил, мефеноксам (металаксил-М), офураце, оксидиксил, пентіопірад, тифлузамід, тіадиніл, диметоморф, флуопіколід (пікобензамід), диклоцимет, N-(4'-бромбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(4'-трифторметилбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(4'-хлор-3'-фторбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(3',4'-дихлор-4-фторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метилпіразол-4-карбоксамід, N-(3',4'-дихлор-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метилпіразол-4-карбоксамід; 3,4-дихлор-N-(2-ціанофеніл)ізотіазол-5-карбоксамід; N-(2',4'-дифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',4'-дихлорбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',4'-дифторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',4'-дихлорбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',5'-дифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',5'-дихлорбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',5'-дифторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',5'-дихлорбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',5'-дифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',5'-дихлорбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',5'-дифторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',5'-дихлорбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3'-фторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3'-хлорбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3'-фторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3'-хлорбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2'-фторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2'-хлорбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2'-фторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2'-хлорбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2'-фтор-4'-хлор-5'-метилбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',4',5'-трифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',4',5'-трифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(2',4',5'-трифторбіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(3',4',5'-трифторбіфеніл-2-іл)-3-хлорфторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропокси)феніл]-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропокси)феніл]-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(2-хлор-1,1,2-трифторетокси)феніл]-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(2-хлор-1,1,2-трифторетокси)феніл]-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(4'-(трифторметилтіо)біфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; N-(4'-(трифторметилтіо)біфеніл-2-іл)-1-метил-3-трифторметил-1Н-піразол-4-карбоксамід; і [2-(1,2-диметилпропіл)феніл]амід 5-фтор-1,3-диметил-1Н-піразол-4-карбонової кислоти.

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає гетероциклічні сполуки: піриметалін, фенпиклоніл, флудіоксоніл, алдиморф, додеморф, фенпропіморф, тридеморф, іпродіон, процимідон, фамоксадон, фенамідон, октилінон, пробеназол, дикломезин, піроквілон, проквіназид, трициклазол, каптафол, каптан, дазомет, феноксаніл, квіноксифен, 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин, 6-(3,4-дихлорфеніл)-5-метил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 6-(4-трет-бутилфеніл)-5-метил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 5-метил-6-(3,5,5-триметилгексил)-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 5-метил-6-октил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 6-метил-5-октил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 6-етил-5-октил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 5-етил-6-октил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 5-етил-6-(3,5,5-триметилгексил)-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 6-октил-5-пропіл-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 5-метоксиметил-6-октил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін, 6-октил-5-трифторметил-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін і 5-трифторметил-6-(3,5,5-триметилгексил)-[1,2,4]тріазол[1,5-а]піримідин-7-іламін.

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполуку I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає карбамати: манкоцеб, манеб, метам, метирам, фербам, пропінеб, тирам, зинеб, зирам; діетофенкарб, іпровалікарб, пропамокарб і метил-3-(4-

хлорфеніл)-3-(2-ізопропоксикарбоніламіно-3-метилбутириламіно)пропаноат.

Особливо кращими є бінарні суміші, які містять модифікацію I як сполука I і фунгіцидну сполуку IIA, вибрану зі списку, який включає: гуазатин; стрептоміцин, валідаміцин А; бінапакрил, динокап, динобутон; дитіанон, ізопротіолан; солі фентину, такі, як фентінацетат; едифенфос, іпробенфос, фозетил, піразофос, хлороталоніл, диклофлуанід, флусульфамід, фталід, квінтозен, тіофанат-метил, толілфлуанід; ацетат міді, гідроокис міді, оксихлорид міді, основний сульфат міді, сірку, цифлуфенамід, цимоксаніл, диметиримол, етиримол, фуралаксил, метрафенон і спіроксамін.

Активні сполуки IIA, згадані вище, їх одержання і їх дія на шкідливі гриби, загалом відомі (див.: <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); вони є комерційно доступними. Сполуки, названі відповідно до IUPAC, їх одержання і їх фунгіцидна дія також відомі з EP-A 12 01 648; EP-A 226 917; WO 98/46608; WO 99/24413; WO 2004/049804; WO 2003/066609; WO 2003/053145; WO 2003/14103; EP-A 10 35 122; EP-A 10 28 125; EP-A 71 792; EP-A 141 317; WO 2003/009687; WO 05/087771; WO 2005/087772; WO 2005/087773; WO 2006/087325; WO 2006/087325; WO 2006/092428; WO 2006/092428; WO 2006/087343; WO 2001/42223; WO 2005/34628; WO 2005/123689; WO 2005/123690; WO 2006/120219; PCT/EP2006/064991; WO 2007/017450 і патентної заявки EP 06123463,9

Відносно їх застосування наступні трикомпонентні та чотирикомпонентні суміші модифікації I як сполука I є особливо кращими:

Таблиця 1

Суміші, де сполука IIA являє собою трифлористробін, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 2

Суміші, де сполука IIA являє собою азоксистробін, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 3

Суміші, де сполука IIA являє собою піраклостробін, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 4

Суміші, де сполука IIA являє собою боскалід, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 5

Суміші, де сполука IIA являє собою металаксил, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 6

Суміші, де сполука IIA являє собою металаксил-М, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 7

Суміші, де сполука IIA являє собою ципроконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 8

Суміші, де сполука IIA являє собою епоксиконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 9

Суміші, де сполука IIA являє собою фенбуконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 10

Суміші, де сполука IIA являє собою флуквіконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 11

Суміші, де сполука IIA являє собою флутриафол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 12

Суміші, де сполука IIA являє собою іпконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 13

Суміші, де сполука IIA являє собою метконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 14

Суміші, де сполука IIA являє собою пропіконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному

випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 15

Суміші, де сполука IIA являє собою протіконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

5 Таблиця 16

Суміші, де сполука IIA являє собою тебуконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 17

10 Суміші, де сполука IIA являє собою триадименол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 18

Суміші, де сполука IIA являє собою тритіконазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 19

15 Суміші, де сполука IIA являє собою імазаліл, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 20

Суміші, де сполука IIA являє собою прохлораз, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

20 Таблиця 21

Суміші, де сполука IIA являє собою карбендазим, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 22

25 Суміші, де сполука IIA являє собою тіабендазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 23

Суміші, де сполука IIA являє собою етабоксам, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 24

30 Суміші, де сполука IIA являє собою гімексазол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 25

Суміші, де сполука IIA являє собою піриметаніл, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

35 Таблиця 26

Суміші, де сполука IIA являє собою флудіоксоніл, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 27

40 Суміші, де сполука IIA являє собою алдиморф, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 28

Суміші, де сполука IIA являє собою додеморф, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 29

45 Суміші, де сполука IIA являє собою фенпропіморф, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 30

Суміші, де сполука IIA являє собою іпродіон, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

50 Таблиця 31

Суміші, де сполука IIA являє собою каптан, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 32

55 Суміші, де сполука IIA являє собою феноксаніл, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 33

Суміші, де сполука IIA являє собою пробеназол, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 34

60 Суміші, де сполука IIA являє собою манкоцеб, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному

випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 35

Суміші, де сполука IIA являє собою метирам, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

5 Таблиця 36

Суміші, де сполука IIA являє собою тирам, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 37

10 Суміші, де сполука IIA являє собою зирам, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 38

Суміші, де сполука IIA являє собою гуазатин, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 39

15 Суміші, де сполука IIA являє собою тіофанат-метил, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця 40

Суміші, де сполука IIA являє собою хлороталоніл, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

20 Таблиця 41

Суміші, де сполука IIA являє собою метрафенон, а комбінація сполук IIB1 і IIB2 у кожному випадку відповідає рядку Таблиці Q.

Таблиця Q

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
М-1	азоксистробін	-
М-2	азоксистробін	боскалід
М-3	азоксистробін	металаксил
М-4	азоксистробін	ципроконазол
М-5	азоксистробін	епоксиконазол
М-6	азоксистробін	фенбуконазол
М-7	азоксистробін	флуквіконазол
М-8	азоксистробін	флутриафол
М-9	азоксистробін	іпконазол
М-10	азоксистробін	метконазол
М-11	азоксистробін	пропіконазол
М-12	азоксистробін	протіюконазол
М-13	азоксистробін	тебуконазол
М-14	азоксистробін	триадименол
М-15	азоксистробін	третіконазол
М-16	азоксистробін	імазаліл
М-17	азоксистробін	прохлорац
М-18	азоксистробін	карбендазим
М-19	азоксистробін	тіабендазол
М-20	азоксистробін	етабоксам
М-21	азоксистробін	гімексазол
М-22	азоксистробін	піриметаніл
М-23	азоксистробін	флудіоксоніл
М-24	азоксистробін	алдиморф
М-25	азоксистробін	додеморф
М-26	азоксистробін	фенпропіморф
М-27	азоксистробін	іпродіон
М-28	азоксистробін	каптан
М-29	азоксистробін	феноксаніл
М-30	азоксистробін	пробеназол
М-31	азоксистробін	манкозєб
М-32	азоксистробін	метирам

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
М-33	азоксистробін	тирам
М-34	азоксистробін	зира́м
М-35	азоксистробін	гуазатин
М-36	азоксистробін	тіофанат-метил
М-37	азоксистробін	хлороталоніл
М-38	азоксистробін	метрафенон
М-39	трифлуксистробін	-
М-40	трифлуксистробін	боскалід
М-41	трифлуксистробін	металаксил
М-42	трифлуксистробін	ципроконазол
М-43	трифлуксистробін	епоксиконазол
М-44	трифлуксистробін	фенбуконазол
М-45	трифлуксистробін	флуквінканазол
М-46	трифлуксистробін	флутриафол
М-47	трифлуксистробін	іпконазол
М-48	трифлуксистробін	метконазол
М-49	трифлуксистробін	пропіконазол
М-50	трифлуксистробін	протіоконазол
М-51	трифлуксистробін	тебуконазол
М-52	трифлуксистробін	триадименол
М-53	трифлуксистробін	трітіконазол
М-54	трифлуксистробін	імазаліл
М-55	трифлуксистробін	прохлорац
М-56	трифлуксистробін	карбендазим
М-57	трифлуксистробін	тіабендазол
М-58	трифлуксистробін	етабоксам
М-59	трифлуксистробін	гімексазол
М-60	трифлуксистробін	піриметаніл
М-61	трифлуксистробін	флудіоксоніл
М-62	трифлуксистробін	алдиморф
М-63	трифлуксистробін	додеморф
М-64	трифлуксистробін	фенпропіморф
М-65	трифлуксистробін	іпродіон
М-66	трифлуксистробін	каптан
М-67	трифлуксистробін	феноксаніл
М-68	трифлуксистробін	пробеназол
М-69	трифлуксистробін	манкозеб
М-70	трифлуксистробін	мети́рам
М-71	трифлуксистробін	тирам
М-72	трифлуксистробін	зира́м
М-73	трифлуксистробін	гуазатин
М-74	трифлуксистробін	тіофанат-метил
М-75	трифлуксистробін	хлороталоніл
М-76	трифлуксистробін	метрафенон
М-77	орисастробін	-
М-78	орисастробін	боскалід
М-79	орисастробін	металаксил
М-80	орисастробін	ципроконазол
М-81	орисастробін	епоксиконазол
М-82	орисастробін	фенбуконазол
М-83	орисастробін	флуквінканазол
М-84	орисастробін	флутриафол
М-85	орисастробін	іпконазол
М-86	орисастробін	метконазол
М-87	орисастробін	пропіконазол

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-88	орисастробін	протіоконазол
M-89	орисастробін	тебуконазол
M-90	орисастробін	триадименол
M-91	орисастробін	трیتیконазол
M-92	орисастробін	імазаліл
M-93	орисастробін	прохлорац
M-94	орисастробін	карбендазим
M-95	орисастробін	тіабендазол
M-96	орисастробін	етабоксам
M-97	орисастробін	гімексазол
M-98	орисастробін	піриметаніл
M-99	орисастробін	флудіоксоніл
M-100	орисастробін	алдиморф
M-101	орисастробін	додеморф
M-102	орисастробін	фенпропіморф
M-103	орисастробін	іпродіон
M-104	орисастробін	каптан
M-105	орисастробін	феноксаніл
M-106	орисастробін	пробеназол
M-107	орисастробін	манкозєб
M-108	орисастробін	метирам
M-109	орисастробін	тирам
M-110	орисастробін	зира́м
M-111	орисастробін	гуазатин
M-112	орисастробін	тіофанат-метил
M-113	орисастробін	хлороталоніл
M-114	орисастробін	метрафенон
M-115	піраклостробін	-
M-116	піраклостробін	боскалід
M-117	піраклостробін	металаксил
M-118	піраклостробін	ципроконазол
M-119	піраклостробін	єпоксиконазол
M-120	піраклостробін	фенбуконазол
M-121	піраклостробін	флуквінканазол
M-122	піраклостробін	флутриафол
M-123	піраклостробін	іпконазол
M-124	піраклостробін	метконазол
M-125	піраклостробін	пропіконазол
M-126	піраклостробін	протіоконазол
M-127	піраклостробін	тебуконазол
M-128	піраклостробін	триадименол
M-129	піраклостробін	трیتیконазол
M-130	піраклостробін	імазаліл
M-131	піраклостробін	прохлорац
M-132	піраклостробін	карбендазим
M-133	піраклостробін	тіабендазол
M-134	піраклостробін	етабоксам
M-135	піраклостробін	гімексазол
M-136	піраклостробін	піриметаніл
M-137	піраклостробін	флудіоксоніл
M-138	піраклостробін	алдиморф
M-139	піраклостробін	додеморф
M-140	піраклостробін	фенпропіморф
M-141	піраклостробін	іпродіон
M-142	піраклостробін	каптан

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-143	піраклостробін	феноксаніл
M-144	піраклостробін	пробеназол
M-145	піраклостробін	манкозеб
M-146	піраклостробін	метирам
M-147	піраклостробін	тирам
M-148	піраклостробін	зирам
M-149	піраклостробін	гуазатин
M-150	піраклостробін	тіофанат-метил
M-151	піраклостробін	хлороталоніл
M-152	піраклостробін	метрафенон
M-153	боскалід	-
M-154	боскалід	металаксил
M-155	боскалід	ципроконазол
M-156	боскалід	епоксиконазол
M-157	боскалід	фенбуконазол
M-158	боскалід	флуквінканазол
M-159	боскалід	флутриафол
M-160	боскалід	іпконазол
M-161	боскалід	метконазол
M-162	боскалід	пропіконазол
M-163	боскалід	протіоконазол
M-164	боскалід	тебуконазол
M-165	боскалід	триадименол
M-166	боскалід	третіконазол
M-167	боскалід	імазаліл
M-168	боскалід	прохлорац
M-169	боскалід	карбендазим
M-170	боскалід	тіабендазол
M-171	боскалід	етабоксам
M-172	боскалід	гімексазол
M-173	боскалід	піриметаніл
M-174	боскалід	флудіоксоніл
M-175	боскалід	алдиморф
M-176	боскалід	додеморф
M-177	боскалід	фенпропіморф
M-178	боскалід	іпродіон
M-179	боскалід	каптан
M-180	боскалід	феноксаніл
M-181	боскалід	пробеназол
M-182	боскалід	манкозеб
M-183	боскалід	метирам
M-184	боскалід	тирам
M-185	боскалід	зирам
M-186	боскалід	гуазатин
M-187	боскалід	тіофанат-метил
M-188	боскалід	хлороталоніл
M-189	боскалід	метрафенон
M-190	металаксил	-
M-191	металаксил	ципроконазол
M-192	металаксил	епоксиконазол
M-193	металаксил	фенбуконазол
M-194	металаксил	флуквінканазол
M-195	металаксил	флутриафол
M-196	металаксил	іпконазол
M-197	металаксил	метконазол

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-198	металаксил	пропіконазол
M-199	металаксил	протіконазол
M-200	металаксил	тебуконазол
M-201	металаксил	триадименол
M-202	металаксил	трітіконазол
M-203	металаксил	імазаліл
M-204	металаксил	прохлорац
M-205	металаксил	карбендазим
M-206	металаксил	тіабендазол
M-207	металаксил	етабоксам
M-208	металаксил	гімексазол
M-209	металаксил	піриметаніл
M-210	металаксил	флудіоксоніл
M-211	металаксил	алдиморф
M-212	металаксил	додеморф
M-213	металаксил	фенпропіморф
M-214	металаксил	іпродіон
M-215	металаксил	каптан
M-216	металаксил	феноксаніл
M-217	металаксил	пробеназол
M-218	металаксил	манкозеб
M-219	металаксил	метирам
M-220	металаксил	тирам
M-221	металаксил	зирам
M-222	металаксил	гуазатин
M-223	металаксил	тіофанат-метил
M-224	металаксил	хлороталоніл
M-225	металаксил	метрафенон
M-226	ципроконазол	-
M-227	ципроконазол	епоксиконазол
M-228	ципроконазол	фенбуконазол
M-229	ципроконазол	флуквіконазол
M-230	ципроконазол	флутриафол
M-231	ципроконазол	іпконазол
M-232	ципроконазол	метконазол
M-233	ципроконазол	пропіконазол
M-234	ципроконазол	протіконазол
M-235	ципроконазол	тебуконазол
M-236	ципроконазол	триадименол
M-237	ципроконазол	трітіконазол
M-238	ципроконазол	імазаліл
M-239	ципроконазол	прохлорац
M-240	ципроконазол	карбендазим
M-241	ципроконазол	тіабендазол
M-242	ципроконазол	етабоксам
M-243	ципроконазол	гімексазол
M-244	ципроконазол	піриметаніл
M-245	ципроконазол	флудіоксоніл
M-246	ципроконазол	алдиморф
M-247	ципроконазол	додеморф
M-248	ципроконазол	фенпропіморф
M-249	ципроконазол	іпродіон
M-250	ципроконазол	каптан
M-251	ципроконазол	феноксаніл
M-252	ципроконазол	пробеназол

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-253	ципроконазол	манкозеб
M-254	ципроконазол	метирам
M-255	ципроконазол	тирам
M-256	ципроконазол	зираам
M-257	ципроконазол	гуазатин
M-258	ципроконазол	тіофанат-метил
M-259	ципроконазол	хлороталоніл
M-260	ципроконазол	метрафенон
M-261	епоксиконазол	-
M-262	епоксиконазол	фенбуконазол
M-263	епоксиконазол	флуквіконазол
M-264	епоксиконазол	флутриафол
M-265	епоксиконазол	іпконазол
M-266	епоксиконазол	метконазол
M-267	епоксиконазол	пропіконазол
M-268	епоксиконазол	протіоназол
M-269	епоксиконазол	тебуконазол
M-270	епоксиконазол	триадименол
M-271	епоксиконазол	третіконазол
M-272	епоксиконазол	імазаліл
M-273	епоксиконазол	прохлорац
M-274	епоксиконазол	карбендазим
M-275	епоксиконазол	тіабендазол
M-276	епоксиконазол	етабоксам
M-277	епоксиконазол	гімексазол
M-278	епоксиконазол	піриметаніл
M-279	епоксиконазол	флудіоксоніл
M-280	епоксиконазол	алдиморф
M-281	епоксиконазол	додеморф
M-282	епоксиконазол	фенпропіморф
M-283	епоксиконазол	іпродіон
M-284	епоксиконазол	каптан
M-285	епоксиконазол	феноксаніл
M-286	епоксиконазол	пробеназол
M-287	епоксиконазол	манкозеб
M-288	епоксиконазол	метирам
M-289	епоксиконазол	тирам
M-290	епоксиконазол	зираам
M-291	епоксиконазол	гуазатин
M-292	епоксиконазол	тіофанат-метил
M-293	епоксиконазол	хлороталоніл
M-294	епоксиконазол	метрафенон
M-295	фенбуконазол	-
M-296	фенбуконазол	флуквіконазол
M-297	фенбуконазол	флутриафол
M-298	фенбуконазол	іпконазол
M-299	фенбуконазол	метконазол
M-300	фенбуконазол	пропіконазол
M-301	фенбуконазол	протіоназол
M-302	фенбуконазол	тебуконазол
M-303	фенбуконазол	триадименол
M-304	фенбуконазол	третіконазол
M-305	фенбуконазол	імазаліл
M-306	фенбуконазол	прохлорац
M-307	фенбуконазол	карбендазим

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-308	фенбуконазол	тіабендазол
M-309	фенбуконазол	етабоксам
M-310	фенбуконазол	гімексазол
M-311	фенбуконазол	піриметаніл
M-312	фенбуконазол	флудіоксоніл
M-313	фенбуконазол	алдиморф
M-314	фенбуконазол	додеморф
M-315	фенбуконазол	фенпропіморф
M-316	фенбуконазол	іпродіон
M-317	фенбуконазол	каптан
M-318	фенбуконазол	феноксаніл
M-319	фенбуконазол	пробеназол
M-320	фенбуконазол	манкозеб
M-321	фенбуконазол	метирам
M-322	фенбуконазол	тирам
M-323	фенбуконазол	зираам
M-324	фенбуконазол	гуазатин
M-325	фенбуконазол	тіофанат-метил
M-326	фенбуконазол	хлороталоніл
M-327	фенбуконазол	метрафенон
M-328	флуквінканазол	-
M-329	флуквінканазол	флутриафол
M-330	флуквінканазол	іпконазол
M-331	флуквінканазол	метконазол
M-332	флуквінканазол	пропіконазол
M-333	флуквінканазол	протіоконазол
M-334	флуквінканазол	тебуконазол
M-335	флуквінканазол	триадименол
M-336	флуквінканазол	третіконазол
M-337	флуквінканазол	імазалил
M-338	флуквінканазол	прохлорац
M-339	флуквінканазол	карбендазим
M-340	флуквінканазол	тіабендазол
M-341	флуквінканазол	етабоксам
M-342	флуквінканазол	гімексазол
M-343	флуквінканазол	піриметаніл
M-344	флуквінканазол	флудіоксоніл
M-345	флуквінканазол	алдиморф
M-346	флуквінканазол	додеморф
M-347	флуквінканазол	фенпропіморф
M-348	флуквінканазол	іпродіон
M-349	флуквінканазол	каптан
M-350	флуквінканазол	феноксаніл
M-351	флуквінканазол	пробеназол
M-352	флуквінканазол	манкозеб
M-353	флуквінканазол	метирам
M-354	флуквінканазол	тирам
M-355	флуквінканазол	зираам
M-356	флуквінканазол	гуазатин
M-357	флуквінканазол	тіофанат-метил
M-358	флуквінканазол	хлороталоніл
M-359	флуквінканазол	метрафенон
M-360	флутриафол	-
M-361	флутриафол	іпконазол
M-362	флутриафол	метконазол

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
М-363	флутриафол	пропіконазол
М-364	флутриафол	протіконазол
М-365	флутриафол	тебуконазол
М-366	флутриафол	триадименол
М-367	флутриафол	трітіконазол
М-368	флутриафол	імазаліл
М-369	флутриафол	прохлорац
М-370	флутриафол	карбендазим
М-371	флутриафол	тіабендазол
М-372	флутриафол	етабоксам
М-373	флутриафол	гімексазол
М-374	флутриафол	піриметаніл
М-375	флутриафол	флудіоксоніл
М-376	флутриафол	алдиморф
М-377	флутриафол	додеморф
М-378	флутриафол	фенпропіморф
М-379	флутриафол	іпродіон
М-380	флутриафол	каптан
М-381	флутриафол	феноксаніл
М-382	флутриафол	пробеназол
М-383	флутриафол	манкозеб
М-384	флутриафол	метирам
М-385	флутриафол	тирам
М-386	флутриафол	зирам
М-387	флутриафол	гуазатин
М-388	флутриафол	тіофанат-метил
М-389	флутриафол	хлороталоніл
М-390	флутриафол	метрафенон
М-391	іпконазол	-
М-392	іпконазол	метконазол
М-393	іпконазол	пропіконазол
М-394	іпконазол	протіконазол
М-395	іпконазол	тебуконазол
М-396	іпконазол	триадименол
М-397	іпконазол	трітіконазол
М-398	іпконазол	імазаліл
М-399	іпконазол	прохлорац
М-400	іпконазол	карбендазим
М-401	іпконазол	тіабендазол
М-402	іпконазол	етабоксам
М-403	іпконазол	гімексазол
М-404	іпконазол	піриметаніл
М-405	іпконазол	флудіоксоніл
М-406	іпконазол	алдиморф
М-407	іпконазол	додеморф
М-408	іпконазол	фенпропіморф
М-409	іпконазол	іпродіон
М-410	іпконазол	каптан
М-411	іпконазол	феноксаніл
М-412	іпконазол	пробеназол
М-413	іпконазол	манкозеб
М-414	іпконазол	метирам
М-415	іпконазол	тирам
М-416	іпконазол	зирам
М-417	іпконазол	гуазатин

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
M-418	іпконазол	тіофанат-метил
M-419	іпконазол	хлороталоніл
M-420	іпконазол	метрафенон
M-421	метконазол	-
M-422	метконазол	пропіконазол
M-423	метконазол	протіконазол
M-424	метконазол	тебуконазол
M-425	метконазол	триадименол
M-426	метконазол	трیتیконазол
M-427	метконазол	імазаліл
M-428	метконазол	прохлорац
M-429	метконазол	карбендазим
M-430	метконазол	тіабендазол
M-431	метконазол	етабоксам
M-432	метконазол	гімексазол
M-433	метконазол	піриметаніл
M-434	метконазол	флудіоксоніл
M-435	метконазол	алдиморф
M-436	метконазол	додеморф
M-437	метконазол	фенпропіморф
M-438	метконазол	іпродіон
M-439	метконазол	каптан
M-440	метконазол	феноксаніл
M-441	метконазол	пробеназол
M-442	метконазол	манкозеб
M-443	метконазол	метирам
M-444	метконазол	тирам
M-445	метконазол	зирам
M-446	метконазол	гуазатин
M-447	метконазол	тіофанат-метил
M-448	метконазол	хлороталоніл
M-449	метконазол	метрафенон
M-450	пропіконазол	-
M-451	пропіконазол	протіконазол
M-452	пропіконазол	тебуконазол
M-453	пропіконазол	триадименол
M-454	пропіконазол	трیتیконазол
M-455	пропіконазол	імазаліл
M-456	пропіконазол	прохлорац
M-457	пропіконазол	карбендазим
M-458	пропіконазол	тіабендазол
M-459	пропіконазол	етабоксам
M-460	пропіконазол	гімексазол
M-461	пропіконазол	піриметаніл
M-462	пропіконазол	флудіоксоніл
M-463	пропіконазол	алдиморф
M-464	пропіконазол	додеморф
M-465	пропіконазол	фенпропіморф
M-466	пропіконазол	іпродіон
M-467	пропіконазол	каптан
M-468	пропіконазол	феноксаніл
M-469	пропіконазол	пробеназол
M-470	пропіконазол	манкозеб
M-471	пропіконазол	метирам
M-472	пропіконазол	тирам

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-473	пропіконазол	зирам
M-474	пропіконазол	гуазатин
M-475	пропіконазол	тіофанат-метил
M-476	пропіконазол	хлороталоніл
M-477	пропіконазол	метрафенон
M-478	протіконазол	-
M-479	протіконазол	тебуконазол
M-480	протіконазол	триадименол
M-481	протіконазол	трітіконазол
M-482	протіконазол	імазаліл
M-483	протіконазол	прохлорац
M-484	протіконазол	карбендазим
M-485	протіконазол	тіабендазол
M-486	протіконазол	етабоксам
M-487	протіконазол	гімексазол
M-488	протіконазол	піриметаніл
M-489	протіконазол	флудіоксоніл
M-490	протіконазол	алдиморф
M-491	протіконазол	додеморф
M-492	протіконазол	фенпропіморф
M-493	протіконазол	іпродіон
M-494	протіконазол	каптан
M-495	протіконазол	феноксаніл
M-496	протіконазол	пробеназол
M-497	протіконазол	манкозеб
M-498	протіконазол	метирам
M-499	протіконазол	тирам
M-500	протіконазол	зирам
M-501	протіконазол	гуазатин
M-502	протіконазол	тіофанат-метил
M-503	протіконазол	хлороталоніл
M-504	протіконазол	метрафенон
M-505	тебуконазол	-
M-506	тебуконазол	триадименол
M-507	тебуконазол	трітіконазол
M-508	тебуконазол	імазаліл
M-509	тебуконазол	прохлорац
M-510	тебуконазол	карбендазим
M-511	тебуконазол	тіабендазол
M-512	тебуконазол	етабоксам
M-513	тебуконазол	гімексазол
M-514	тебуконазол	піриметаніл
M-515	тебуконазол	флудіоксоніл
M-516	тебуконазол	алдиморф
M-517	тебуконазол	додеморф
M-518	тебуконазол	фенпропіморф
M-519	тебуконазол	іпродіон
M-520	тебуконазол	каптан
M-521	тебуконазол	феноксаніл
M-522	тебуконазол	пробеназол
M-523	тебуконазол	манкозеб
M-524	тебуконазол	метирам
M-525	тебуконазол	тирам
M-526	тебуконазол	зирам
M-527	тебуконазол	гуазатин

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
M-528	тебуконазол	тіофанат-метил
M-529	тебуконазол	хлороталоніл
M-530	тебуконазол	метрафенон
M-531	триадименол	-
M-532	триадименол	тритіконазол
M-533	триадименол	імазаліл
M-534	триадименол	прохлорац
M-535	триадименол	карбендазим
M-536	триадименол	тіабендазол
M-537	триадименол	етабоксам
M-538	триадименол	гімексазол
M-539	триадименол	піриметаніл
M-540	триадименол	флудіоксоніл
M-541	триадименол	алдиморф
M-542	триадименол	додеморф
M-543	триадименол	фенпропіморф
M-544	триадименол	іпродіон
M-545	триадименол	каптан
M-546	триадименол	феноксаніл
M-547	триадименол	пробеназол
M-548	триадименол	манкозеб
M-549	триадименол	метирам
M-550	триадименол	тирам
M-551	триадименол	зирам
M-552	триадименол	гуазатин
M-553	триадименол	тіофанат-метил
M-554	триадименол	хлороталоніл
M-555	триадименол	метрафенон
M-556	тритіконазол	-
M-557	тритіконазол	імазаліл
M-558	тритіконазол	прохлорац
M-559	тритіконазол	карбендазим
M-560	тритіконазол	тіабендазол
M-561	тритіконазол	етабоксам
M-562	тритіконазол	гімексазол
M-563	тритіконазол	піриметаніл
M-564	тритіконазол	флудіоксоніл
M-565	тритіконазол	алдиморф
M-566	тритіконазол	додеморф
M-567	тритіконазол	фенпропіморф
M-568	тритіконазол	іпродіон
M-569	тритіконазол	каптан
M-570	тритіконазол	феноксаніл
M-571	тритіконазол	пробеназол
M-572	тритіконазол	манкозеб
M-573	тритіконазол	метирам
M-574	тритіконазол	тирам
M-575	тритіконазол	зирам
M-576	тритіконазол	гуазатин
M-577	тритіконазол	тіофанат-метил
M-578	тритіконазол	хлороталоніл
M-579	тритіконазол	метрафенон
M-580	імазаліл	-
M-581	імазаліл	прохлорац
M-582	імазаліл	карбендазим

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
M-583	імазаліл	тіабендазол
M-584	імазаліл	етабоксам
M-585	імазаліл	гімексазол
M-586	імазаліл	піриметаніл
M-587	імазаліл	флудіоксоніл
M-588	імазаліл	алдиморф
M-589	імазаліл	додеморф
M-590	імазаліл	фенпропіморф
M-591	імазаліл	іпродіон
M-592	імазаліл	каптан
M-593	імазаліл	феноксаніл
M-594	імазаліл	пробеназол
M-595	імазаліл	манкозеб
M-596	імазаліл	метирам
M-597	імазаліл	тирам
M-598	імазаліл	зира́м
M-599	імазаліл	гуазатин
M-600	імазаліл	тіофанат-метил
M-601	імазаліл	хлороталоніл
M-602	імазаліл	метрафенон
M-603	прохлорац	-
M-604	прохлорац	карбендазим
M-605	прохлорац	тіабендазол
M-606	прохлорац	етабоксам
M-607	прохлорац	гімексазол
M-608	прохлорац	піриметаніл
M-609	прохлорац	флудіоксоніл
M-610	прохлорац	алдиморф
M-611	прохлорац	додеморф
M-612	прохлорац	фенпропіморф
M-613	прохлорац	іпродіон
M-614	прохлорац	каптан
M-615	прохлорац	феноксаніл
M-616	прохлорац	пробеназол
M-617	прохлорац	манкозеб
M-618	прохлорац	метирам
M-619	прохлорац	тирам
M-620	прохлорац	зира́м
M-621	прохлорац	гуазатин
M-622	прохлорац	тіофанат-метил
M-623	прохлорац	хлороталоніл
M-624	прохлорац	метрафенон
M-625	карбендазим	-
M-626	карбендазим	тіабендазол
M-627	карбендазим	етабоксам
M-628	карбендазим	гімексазол
M-629	карбендазим	піриметаніл
M-630	карбендазим	флудіоксоніл
M-631	карбендазим	алдиморф
M-632	карбендазим	додеморф
M-633	карбендазим	фенпропіморф
M-634	карбендазим	іпродіон
M-635	карбендазим	каптан
M-636	карбендазим	феноксаніл
M-637	карбендазим	пробеназол

Суміш №	Сполука ІІВ1	Сполука ІІВ2
М-638	карбендазим	манкозеб
М-639	карбендазим	метирам
М-640	карбендазим	тирам
М-641	карбендазим	зира́м
М-642	карбендазим	гуазатин
М-643	карбендазим	тіофанат-метил
М-644	карбендазим	хлороталоніл
М-645	карбендазим	метрафенон
М-646	тіабендазол	-
М-647	тіабендазол	етабоксам
М-648	тіабендазол	гімексазол
М-649	тіабендазол	піриметаніл
М-650	тіабендазол	флудіоксоніл
М-651	тіабендазол	алдиморф
М-652	тіабендазол	додеморф
М-653	тіабендазол	фенпропіморф
М-654	тіабендазол	іпродіон
М-655	тіабендазол	каптан
М-656	тіабендазол	феноксаніл
М-657	тіабендазол	пробеназол
М-658	тіабендазол	манкозеб
М-659	тіабендазол	метирам
М-660	тіабендазол	тира́м
М-661	тіабендазол	зира́м
М-662	тіабендазол	гуазатин
М-663	тіабендазол	тіофанат-метил
М-664	тіабендазол	хлороталоніл
М-665	тіабендазол	метрафенон
М-666	етабоксам	-
М-667	етабоксам	гімексазол
М-668	етабоксам	піриметаніл
М-669	етабоксам	флудіоксоніл
М-670	етабоксам	алдиморф
М-671	етабоксам	додеморф
М-672	етабоксам	фенпропіморф
М-673	етабоксам	іпродіон
М-674	етабоксам	каптан
М-675	етабоксам	феноксаніл
М-676	етабоксам	пробеназол
М-677	етабоксам	манкозеб
М-678	етабоксам	метирам
М-679	етабоксам	тира́м
М-680	етабоксам	зира́м
М-681	етабоксам	гуазатин
М-682	етабоксам	тіофанат-метил
М-683	етабоксам	хлороталоніл
М-684	етабоксам	метрафенон
М-685	гімексазол	-
М-686	гімексазол	піриметаніл
М-687	гімексазол	флудіоксоніл
М-688	гімексазол	алдиморф
М-689	гімексазол	додеморф
М-690	гімексазол	фенпропіморф
М-691	гімексазол	іпродіон
М-692	гімексазол	каптан

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
M-693	гімексазол	феноксаніл
M-694	гімексазол	пробеназол
M-695	гімексазол	манкозеб
M-696	гімексазол	метирам
M-697	гімексазол	тирам
M-698	гімексазол	зирам
M-699	гімексазол	гуазатин
M-700	гімексазол	тіофанат-метил
M-701	гімексазол	хлороталоніл
M-702	гімексазол	метрафенон
M-703	піриметаніл	-
M-704	піриметаніл	флудіоксоніл
M-705	піриметаніл	алдиморф
M-706	піриметаніл	додеморф
M-707	піриметаніл	фенпропіморф
M-708	піриметаніл	іпродіон
M-709	піриметаніл	каптан
M-710	піриметаніл	феноксаніл
M-711	піриметаніл	пробеназол
M-712	піриметаніл	манкозеб
M-713	піриметаніл	метирам
M-714	піриметаніл	тирам
M-715	піриметаніл	зирам
M-716	піриметаніл	гуазатин
M-717	піриметаніл	тіофанат-метил
M-718	піриметаніл	хлороталоніл
M-719	піриметаніл	метрафенон
M-720	флудіоксоніл	-
M-721	флудіоксоніл	алдиморф
M-722	флудіоксоніл	додеморф
M-723	флудіоксоніл	фенпропіморф
M-724	флудіоксоніл	іпродіон
M-725	флудіоксоніл	каптан
M-726	флудіоксоніл	феноксаніл
M-727	флудіоксоніл	пробеназол
M-728	флудіоксоніл	манкозеб
M-729	флудіоксоніл	метирам
M-730	флудіоксоніл	тирам
M-731	флудіоксоніл	зирам
M-732	флудіоксоніл	гуазатин
M-733	флудіоксоніл	тіофанат-метил
M-734	флудіоксоніл	хлороталоніл
M-735	флудіоксоніл	метрафенон
M-736	алдиморф	-
M-737	алдиморф	додеморф
M-738	алдиморф	фенпропіморф
M-739	алдиморф	іпродіон
M-740	алдиморф	каптан
M-741	алдиморф	феноксаніл
M-742	алдиморф	пробеназол
M-743	алдиморф	манкозеб
M-744	алдиморф	метирам
M-745	алдиморф	тирам
M-746	алдиморф	зирам
M-747	алдиморф	гуазатин

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
M-748	алдиморф	тіофанат-метил
M-749	алдиморф	хлороталоніл
M-750	алдиморф	метрафенон
M-751	додеморф	-
M-752	додеморф	фенпропіморф
M-753	додеморф	іпродіон
M-754	додеморф	каптан
M-755	додеморф	феноксаніл
M-756	додеморф	пробеназол
M-757	додеморф	манкозеб
M-758	додеморф	метирам
M-759	додеморф	тирам
M-760	додеморф	зирам
M-761	додеморф	гуазатин
M-762	додеморф	тіофанат-метил
M-763	додеморф	хлороталоніл
M-764	додеморф	метрафенон
M-765	фенпропіморф	-
M-766	фенпропіморф	іпродіон
M-767	фенпропіморф	каптан
M-768	фенпропіморф	феноксаніл
M-769	фенпропіморф	пробеназол
M-770	фенпропіморф	манкозеб
M-771	фенпропіморф	метирам
M-772	фенпропіморф	тирам
M-773	фенпропіморф	зирам
M-774	фенпропіморф	гуазатин
M-775	фенпропіморф	тіофанат-метил
M-776	фенпропіморф	хлороталоніл
M-777	фенпропіморф	метрафенон
M-778	іпродіон	-
M-779	іпродіон	каптан
M-780	іпродіон	феноксаніл
M-781	іпродіон	пробеназол
M-782	іпродіон	манкозеб
M-783	іпродіон	метирам
M-784	іпродіон	тирам
M-785	іпродіон	зирам
M-786	іпродіон	гуазатин
M-787	іпродіон	тіофанат-метил
M-788	іпродіон	хлороталоніл
M-789	іпродіон	метрафенон
M-790	каптан	-
M-791	каптан	феноксаніл
M-792	каптан	пробеназол
M-793	каптан	манкозеб
M-794	каптан	метирам
M-795	каптан	тирам
M-796	каптан	зирам
M-797	каптан	гуазатин
M-798	каптан	тіофанат-метил
M-799	каптан	хлороталоніл
M-800	каптан	метрафенон
M-801	феноксаніл	-
M-802	феноксаніл	пробеназол

Суміш №	Сполука IIB1	Сполука IIB2
M-803	феноксаніл	манкозеб
M-804	феноксаніл	метирам
M-805	феноксаніл	тирам
M-806	феноксаніл	зира́м
M-807	феноксаніл	гуазатин
M-808	феноксаніл	тіофанат-метил
M-809	феноксаніл	хлороталоніл
M-810	феноксаніл	метрафенон
M-811	пробеназол	-
M-812	пробеназол	манкозеб
M-813	пробеназол	метирам
M-814	пробеназол	тирам
M-815	пробеназол	зира́м
M-816	пробеназол	гуазатин
M-817	пробеназол	тіофанат-метил
M-818	пробеназол	хлороталоніл
M-819	пробеназол	метрафенон
M-820	манкозеб	-
M-821	манкозеб	метирам
M-822	манкозеб	тирам
M-823	манкозеб	зира́м
M-824	манкозеб	гуазатин
M-825	манкозеб	тіофанат-метил
M-826	манкозеб	хлороталоніл
M-827	манкозеб	метрафенон
M-828	метирам	-
M-829	метирам	тирам
M-830	метирам	зира́м
M-831	метирам	гуазатин
M-832	метирам	тіофанат-метил
M-833	метирам	хлороталоніл
M-834	метирам	метрафенон
M-835	тирам	-
M-836	тирам	зира́м
M-837	тирам	гуазатин
M-838	тирам	тіофанат-метил
M-839	тирам	хлороталоніл
M-840	тирам	метрафенон
M-841	зира́м	-
M-842	зира́м	гуазатин
M-843	зира́м	тіофанат-метил
M-844	зира́м	хлороталоніл
M-845	зира́м	метрафенон
M-846	гуазатин	-
M-847	гуазатин	тіофанат-метил
M-848	гуазатин	хлороталоніл
M-849	гуазатин	метрафенон
M-850	тіофанат-метил	-
M-851	тіофанат-метил	хлороталоніл
M-852	тіофанат-метил	метрафенон
M-853	хлороталоніл	-
M-854	хлороталоніл	метрафенон
M-855	метрафенон	-

Кристалічна модифікація I і одна або декілька сполук груп A.1-A.15 звичайно

використовуються в масовому співвідношенні від 500:1 до 1:100, краще від 20:1 до 1:50, зокрема, від 5:1 до 1:20.

Вищезгадані кращі співвідношення компонентів суміші також мають відношення до комбінацій модифікації I з фунгіцидними сполуками IIA. Сполуки IIB звичайно поєднують із модифікацією I у співвідношеннях від 100:1 до 1:100.

Залежно від бажаного ефекту норми застосування суміші відповідно до винаходу становлять від 5 г/га до 2000 г/га, краще від 50 до 1500 г/га, зокрема, від 50 до 750 г/га.

Кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть застосовуватися на будь-яких або на всіх стадіях розвитку, таких, як яйце, личинка, лялечка та доросла особина. Боротьбу зі шкідниками можна вести шляхом контакту цільового шкідника, його кормової бази, середовища знаходження, місця розмноження або їх локусу з пестицидно ефективною кількістю кристалічної модифікації I, суміші або композиції відповідно до винаходу.

"Локус" означає рослину, насіння, ґрунт, ділянку, матеріал або навколишнє середовище, у якому шкідник росте або може рости.

Загалом "пестицидно ефективна кількість" означає кількість кристалічної модифікації I, суміші та композиції відповідно до винаходу, яка є необхідною для досягнення видимого ефекту на ріст, включаючи ефекти некрозу, загибелі, затримки, запобігання або видалення, руйнування або знищення іншим способом появи та активності цільового організму. Пестицидно ефективну кількість можна варіювати для різних сумішей/композицій, використовуваних у винаході. Пестицидно ефективна кількість сумішей/композицій буде також варіюватися залежно від умов, таких, як бажаний пестицидний ефект і тривалість, погодні умови, цільові види, локус, спосіб застосування тощо.

Кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть також використовуватися для захисту рослин від нападу або зараження комахами, акаридами або нематодами, який включає приведення рослини, ґрунту або води, у якій вирощують рослину, у контакт із зазначеною модифікацією.

У контексті даного винаходу термін рослина стосується цільної рослини, частини рослини або матеріалу розмноження рослин, тобто насіння і саджанців.

Рослини, які можуть піддаватися обробці кристалічною модифікацією I, сумішами та композиціями відповідно до винаходу, включають всі генетично модифіковані рослини або трансгенні рослини, наприклад, культури, які толерантні до дії гербіцидів або фунгіцидів або інсектицидів внаслідок брідингу, включаючи методи генної інженерії, або рослини, які мають модифіковані властивості в порівнянні з наявними рослинами, які можна створювати, наприклад, за допомогою традиційних методів брідингу і/або утворення мутантів, або з допомогою рекомбінантних методик.

Деякі суміші й композиції відповідно до винаходу мають системну дію й можуть, таким чином, використовуватися для захисту паростків рослин від листових шкідників, а також для обробки насіння і коренів для захисту від ґрунтових шкідників. Термін обробка насіння включає всі прийнятні способи обробки насіння, відомі в даній галузі техніки, такі, як, але без обмеження, протравлювання насіння, покриття насіння оболонкою, опудрювання посівного матеріалу, намочування насіння, покриття насіння плівкою, покриття насіння при використанні багатощарового покриття, інкрустація насіння, просочування насіння і дражирування насіння.

Даний винахід також включає насіння, покрите оболонкою або яке містить кристалічну модифікацію I, або суміші або композиції відповідно до винаходу.

Термін насіння охоплює насіння й матеріал розмноження рослин всіх видів, включаючи, але, не обмежуючись ними, справжнє насіння, частини насіння, черешки, бічні паростки, бульбоцибулини, цибулини, плоди, бульби, зерно, обрізки, відрізані паростки й подібне й означає в кращому варіанті справжнє насіння.

Прийнятне насіння являє собою насіння зернових культур, коренеплідних культур, олійних культур, овочів, пряних рослин, декоративних рослин, наприклад, насіння твердого та іншого видів пшениці, ячменю, вівса, жита, кукурудзи (кормової кукурудзи й цукрової кукурудзи / солодкої та польової кукурудзи), сої, олійних культур, хрестоцвітних, бавовнику, соняшника, бананів, рису, олійного рапсу, олійної ріпи, цукрового буряка, кормового буряка, баклажанів, картоплі, трав'янистих рослин, газонної трави, дернової трави, кормових трав, помідорів, цибулі-порей, гарбуза/сквошу, капусти, кочанного салату, перцю, огірків, динь, видів Brassica, кавунів, бобів, гороху, часнику, цибулі, моркви, бульбових рослин, таких, як, картопля, цукрової тростини, тютюну, винограду, петунії, герань/пеларгонії, фіалки триколірної та бальзаміну.

Крім того, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть також використовуватися для обробки насіння і рослин, які є стійкими до дії гербіцидів або фунгіцидів, або інсектицидів або нематодцидів завдяки способам брідингу, мутаціям і/або

способам генетичної інженерії.

Наприклад, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть використовуватися в трансгенних культурах, які є стійкими до гербіцидів із групи, яка складається із сульфонілсечовин (EP-A 0257993, US 5,013,659), імідазолінонів (див., наприклад, 5 US 6222100, WO0182685, WO0026390, WO9741218, WO9802526, WO9802527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), гліфосатного типу (див., наприклад, EP-A 0242236, EP-A 242246) або гліфосатного типу (див., наприклад, WO 92/00377), або в рослинах, стійких до гербіцидів, вибраних із групи гербіцидів на основі циклогексаксієнону/арилоксифеноксипропіонової кислоти (US 5,162,602, US 5,290,696, US 10 5,498,544, US 5,428,001, US 6,069,298, US 6,268,550, US 6,146,867, US 6,222,099, US 6,414,222) або в трансгенних культурах рослин, наприклад, бавовнику зі здатністю виробляти токсини *Bacillus thuringiensis* (Bt токсини), що надає рослинам стійкість до деяких шкідників (EP-A 0142924, EP-A 0193259).

Крім того, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть використовуватися для обробки насіння рослин, які мають модифіковані характеристики в порівнянні з існуючими рослинами, які можуть бути одержані, наприклад, за допомогою 15 традиційних способів брідингу і/або утворення мутантів, або за допомогою рекомбінантних методик. Наприклад, був описаний ряд випадків рекомбінантної модифікації культур рослин з метою модифікації синтезованого в рослинах крохмалю (наприклад, WO 92/11376, WO 20 92/14827, WO 91/19806) або трансгенних культур рослин, які мають модифіковану сполуку жирних кислот (WO 91/13972).

Застосування кристалічної модифікації I, суміші та композиції відповідно до винаходу для обробки насіння здійснюють шляхом розпилення або опудрювання насіння перед висіванням рослин і перед появою сходів.

У способах обробки насіння відповідні композиції застосовуються шляхом обробки насіння 25 ефективною кількістю кристалічної модифікації I, суміші або композиції відповідно до винаходу. У даній заявці норми застосування кристалічної модифікації I загалом становлять від 0,1 г до 10 кг на 100 кг насіння, краще від 1 г до 5 кг на 100 кг насіння, зокрема, від 1 г до 2,5 кг на 100 кг насіння. Для специфічних культур, таких, як салат-латук і цибуля, норми витрати можуть бути вищими. 30

Суміші та композиції відповідно до винаходу є ефективними як при контакті (через ґрунт, скло, стіну, навіс, килим, частини рослин або частини тварин), так і при заковтуванні шкідниками (принада або частини рослин) і за допомогою трофалаксисту (взаємної годівлі) і переносу.

Кращі способи застосування являють собою введення в резервуар з водою, у землю, у 35 тріщини та ущелини, пасовищні угіддя, гнойові купки, побутову каналізацію, у воду, на підлогу, стіни або при використанні розпилення за периметром та принади.

Відповідно до іншого кращого варіанта винаходу для застосування проти шкідників несільськогосподарських культур, таких, як, мурахи, терміти, оси, мухи, москіти, цвіркуни, сарана або таргани, суміші та композиції відповідно до винаходу одержують у вигляді 40 препаратів принади.

Принада може являти собою рідкий, твердий або напівтвердий препарат (наприклад, гель). Принада, використовувана в сумішах/композиціях, являє собою продукт, який є в достатньому ступені привабливим для того, щоб стимулювати комах, таких, як мурахи, терміти, оси, мухи, москіти, цвіркуни та ін. або таргани, з'їсти її. Цей аттрактант може бути вибраний зі стимуляторів харчування або пара і/або статевих феромонів, добре відомих у даній галузі техніки. 45

Способи боротьби з інфекційними захворюваннями, такими, що передаються комахами (наприклад, малярія, лихоманка Денге та жовта лихоманка, філяріатоз лімфатичних вузлів і лейшманіоз) при використанні сумішей відповідно до винаходу та відповідних композицій також включають обробку поверхонь бараків і будинків, розпилення повітряним струменем і 50 просочення штор, тентів, предметів одягу, навісів над ліжком, пасток для мух тощо. Інсектицидні композиції для застосування до волокон, тканин, трикотажних виробів, нетканих матеріалів, сіткових матеріалів або плівок і брезентових виробів переважно включають композицію, яка містить суміші відповідно до винаходу, необов'язково репелент і, принаймні, один сполучний агент.

Кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть використовуватися для захисту деревних виробів, таких, як дерева, забори, тумби, і ін. і споруджень, таких, як будинки, надвірні будови, заводські будівлі, а також конструкційних матеріалів, фурнітури, шкіряних виробів, волокон, вінілових виробів, електропроводу та кабелів і тому подібного від мурах і/або термітів, і для боротьби мурах і термітів, які приносять шкоду 60 сільськогосподарським культурам або людям (наприклад, коли шкідники вторгаються у будинки

та комунальні спорудження).

У випадку обробки ґрунту або застосування до місця перебування або розмноження, кількість активного інгредієнта коливається від 0,0001 до 500 г на 100 м², краще від 0,001 до 20 г на 100 м².

5 Звичайні норми застосування при захисті матеріалів становлять, наприклад, від 0,01 г до 1000 г активної сполуки на м² оброблюваного матеріалу, краще від 0,1 г до 50 г на м².

Інсектицидні композиції для застосування для просочування матеріалів типово містять від 0,001 до 95 мас. %, краще від 0,1 до 45 мас. %, і більш краще від 1 до 25 мас. %, принаймні, одного репеленту і/або інсектициду.

10 При застосуванні в композиціях принад типовий вміст активного(их) інгредієнта(ів) становить від 0,0001 мас. % до 15 мас. %, краще від 0,001 мас. % до 5 % мас. % активної сполуки. Використовувана композиція може також включати інші добавки, такі, як розчинник активного матеріалу, смаковий агент, консервант, барвник або гіркий агент. Її привабливість для комах може бути також поліпшена за допомогою спеціальних кольорів, форми або текстури.

15 Для застосування в композиціях для розпилення вміст активного(их) інгредієнта(ів) становить від 0,001 до 80 мас. %, краще від 0,01 до 50 мас. % і найбільш краще від 0,01 до 15 мас. %.

20 Для використання для обробки культур норма застосування активного(их) інгредієнта(ів) може знаходитися в інтервалі від 0,1 г до 4000 г на гектар, бажано від 25 г до 600 г на гектар, більш краще від 50 г до 500 г на гектар.

25 Задачею даного винаходу також є забезпечення сумішей, прийнятних для обробки, боротьби, запобігання або захисту теплокровних тварин, включаючи людину, і риб від нападу та інфекції шкідниками. Проблеми, які слід враховувати при боротьбі зі шкідниками на тваринах або у тваринах і/або людях, є подібними тим, які були описані спочатку, зокрема, полягають у необхідності зниження норм застосування і/або поліпшення спектра активності і/або комбінування потужної активності із тривалим контролем і/або керування стійкістю.

30 Даний винахід забезпечує також спосіб лікування, боротьби, запобігання або захисту теплокровних тварин, включаючи людину, і риб від інвазії та інфікування шкідниками рядів Siphonaptera, Hymenoptera, Hemiptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera і Diptera, який включає пероральне, місцеве або парентеральне введення або нанесення на зазначених тварин пестицидно ефективною кількістю кристалічної модифікації I, сумішей і композицій відповідно до винаходу.

35 Винахід також забезпечує спосіб одержання композиції для лікування, боротьби, запобігання або захисту теплокровних тварин, включаючи людину, і риб від інвазії та інфікування шкідниками рядів Siphonaptera, Hymenoptera, Hemiptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera і Diptera, який включає пестицидно ефективну кількість кристалічної модифікації I, сумішей і композицій відповідно до винаходу.

40 Зазначений вище спосіб є особливо корисним для боротьби та запобігання інвазії й інфікування теплокровних тварин, таких, як, велика рогата худоба, вівці, свині, верблюди, олені, коні, домашня птиця, кози, собаки та кішки, а також людей.

45 За допомогою кристалічної модифікації I, сумішей і композицій відповідно до винаходу можна здійснювати боротьбу, запобігати або усувати інвазію теплокровних тварин і риби шкідниками, які включають, без обмеження перерахованими, воші, пухоїди, кліщі, носову личинку ґедзя, кровососки, жалячу муху, кімнатну муху, мухи, личинки мух, які викликають ентомоз, кліщі-тромбікуліди, комарі, москіти та блохи.

50 Для перорального введення теплокровним тваринам кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть бути рецептовані у вигляді корму для тварин, преміксів до кормів для тварин, концентратів корму для тварин, пігулок, розчинів, паст, суспензій, розчинів для просочення, гелів, таблеток, болюсів і капсул. Крім того, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть вводитися тваринам з питною водою. Для перорального введення дозовані форми вибирають так, щоб вони могли забезпечити дозування від 0,01 мг/кг до 100 мг/кг від ваги тіла тварини на добу кристалічної модифікації I, сумішей і композицій відповідно до винаходу.

55 Альтернативно, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть вводитися тваринам парентерально, наприклад, інтарумінально, внутрішньом'язово, внутрішньовенно або підшкірно. Кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть диспергуватися або розчинятися у фізіологічно прийнятному носії для підшкірної ін'єкції. Альтернативно, кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть рецептуватися у вигляді імплантату для підшкірного введення. Крім того, 60 кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу можуть вводитися

тваринам трансдермально. Для парентерального введення дозовані форми вибирають так, щоб вони могли забезпечити дозування від 0,01 мг/кг до 100 мг/кг маси тіла тварини на добу кристалічної модифікації I, сумішей і композицій відповідно до винаходу.

Кристалічна модифікація I, суміші та композиції відповідно до винаходу, у випадку тварин, можуть також бути застосовані місцево у формі розчинів для занурення, дустів, порошків, нашийників, медальйонів, спреїв, препаратів spot-on і pour-on. Для місцевого застосування розчини для занурення та спреї звичайно містять від 0,5 млн.ч до 5000 млн.ч і бажано від 1 млн.ч до 3000 млн.ч кристалічної модифікації I. До того ж, кристалічна модифікація I може міститися у вушних бирках для тварин, зокрема чотириногих, таких як велика рогата худоба та вівці.

Фігури та приклади, наведені нижче, використовуються для ілюстрації винаходу й не призначені для обмеження останнього.

Фігура 1: рентгенівська порошкова дифрактограма модифікації I

Фігура 2: термограма диференціальної скануючої калориметрії модифікації I

Фігура 3: рентгенівські порошкові дифрактограми двох сумішей модифікацій I і V

Приклади одержання

Всі процедури, представлені нижче, здійснювали із двома зразками твердого фіпронілу як вихідного матеріалу, який одержували відповідно до процедур, як описано в WO 01/30760, із заключною кристалізацією продукту із суміші розчинників монохлорбензол/етанол (мас. % вміст етанолу при початку кристалізації: 13 %) при температурах від 70 °C до 35 °C. Ця тверда форма в дослідженнях за допомогою рентгенівської порошкової дифрактометрії була продемонстрована як кристалічний фіпроніл, який являє собою суміш декількох кристалічних модифікацій. Ця суміш була охарактеризована як така, що складається із кристалічної модифікації I і кристалічної модифікації V, як спочатку було ідентифіковано й описано в спільно поданих заявках. Обробка найменших квадратів за допомогою програми Toras з моделями імітованих рентгенівських порошкових дифрактограм, заснованих на даних для одного кристала форми I і форми V, показала, що в цих двох зразках, які використовували для прикладу, відсоток вмісту форми I варіюється від 30 % до 70 %. Рентгенівські порошкові дифрактограми показані на фігурі 3.

Незалежно від зразка твердого фіпронілу, який використовується як вихідний матеріал, процедури кристалізації, наведені в прикладах, представлених нижче, забезпечували одержання модифікації I відповідно до винаходу.

Приклад 1: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з метанолу

1 г кристалічного фіпронілу, який має хімічну чистоту приблизно 96 мас. % розчиняли в 25 мл метанолу при температурі від 48 до 52 °C у круглодонній колбі. Розчин витримували при цій температурі, у той час як розчинник повільно випаровували при слабкому потоці інертного N₂ газу. Розчиннику дозволяли випаровуватися протягом ночі, після чого сухий продукт кристалічного фіпронілу охолоджували до 20-25 °C і аналізували. Вихід кристалізації >95 %, температура плавлення: 195 °C. Одержаний матеріал мав рентгенівську порошкову дифрактограму, показану на Фігурі 1 з відбиттями, наведеними в Таблиці 2, представлений нижче.

Приклад 2: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з ізопропанолу

1 г кристалічного фіпронілу, який має хімічну чистоту приблизно 96 мас. % розчиняли в 25 г ізопропанолу при температурі від 65 до 70 °C у ємності зі зворотним холодильником. Суміш перемішували при температурі від 65 до 70 °C доти, поки вся речовина повністю розчиниться, після чого перемішування припиняли. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до температури 20-25 °C зі швидкістю 1-5 K/хв, і колбу залишали відкритою, дозволяючи розчиннику повільно випаровуватися при температурі від 20 до 25 °C протягом одного тижня, після чого розчинник упарювали повністю. Вихід кристалізації > 95 %, температура плавлення: 194 °C. Одержаний матеріал мав рентгенівську порошкову дифрактограму, показану на Фігурі 1 з відбиттями, наведеними в Таблиці 2, представлений нижче.

Приклад 3: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з етанолу

1 г кристалічного фіпронілу, який має хімічну чистоту приблизно 96 мас. % розчиняли в 25 г етанолу при температурі від 65 до 70 °C у ємності зі зворотним холодильником. Суміш перемішували при температурі від 65 до 70 °C доти, поки вся речовина повністю розчиниться, після чого перемішування припиняли. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до 20-25 °C зі швидкістю 1-5 K/хв., і колбу залишали відкритою, дозволяючи розчиннику повільно випаровуватися при температурі від 20 до 25 °C. Вихід кристалізації > 95 %, температура плавлення: 196 °C. Одержаний матеріал мав рентгенівську порошкову дифрактограму, показану на Фігурі 1 з відбиттями, наведеними в Таблиці 2, представлений нижче.

Приклад 4: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з етилбензолу

0.61 г фіпронілу, який має хімічну чистоту >98 мас. % суспендували в 15 мл етилбензолу. Включали перемішування й суспензію нагрівали аж до 140 °C з одержанням прозорого розчину. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до 25 °C зі швидкістю -1K/хв. Перемішування (700 об/хв) здійснювали також протягом всієї стадії охолодження. Початок кристалізації виявляли при температурі 76-70 °C. Твердий продукт відфільтровували й сушили на фільтрувальному папері протягом ночі, і потім аналізували за допомогою PXRD (рентгенівської порошкової дифракції) з одержанням рентгенівської порошкової дифрактограми, показаної на Фігурі 1.

Приклад 5: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з діізопропілбензолу (суміш м- і п-діізопропілбензолу, співвідношення 2:1)

1.0 г фіпронілу, який має хімічну чистоту >98 мас. % суспендували в 10 мл діізопропілбензолу. Включали перемішування й суспензію нагрівали аж до 150 °C з одержанням прозорого розчину. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до 25 °C зі швидкістю -1 K/хв. Перемішування (700 об/хв) здійснювали також протягом всієї стадії охолодження. Початок кристалізації виявляли при температурі 138-130 °C. Твердий продукт відфільтровували й сушили на фільтрувальному папері протягом ночі, і потім аналізували за допомогою PXRD з одержанням рентгенівської порошкової дифрактограми, показаної на Фігурі 1.

Приклад 6: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з н-бутилбензолу

1.0 г фіпронілу, який має хімічну чистоту >98 мас. % суспендували в 10 мл н-бутилбензолу. Включали перемішування й суспензію нагрівали аж до 150 °C з одержанням прозорого розчину. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до 25 °C зі швидкістю -1 K/хв. Перемішування (700 об/хв) здійснювали також протягом всієї стадії охолодження. Початок кристалізації виявляли при температурі 138-130 °C. Твердий продукт відфільтровували й сушили на фільтрувальному папері протягом ночі, і потім аналізували за допомогою PXRD з одержанням рентгенівської порошкової дифрактограми, показаної на Фігурі 1.

Приклад 7: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з CF₃-бензолу

1.0 г фіпронілу, який має хімічну чистоту >98 мас. % суспендували в 8 мл CF₃-бензолу. Включали перемішування й суспензію нагрівали аж до 130 °C з одержанням прозорого розчину. Нагрівання видаляли й розчин охолоджували до 25 °C зі швидкістю -1K/хв. Перемішування (700 об/хв) здійснювали також протягом всієї стадії охолодження. Початок кристалізації виявляли при температурі 105-95 °C. Твердий продукт відфільтровували й сушили на фільтрувальному папері протягом ночі, і потім аналізували за допомогою PXRD з одержанням рентгенівської порошкової дифрактограми, показаної на Фігурі 1.

Приклад 8: Одержання модифікації I шляхом кристалізації з ацетонітрилу

1 г кристалічного фіпронілу, який має хімічну чистоту приблизно 96 мас. % розчиняли в 15 мл ізопропанолу при температурі від 20 до 25 °C з одержанням прозорого розчину. Розчин залишали упарюватися протягом 10 днів у відкритій колбі. Одержану кристалічну тверду речовину залишали сушитися на фільтрувальному папері протягом ночі. Одержаний матеріал мав рентгенівську порошкову дифрактограму, показану на Фігурі 1 з відбиттями, наведеними в Таблиці 2, представленої нижче.

Приклад 9: Одержання модифікації I шляхом кристалізації із ДМСО за допомогою додавання води

0,6 г фіпронілу, який має хімічну чистоту > 98 мас. % розчиняли в 2 мл ДМСО при температурі від 20 до 25 °C в 10 мл пробірці. Розчин перемішували й відразу додавали 4 мл води. Продукт кристалізувався безпосередньо після додавання води. Розчин перемішували при температурі від 20 до 25 °C протягом однієї години. Тверду речовину відфільтровували й залишали сушитися на фільтрувальному папері протягом ночі. Тверду речовину аналізували за допомогою PXRD з одержанням рентгенівської порошкової дифрактограми, показаної на Фігурі 1.

Таблиця 2

2 θ - і d-значення модифікації I

2 θ (°)	d (Å)
11.9 \pm 0.2	7.45 \pm 0.05
14.6 \pm 0.2	6.07 \pm 0.03
15.9 \pm 0.2	5.57 \pm 0.03
18.3 \pm 0.2	4.84 \pm 0.02
23.6 \pm 0.2	3.76 \pm 0.02
24.2 \pm 0.2	3.67 \pm 0.02
27.6 \pm 0.2	3.23 \pm 0.02
29.6 \pm 0.2	3.01 \pm 0.02
32.3 \pm 0.2	2.77 \pm 0.02

Аналіз:

Рентгенівська порошкова дифрактограма, представлена на Фігурі 1, була знята при використанні дифрактометра Siemens D-5000 (виробник: Bruker AXS) у відбивній геометрії в інтервалі від 2 θ = 2°-60° із кроком 0,02° при використанні Cu-K α випромінювання при 25 °С. Одержані значення 2 θ використовували для підрахунку встановленої міжплощинної відстані d. На Фігурі 1 інтенсивність піків (вісь Y: лінійна інтенсивність в одиночних імпульсах) будували проти 2 θ кута (вісь X у градусах 2 θ).

Дані рентгенівської дифрактометрії одного кристала одержували на детекторі Bruker AXS CCD при використанні графітового Cu-K α випромінювання. Структуру встановлювали при використанні прямих способів, уточнювали й розширювали при використанні Фур'є методик за допомогою програмного забезпечення SHELX (G.M. Sheldrick, SHELX-97, Universitat Göttingen, 1997). Корекцію адсорбції проводили при використанні програмного забезпечення SADABS.

Температури плавлення, наведені тут, стосуються значень, встановлених на оптичному мікроскопі в комбінації з нагрівальним столиком Mettler, і являють собою рівноважні температури плавлення.

DSC здійснювали на Mettler Toledo DSC 823 модулі. Кристали, взяті з маточного розчину, викладали для просушування на фільтрувальний папір і поміщали в алюмінієву ванну, яка загвинчується але вентилюється, для зразків для DSC експерименту. Маса зразків у кожному випадку становила від 4 до 6 мг. Температурний інтервал типово становив від 30 °С до 250 °С при швидкості нагрівання 5 С/хв. Зразки для DSC експерименту були продуті потоком азоту потужністю 150 мл/хв.

Вивчення впливу температури утворення центрів кристалізації та початку процесу кристалізації на модифікацію кристалічного кінцевого продукту проводили за допомогою платформи Polyblock фірми HEL Ltd. Мультиреакторна кристалізаційна система дозволяє спостерігати процес кристалізації й зміну мутності особливим відбивним датчиком мутності фірми HEL. Нагріванням/охолодженням кожуха й термостата "Julabo FP 50", так само як і датчиком мутності, управляли за допомогою ПК.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання твердого фіпронілу, який містить принаймні 85 мас. % кристалічної модифікації I фіпронілу, яка знаходиться в моноклінній системі, що має центросиметричну просторову групу C2/c, і яка демонструє на рентгенівській порошковій дифрактограмі, зафіксованій при використанні Cu-K α випромінювання при 25 °С, принаймні 5 з наступних відбиттів:

- (1) 2 θ =11,8 \pm 0,2°
- (2) 2 θ =14,5 \pm 0,2°
- (3) 2 θ =15,8 \pm 0,2°
- (4) 2 θ =18,2 \pm 0,2°
- (5) 2 θ =23,6 \pm 0,2°
- (6) 2 θ =24,1 \pm 0,2°
- (7) 2 θ =27,4 \pm 0,2°

(8) $2\theta=29,5\pm0,2^\circ$

(9) $2\theta=32,2\pm0,2^\circ$,

в якому здійснюють стадії:

5 i) одержання розчину твердої форми фіпронілу, яка відрізняється від кристалічної модифікації I, у розчиннику S;

ii) здійснення кристалізації фіпронілу; i

iii) виділення осаду, який одержується, де, на стадії i), розчинник S вибирають із

(d) чистого ацетонітрилу,

10 (e) суміші ацетонітрилу з водою i/або одним або декількома полярними розчинниками P,

(f) чистого ДМСО,

(g) суміші ДМСО з водою i/або одним або декількома полярними розчинниками P,

(h) чистої похідної бензолу В1,

15 (j) суміші однієї або декількох похідних бензолу В1 з одним або декількома полярними розчинниками P;

де, у випадку, якщо розчинник S являє собою ацетонітрил, стадію кристалізації ii) проводять при температурі нижче 40°C , а у випадку, якщо розчинник S являє собою диметилсульфоксид, стадію кристалізації ii) проводять при температурі нижче 80°C ,

20 похідну бензолу В1 вибирають із етилбензолу, н-пропілбензолу, ізопропілбензолу, діізопропілбензолу, н-бутилбензолу, трет-бутилбензолу, втор-бутилбензолу, ізобутилбензолу і мезитилену, та

де полярний розчинник P вибирають з C_2 - C_4 -спиртів, кетонів й ацетатів, причому кількість розчинника P може становити до 50 об. % використовуваного розчинника.

2. Спосіб за п. 1, де твердий фіпроніл має температуру плавлення в інтервалі від 196 до 198°C .

25 3. Спосіб за п. 1, де кристалічна модифікація I має вміст фіпронілу принаймні 98 мас. %.

4. Спосіб за п. 1, де на стадії i) розчинник S вибирають із

(e) суміші ацетонітрилу з водою i/або одним або декількома полярними розчинниками P,

(g) суміші ДМСО з водою i/або одним або декількома полярними розчинниками P, i

30 (j) суміші однієї або декількох похідних бензолу В1 з одним або декількома полярними розчинниками P.

5. Спосіб за п. 4, де розчинник P є присутнім із самого початку стадії i).

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де похідна бензолу В1 являє собою етилбензол.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де похідна бензолу В1 являє собою пропілбензол.

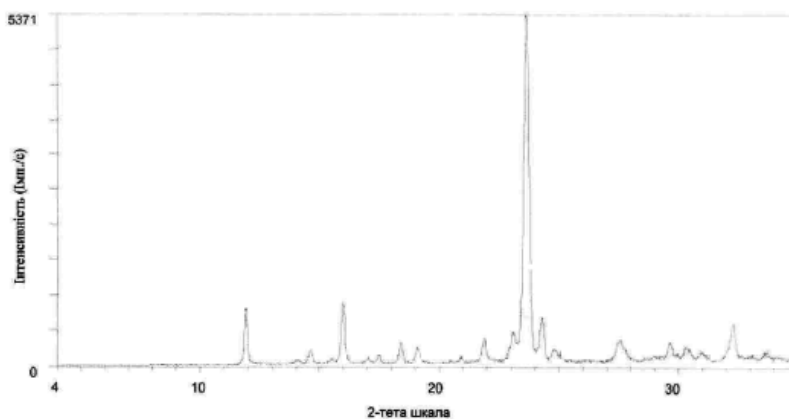
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де похідна бензолу В1 являє собою бутилбензол.

35 9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, де на стадії ii) кристалізацію фіпронілу здійснюють шляхом концентрування розчину, одержаного на стадії i).

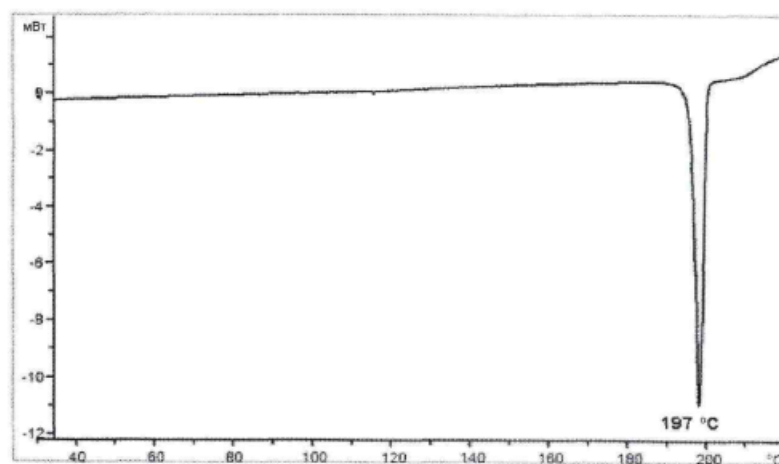
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, де стадію ii) здійснюють у присутності кристалів затравки кристалічної модифікації I, як визначено в будь-якому з пунктів 1-3.

40 11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, де кристалізацію відповідно до стадії ii) здійснюють шляхом охолодження розчину, одержаного на стадії i), зі швидкістю між 5 і 20 K/годину.

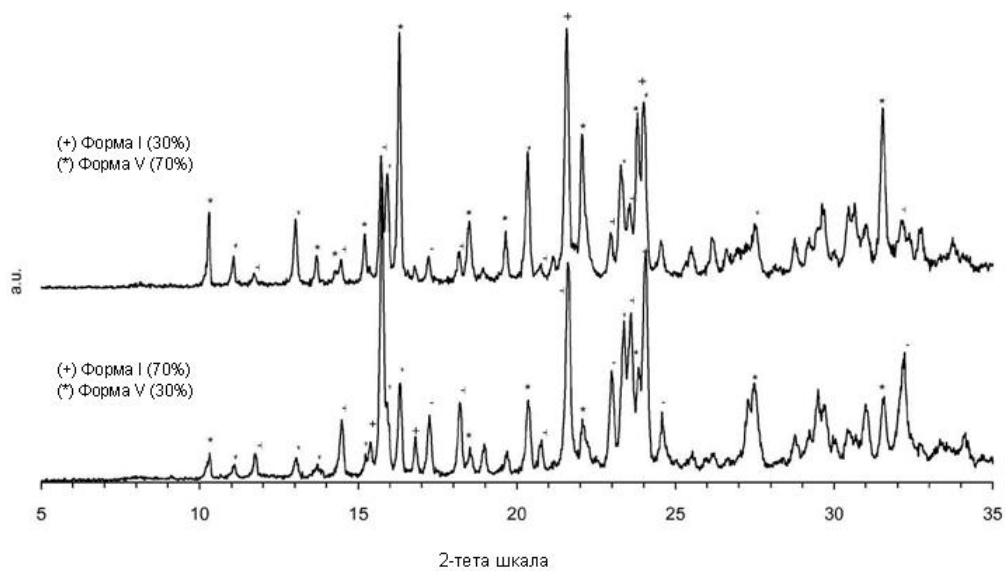
Фігура 1. Порошкова дифрактограма



Фігура 2. Термограма диференціальної сканувальної калориметрії



Фігура 3.



Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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