

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 521**

51 Int. Cl.:

A01N 47/02 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822227 .0**

96 Fecha de presentación: **05.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2083629**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **MODIFICACIÓN CRISTALINA DE FIPRONIL.**

30 Prioridad:
10.11.2006 EP 06023435

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
SAXELL, Heidi, Emilia; ERK, Peter;
TARANTA, Claude; KRÖHL, Thomas;
COX, Gerhard; DESIRAJU, Gautam R.;
BANERJEE, Rahul y BHATT, Prashant, M.

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

ES 2 368 521 T3

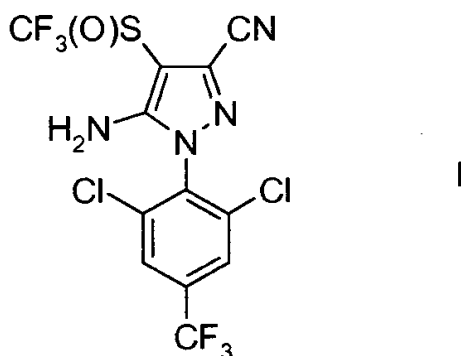
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Modificación cristalina de fipronil

La presente invención se relaciona con una modificación cristalina de fipronil, con un proceso para la preparación de la misma, las mezclas y composiciones pesticidas y parasiticidas que comprenden dicha modificación cristalina y con su uso para combatir plagas y parásitos.

El fipronil (fórmula 1) es un compuesto activo para controlar ciertas plagas de insectos y ácaros, y parásitos.



Se han descrito diversos procesos para la preparación de fipronil, en general y en detalle. Los documentos que dan procedimientos de preparación detallados son, por ejemplo, EP 295 117; EP 460 940; EP 484 165; EP 668 269; EP 967 206; EP 1 331 222; EP 1 374 061; US 5 631 381; CN 1374298; o J. of Heibei University of Science and Technology, Vol. 25 (2), Sum 69 (2004), Dok. Serial No. 1008-1542 (2004) 02-0018-03.

La caracterización del material fipronil obtenido por los procesos descritos en la técnica anterior se hace usualmente por análisis de ^1H -RMN y/o medición del punto de fusión. Los puntos de fusión descritos están en el rango que va de 187 °C a 203 °C, principalmente en el rango de 195 °C a 203 °C. En el Pesticidal Manual, 13th Edition (2003), British Crop Protection Council, p.433, el fipronil se describe como un sólido blanco con un punto de fusión de 200 a 201 °C, teniendo el fipronil técnico un punto de fusión de 195.5 °C hasta 203 °C. No se han descrito las observaciones de diferentes formas cristalinas del fipronil, aparte de alguna caracterización de una cierta modificación cristalina o un procedimiento de preparación para obtener cierta modificación cristalina.

Para la preparación a gran escala y formulación de un compuesto en el mercado tal como fipronil, es de crucial importancia saber si las diferentes modificaciones cristalinas (denominadas también frecuentemente como polimorfos o en caso de inclusión de solventes en la red cristalina, pseudopolimorfos), de un compuesto, como pueden obtenerse y cuáles son sus propiedades características. Las modificaciones cristalinas de un compuesto pueden tener diferentes propiedades, por ejemplo, con respecto a solubilidad, rata de disolución, estabilidad de la suspensión, estabilidad durante la trituration, presión de vapor, propiedades ópticas y mecánicas, higroscopicidad, tamaño de cristal, propiedades de filtración, desecación, densidad, punto de fusión, estabilidad a la degradación, estabilidad contra la transformación de fases en otras modificaciones cristalinas, color, y aun reactividad química.

Por ejemplo, modificaciones cristalinas diferentes se manifiestan frecuentemente Así mismo en diferentes formas de los cristales, tales como agujas o placas. Esto es relevante por ejemplo para un etapa de filtración en el procedimiento de separación. En tales mezclas de modificaciones cristalinas diferentes las placas típicamente atascaran los poros de un filtro llevando a pérdida de tiempo y producto y a trabajo de limpieza tedioso y costoso. También, una modificación cristalina que está presente como placas y una modificación cristalina que está presente como agujas puede tener densidades de material significativamente diferentes lo que tiene implicaciones para almacenamiento y empaque. Otro aspecto relevante, especialmente en la producción de pesticidas, es si la modificación cristalina está presente como un polvo fino que puede producir polvos nocivos, o como cristales grandes libres de polvo.

Las modificaciones diferentes del fipronil tienen diferentes densidades a granel y mezclas de proporciones no predecibles de las mismas que crean los problemas antes mencionados en almacenamiento y empaque.

Contra estos antecedentes, ha sido el objeto de la presente invención y caracterizas una modificación cristalina del fipronil.

Un objetivo adicional ha sido encontrar procedimientos de preparación para la modificación cristalina cuya

reproducibilidad de la modificación cristalina.

Otro objetivo de la invención ha sido encontrar procedimientos de preparación que den la modificación cristalina IV en alto rendimiento.

5 Aun otro objetivo de la invención ha sido encontrar procedimientos de preparación que den la modificación cristalina excluyendo esencialmente otras formas de modificación cristalina (esto es, mas de 80% en peso). Esto asegura la reproducibilidad y estabilidad en todos los aspectos de la producción, transporte, almacenamiento y uso de la forma de estado sólido correspondiente.

10 Un objetivo adicional de la invención es utilizar la modificación IV para preparar selectivamente la modificación cristalina V o I solamente a partir de la modificación IV. Las modificaciones V y I se describen en las solicitudes de patentes copendientes.

De acuerdo con lo anterior, se ha encontrado una novedosa modificación cristalina del fipronil, un proceso para su preparación, mezclas pesticidas y parasiticidas y composiciones que la comprenden y su uso para combatir plagas y parásitos. La modificación cristalina del fipronil se define como "modificación cristalina IV" o "modificación IV" a lo largo de esta solicitud.

15 La modificación cristalina IV muestra una notable alta solubilidad de rata de disolución en la mayoría de los solventes, lo cual proporciona una excelente biodisponibilidad del fipronil. En el proceso de producción y formulación la "modificación IV" es menos polvosa que la modificación V por ejemplo, y muestra una baja tendencia a cargarse electroestáticamente.

20 También, lo que es más sorprendente, se han encontrado otras tres modificaciones cristalinas del fipronil, que son el objeto de patente copendientes. Especialmente sorprendente fue que la presente modificación cristalina IV del fipronil no se funde sino que sufre mas bien una transformación de fase durante el calentamiento hacia dos formas más estables I y V y/o una mezcla de las mismas, y Así una medición típica del punto de fusión dará los puntos de fusión de estas formas I y V o mezclas de las mismas. La modificación cristalina I tiene un punto de fusión muy similar a la segunda modificación cristalina V (tal como se describe en las solicitudes de patente copendientes), cayendo ambos puntos de fusión en el rango de los puntos de fusión dados en la técnica anterior (estos es, 195 a 203 °C). Además, una modificación cristalina II del fipronil, tal como se describe en una solicitud copendiente, también sufre una transformación de fase cuando se calienta. Las formas solidas del fipronil así son parte de un escenario de cristalización muy complejo. Puede concluirse que los puntos de fusión dados en la literatura de ninguna manera puede indicar cual modificación cristalina o mezclas de modificaciones cristalinas fueron analizadas.

30 En T 605/02, el Comité Técnico de Apelaciones de la Autoridad de Patente Europeo determinó que, en ausencia de un procedimiento de preparación respectivo descrito, incluso el patrón XRD de una cierta modificación cristalina no constituye técnica anterior por falta de habilitación. Así, los puntos de fusión dados en documentos publicados antes de la presentación de esta solicitud no pueden verse como técnica anterior para la presente invención puesto que ellos no permiten que el experto prepare la modificación cristalina del fipronil.

35 La modificación cristalina IV de fipronil está presente en un sistema triclinico que tiene el grupo espacios centrosimétrico P-1 (también denominado aquí como "modificación cristalina IV" o "modificación IV" o "modificación cristalina"). La modificación cristalina IV de fipronil en un diagrama de difracción en polvo de rayos x registrado utilizando radiación Cu-K α (1.54178 Å) a 25°C muestra al menos 4, en particular al menos 6, especialmente 7 y preferiblemente de las siguientes reflexiones citadas como reflexiones citadas más abajo como espacios interplanares d o como valores 2 θ :

$$(1) d = 11.28 \pm 0,2 \text{ Å } 2\theta = 7.8 \pm 0.2^\circ$$

40 $(2) d = 9.04 \pm 0,1 \text{ Å } 2\theta = 9.8 \pm 0.2^\circ$

$$(3) d = 7.61 \pm 0,07 \text{ Å } 2\theta = 11.6 \pm 0.2^\circ$$

$$(4) d = 6.46 \pm 0,05 \text{ Å } 2\theta = 13.7 \pm 0.2^\circ$$

$$(5) d = 5.28 \pm 0,05 \text{ Å } 2\theta = 16.8 \pm 0.2^\circ$$

$$(6) d = 4.59 \pm 0,05 \text{ Å } 2\theta = 19.3 \pm 0.2^\circ$$

45 $(7) d = 3.59 \pm 0,03 \text{ Å } 2\theta = 24.8 \pm 0.2^\circ$

$$(8) d = 3.04 \pm 0,03 \text{ Å } 2\theta = 29.4 \pm 0.2^\circ.$$

En una realización particularmente preferida, la modificación cristalina IV exhibe un patrón de difracción de rayos x en polvo sustancialmente igual al patrón mostrado en la Figura 1.

Los estudios de cristales individuales de la modificación cristalina IV han mostrado que la estructura cristalina básica es triclinica y tiene el grupo espacial P-1. Los datos característicos de la estructura cristalina de la modificación cristalina IV se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Datos cristalográficos de la modificación cristalina IV

Parámetro	Modificación IV
Clase	Triclinica
Grupo Espacial	P-1
a	8.646(1) Å
b	13.093(1) Å
c	16.686(2) Å
α	99.202(1)°
β	103.225(1)°
γ	99.569 (1) °
Volumen	1774.3(2) Å ³
Z	2
Temperatura	-173.2°C
Densidad (calculada)	1.64 g/cm ³
R1, ω R2	0.123, 0.32
a,b,c = Longitud de los bordes de la celda unitaria	
α,β,γ = Ángulos de la celda unitaria	
Z = Número de moléculas en la celda unitaria	

Los datos de estructura cristalina individual combinados con las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) revelan que la modificación cristalina IV el fipronil es un solvato y contiene moléculas de acetona cocrystalizadas (Figura 2). Debido al desorden de las acetonas no puede determinarse la proporción exacta de fipronil a acetona. La proporción cae sin embargo entre 2:1 y 4:1 de fipronil a acetona. Las moléculas de acetona se eliminan en una medición de TGA después de 120 °C. Durante este proceso de secado, la modificación IV sufre una transformación de fase endotérmica. Esta endotermia tiene lugar en una medición DSC alrededor de 120 °C a 150 °C, con un inicio a 120 °C hasta 125 °C y terminación a 138 °C hasta 143 °C y un máximo a 128 °C. El termograma de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la modificación cristalina IV del fipronil contiene adicionalmente dos endotermas con máximas a 196 °C y 203 °C, que representan los puntos de fusión de las modificaciones cristalinas I (punto de fusión 196 °C) y V (punto de fusión 203 °C) del fipronil. Se muestra en la Figura 3.

Teniendo en cuenta que el solvente acetona cocrystalizado es volátil a condiciones ambiente, la modificación cristalina IV muestra una estabilidad notable. La invención se relaciona con el uso de la forma IV como material de partida para preparar la modificación I y V separadamente como materiales polimórficos puros. Esto puede alcanzarse llevando la modificación IV a ciertas temperaturas.

5 En otra realización, la presente invención se relaciona con la modificación cristalina IV que tiene un contenido de fipronil de al menos 92% en peso, particularmente al menos 96 % en peso y especialmente al menos 98 % en peso. Esta invención también se relaciona con (composiciones de) fipronil sólido que comprende la modificación cristalina IV como se definió anteriormente y una forma de fipronil que es diferente de dicha modificación cristalina IV (también denominada aquí como "forma fipronil"), por ejemplo, fipronil amorfo o fipronil de una modificación cristalina diferente de la modificación cristalina IV. Preferiblemente, las "composiciones de" fipronil sólido comprenden la modificación cristalina IV en al menos 85% en peso, preferiblemente en al menos 90% en peso, lo más preferiblemente en al menos 95% en peso.

La modificación cristalina IV puede prepararse utilizando un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 10 etapa i) preparar una solución de una forma sólida de fipronil que es diferente de la modificación cristalina IV en acetona;
- etapa ii) se efectúa la cristalización del fipronil; y
- etapa iii) aislar el precipitado resultante.

Una descripción detallada de estas etapas es como sigue:

15 Etapa i)

Formas de fipronil adecuadas diferentes de la modificación cristalina IV utilizada en la etapa i) son, por ejemplo, seleccionadas de fipronil amorfo o fipronil cristalino tal como otras formas triclinicas o monoclinicas, por ejemplo, fipronil monoclinico del grupo espacial C2/c, y también mezclas de modificaciones cristalinas de fipronil. La forma de fipronil utilizada como material de partida en la etapa i) tiene preferiblemente una pureza de al menos 85% en peso, en particular al menos 90% en peso y especialmente al menos 95% en peso. "Pureza" significa la ausencia de compuestos químicos diferentes al fipronil.

En la etapa i), la forma de fipronil diferente de la modificación cristalina IV se incorpora usualmente en acetona en forma de un sólido con mezcla a una concentración y temperatura donde la acetona es capaz de disolver completamente la forma de fipronil.

25 La cantidad de forma de fipronil disuelta en la acetona depende, desde luego, de la temperatura de disolución. La persona experimentada en la técnica será capaz de determinar condiciones adecuadas mediante experimentos estándar.

Etapa ii)

30 En la etapa ii) del proceso de esta invención, se cristaliza el fipronil. La cristalización puede efectuarse de una manera habitual, por ejemplo, enfriando la solución obtenida en la etapa i), añadiendo un solvente que reduce la solubilidad, o concentrando la solución, o por una combinación de las medidas mencionadas anteriormente. En una realización, la etapa ii) se lleva a cabo en la presencia de cristales semilla de la modificación cristalina IV.

35 Para alcanzar una conversión en la modificación cristalina IV que sea tan completa como sea posible, la cristalización se lleva a cabo durante un periodo (duración de la cristalización) de al menos una hora, en particular al menos 3 horas. La duración de la cristalización es entendida por una persona experimentada en la técnica como el periodo de tiempo entre el inicio de la medición que inicia la cristalización y el aislamiento del fipronil por separación del material cristalino del lico madre.

En general, la cristalización se deja avanzar hasta un punto donde al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, en particular al menos 90% en peso, por ejemplo de 80 a 90% en peso, del fipronil empleado a cristalizado.

40 La concentración de la solución se efectúa retirando gradualmente la acetona, por ejemplo por evaporación in vacuo, bien a aproximadamente 5 °C hasta 15°C o a aproximadamente 20 °C hasta 25 °C o a una temperatura elevada, y/o en presencia de un flujo de una gasa inerte tal como nitrógeno o argón. El valor de la "temperatura elevada" preferiblemente no excede 50 °C. La evaporación se hace preferiblemente a temperatura ambiente (20 a 25 °C) o a una temperatura elevada alrededor de 40 °C hasta 50 °C, tanto en aire o en un flujo de nitrógeno.

45 En general, el rendimiento de la cristalización puede potenciarse adicionalmente enfriando a temperaturas inferiores a 20 °C, preferiblemente a una temperatura que va de 0 a 10 °C.

Etapas iii)

En la etapa iii) del proceso de esta invención, la modificación cristalina IV se aísla utilizando técnicas habituales para separar componentes sólidos a partir de líquidos, por ejemplo, por filtración, centrifugación o decantación. En general, el precipitado aislado será lavado, por ejemplo con acetona. El lavado puede ser llevado a cabo en una o más etapas. El lavado se lleva típicamente a cabo a temperaturas inferiores a 30 °C y en particular inferiores a 25 °C para mantener la pérdida del producto en un valor tan bajo como sea posible. El fipronil cristalino resultante de la modificación IV puede ser entonces secado y sometido a procesamiento adicional.

El proceso de preparación consistente de las etapas i) a la etapa iii) puede repetirse con el fin de alcanzar purezas más altas de fipronil.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para la preparación de la modificación cristalina I que tiene un punto de fusión de 196 a 197 °C temperando la modificación cristalina IV de acuerdo con las reivindicaciones I a IV a 90 hasta 100 °C, preferiblemente hasta 100 °C, en particular hasta 95 °C. La conversión se termina usualmente en 12 a 48 horas.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para la preparación de la modificación cristalina V que tiene un punto de fusión en 202 hasta 203 °C temperando la modificación IV a al menos 100 °C, preferiblemente a al menos 110 °C, en particular a al menos 130 °C. La conversión se completa usualmente en 12 a 48 horas.

La modificación cristalina IV es especialmente adecuada para combatir eficientemente las siguientes plagas:

milípedos (Diplopoda) tal como *Blaniulus* o *Narceus* spp:

insectos (Insecta) tales como:

hormigas, abejas, avispas, moscas de sierra (Hymenoptera), por ejemplo, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pheidole megacephala*, especies de *Pogonomyrmex* tales como *Pogonomyrmex barbatus* y *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*,

escarabajos (Coleoptera), tales como *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* y otras especies de *Agriotes*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, especies de *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punctiventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomyia trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* y otras especies de *Conoderus*, *Conorhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adspersus*, *Diabrotica (longicornis) barberi*, *Diabrotica semi-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera* y otras especies de *Diabrotica*, especies de *Eleodes*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus* y otras especies *Limonius*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*, *Melanotus communis* y otros *Melanotus*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga cuyabana* y otras especies de *Phyllophaga*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, y otras especies *Phyllotreta*, *Popillia japonica*, *Promecops carinicolis*, *Premnotrypes vorax*, *Psylliodes species*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, y *Tanyemachus palliatus* y otras especies de *Tanyemachus*,

Centípodos (Chilopoda), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*,

Cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo, *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*,

Grillos, saltamontes, langostas (Orthoptera), por ejemplo, *Acheta doméstica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*,

Pulgas (Siphonaptera), por ejemplo, *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,

Moscas, mosquitos (Diptera), por ejemplo, *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 doméstica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phlebotomus argentipes*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Progonia leyoscianii*, *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 oleracea*, y *Tipula paludosa*,

Heteropterans (Heteroptera), tales como *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, Cicadellidae such as *Empoasca fabae*, Chrysomelidae, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, especies de *Nephotettix*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

Áfidos y otros homopterans (Homoptera), e.g. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenerae*, y otras especies de *Pemphigus*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae* tales como *Psylla mali*, *Psylla piri* y otras especies de *Psylla*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, y *Viteus vitifolii*,

Lepidópteros (Lepidoptera), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* y otras especies de *Agrotis*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* y otras especies de *Chilo*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Euxoa species*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *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*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalefa bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sesamia nonagrioides* y otras especies de *Sesamia*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pillariana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumtopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,

piojos (Phthiraptera), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*,

ortópteros (Orthoptera), tales como *Acrididae*, *Acheta doméstica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus*

sanguinipes, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*,

pez plata, *lepisma* (Thysanura), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia doméstica*,

5 termitas (Isoptera), tales como *Calotermes flavicollis*, *Coptotermes ssp.*, *Dalbulus maidis*, *Heterotermes aureus*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes gilvus*, *Reticulitermes ssp.*, *Termes natalensis*, *Coptotermes formosanus*,

tisanópteros (Thysanoptera), tales como *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* y other *Frankliniella species*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex*, y *Thrips tabaci*,

10 garrapatas y ácaros parásitos (Parasitiformes): garrapatas (Ixodida), por ejemplo, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y ácaros parásitos (Mesostigmata), por ejemplo *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus gallinae*,

chinchas (Hemiptera), por ejemplo *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius prolixus*, y *Arilus critatus*,

15 Aracnoides, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Latrodectus mactans*, *Loxosceles reclusa*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y especies de Eriophyidae tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptura oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; especies de Tarsonemidae tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; especies de Tenuipalpidae tales como *Brevipalpus phoenicis*; especies de Tetranychidae tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *Oligonychus pratensis*,

Tijereta (Dermaptera), por ejemplo *forficula auricularia*; y

25 Nematodos, incluyendo nematodos parásitos de las plantas y nematodos que viven en el suelo. Los nematodos parásitos de las plantas incluyen, tales como nematodos de los nódulos de la raíces *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nematodos de las vesículas de las semillas, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos de tallos y bulbos, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos de espiral, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de vaina y vainoides, especies de *Hemicyclophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; nematodos falsos de los bulbos de raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos de punta, especies de *Pratylenchus*; nematodos de las lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos cavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíces regordetas, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrachodorus*; nematodos acróbatas, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de los cítricos, especies de *Tylenchulus*, nematodos perforadores, especie *Xiphinema* y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

Además, la modificación cristalina IV es especialmente útil para el control de plagas en cultivos, en particular de los órdenes Coleoptera, Lepidoptera y Acarina.

50 Adicionalmente, la modificación cristalina IV es especialmente útil para el control de plagas que no afectan cultivos (domésticas, césped, ornamentales). Las plagas que afectan plantas que no son cultivos y plagas de las clases Chilopoda y Diplopoda y de los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera, y Acarina.

Para uso de acuerdo con la presente invención, la modificación cristalina IV puede convertirse en las formulaciones en

las formulaciones habituales, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pulverizados, pastas y gránulos. La forma de uso depende del propósito particular buscado; en cada caso, debe asegurarse una distribución fina y homogénea del compuesto de acuerdo con la invención.

Las formulaciones se preparan de manera conocida (véase, por ejemplo para una revisión US 3,060,084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pages 8-57 y et seq. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), por ejemplo, extendiendo el compuesto activo con auxiliares adecuados para la formulación de agroquímicos tales como solventes y/o vehículos, si se desea surfactantes (por ejemplo, adyuvantes, emulsificantes, agentes de dispersión), perseverantes, agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, formulaciones para tratamientos de semillas también opcionalmente colorantes y/o aglomerantes y/o agentes de gelificación.

Ejemplos de solventes adecuados son agua, solventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso, xileno), para fines (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gama-butilolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. En principio, también pueden utilizarse mezclas de solventes.

Ejemplo de vehículos adecuados son minerales naturales triturados (por ejemplo caolines, arcillas, talco, tiza) y minerales sintéticos triturados (por ejemplo, sílica, silicatos).

Surfactantes adecuados utilizados son sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio del ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenilsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcoholes grasos, ácidos grasos y éteres de glicol de alcoholes grasos sulfatados, adicionalmente condensados de naftalenosulfonato y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o un ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, éter polioxietilenoctilfenol, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, poliglicol éteres de alquilfenol, poliglicol éter de tributilfenilo, poliglicol éter de triestearilfenilo, poliéter alcoholes del alquilarilo, condensados de alcoholes y alcoholes grasos con óxido de etileno, aceite de castor etoxilado, polioxietilenalquil éteres, polioxipropileno etoxilado, acetal del poliglicol éter del alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, licores de desecho de lignosulfitos y metilcelulosa.

Las sustancias que son adecuadas para la preparación de soluciones directamente asperjables, pastas o dispersiones oleosas son fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, tales como queroseno o aceite diesel, adicionalmente aceites de alquitrán de carbón y aceites de origen animal o vegetal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, solventes altamente polares, por ejemplo dimetilsulfóxido, n-metilpirrolidona o agua.

También pueden agregarse a la formulación agentes anticongelantes tales como glicerina, etilenglicol, propilenglicol y bactericidas.

Agentes antiespumantes adecuados son por ejemplo agentes antiespumantes con base en estearato de silicio o magnesio.

Conservantes adecuados son por ejemplo diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico.

Formulaciones para tratamiento de semillas puede comprender adicionalmente enlazantes y opcionalmente colorantes.

Los enlazantes pueden agregarse para mejorar la adhesión de los materiales activos sobre las semillas después del tratamiento. Aglomerantes adecuados son copolímeros de bloque EO/PO tensoactivos pero también polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestireno, polietilenaminas, polietilenamidas, polietileniminas (Lupasol®, Polymin®), poliéteres, poliuretanos, acetato de polivinilo, tilosa y copolímeros derivados de estos polímeros.

Opcionalmente, también puede incluirse colorantes en la formulación. Colorantes o pigmentos adecuados para el tratamiento de formulaciones para semillas son rodamina B, pigmento rojo 112 C.I., rojo solvente 1C.I, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53.1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6,

pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

Ejemplo de un gel gelificante es carragenato (Satiagel®).

5 Los polvos como materiales para dispersión y productos pulverizables pueden prepararse mezclando o triturando concomitantemente las sustancias activas con un vehículo sólido.

Los gránulos, por ejemplo los gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, pueden prepararse enlazando los compuestos activos a vehículos sólidos.

10 Ejemplos de vehículos sólidos son tierras minerales tales como geles de sílica, silicatos, talco, caolín, atapulgita, piedra caliza, cal, tiza, tierra bolar, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomáceas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos triturados, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como pasta de cereal, pasta de corteza de árboles, pasta de madera y pasta de cáscara de nueces, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

15 En general las formulaciones comprenden de 0.1 a 95% en peso, preferiblemente de 0.1 a 90% en peso, de los compuestos activos. En este caso, el compuesto o compuestos activos se emplean en una pureza que va de 90% a 100% peso, preferiblemente de 95% a 100% en peso (de acuerdo con el espectro de RMN).

Para propósitos de tratamiento de semillas, las formulaciones respectivas pueden diluirse 2-10 veces llevando a concentraciones en las preparaciones listas para el uso de 0.01 a 60% en peso de compuesto activo, preferiblemente de 0.1 a 40% en peso.

20 La modificación cristalina IV puede utilizarse como tal, en la forma de sus formulaciones o en formas de uso preparadas a partir de las mismas, por ejemplo, en la forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, productos pulverizables, materiales para esparcir, gránulos directamente asperjables, por medio de aspersión, atomización, pulverización, esparcimiento o vertido. Las formas de uso dependen completamente de los propósitos buscados; se entiende que buscan asegurar en cada caso la distribución más fina posible del compuesto o compuestos activos de acuerdo con la invención.

25 La formas de uso acuosas pueden prepararse a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polveros asperjables, dispersiones en aceite) agregando agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o solvente, pueden homogenizarse en agua por medio de un humectante, compactante, dispersante o emulsificador. Sin embargo, también es posible preparar concentrados compuestos de sustancia activa, humidificador, compactante, dispersante o emulsificador y, si es apropiado, solvente o 30 aceite, y tales concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones del compuesto activo en las preparaciones listas para el uso pueden variar dentro de rangos relativamente amplios. En general, van desde 0.0001 a 10%, preferiblemente desde 0.01 a 1% en peso.

35 El compuesto o compuestos activos pueden usarse exitosamente en el proceso de volumen ultrabajo (ULV), siendo posible aplicar formulaciones que comprenden 95% en peso de compuesto activo, o incluso aplicar el compuesto activo sin aditivos.

Los siguientes son ejemplos de formulaciones: 1. Productos para dilución con agua para aplicaciones foliares. Para propósitos de tratamiento de semilla, tales productos pueden ser aplicados a la semilla diluidos o no diluidos.

A) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

40 Se disuelven 10 partes en peso del compuesto o compuestos activos en 90 partes en peso de agua o de un solvente soluble en agua. Como alternativa, se agregan humectantes u otras auxiliares. El compuesto o compuestos activos se disuelven por dilución con agua, obteniéndose por lo tanto una formulación con 10% (p/p) de compuesto o compuestos activos.

B) Concentrados dispersables (DC)

45 Se disuelven 20 partes en peso del compuesto o compuestos activos en 70 partes en peso de ciclohexanona con la adición de 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo, polivinilpirrolidona. La dilución con agua da una dispersión, mediante lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

C) Concentrados emulsificables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso del compuesto o compuestos activos en 80 partes en peso de xileno con la adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso). La dilución con agua da una emulsión, mediante lo cual se obtiene una formulación con 15% (p/p) de compuesto o compuestos activos.

5 D) Emulsiones (EW, EO, ES)

10 Se disuelven 25 partes en peso del compuesto o compuestos activos en 35 partes en peso xileno con la adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso). Esta mezcla es introducida en 30 partes en peso de agua por medio de una máquina emulsificadora (por ejemplo, Ulturrax) y se transforma en una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión, mediante lo cual se obtiene una formulación de 25% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

E) Suspensiones (SC, OD, FS)

15 En un molino de bolas agitado, se trituran 20 partes en peso del compuesto o compuestos activos con la adición de 10 partes en peso de dispersantes, humectantes y 70 partes en peso de agua o de un solvente orgánico para dar una suspensión fina del compuesto o compuestos activos. La dilución con agua da una suspensión estable del compuesto o compuestos activos, mediante lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de compuesto o compuestos activos.

F) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)

20 Se trituran finamente 50 partes en peso del compuesto o compuestos activos con la adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes y se producen gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de dispositivos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de aspersión, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión o solución estable del compuesto o compuestos activos, mediante lo cual se obtiene una formulación con 50% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

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

25 Se trituran 75 partes en peso del compuesto o compuestos activos en un molino de rotor/estator con la adición de 25% partes en peso de dispersantes, humectantes y sílica gel. La dilución con agua da una dispersión o solución estable del compuesto o compuestos activos, mediante lo cual se obtiene una formulación con 75% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

H) Formulación en gel (GF) (para propósito de tratamiento de semillas solamente)

30 Se agita en un molino de bolas, se trituran 20 partes en peso del compuesto o compuestos activos con la adición de 10 partes en peso de dispersantes, una parte en peso de un agente gelificante/humectante y 70 partes en peso de agua o de un solvente orgánico para dar una suspensión fina del compuesto o compuestos activos. La dilución con agua da una suspensión estable del compuesto o compuestos activos, mediante lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

2. Productos para aplicar no diluidos para aplicaciones foliares. Para propósitos de tratamiento de semillas, tales productos pueden aplicarse diluidos a la semilla.

35 I) Polvos pulverizables (DP, DS)

Se trituran finamente 5 partes en peso del compuesto o compuestos activos y se mezclan de forma íntima con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto da un producto pulverizable que tiene 5% (p/p) del compuesto o compuestos activos.

J) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

40 Se trituran finamente 0.5 partes en peso del compuesto o compuestos activos y se asocian con 95.5 partes en peso de vehículos, obteniéndose por lo tanto una formulación con 0.5% (p/p) del compuesto o compuestos activos. Los métodos corrientes son extrusión, secado por aspersión o lecho fluidizado. Esto da gránulos que pueden aplicarse sin dilución para uso foliar.

K) Soluciones ULV (UL)

Se disuelven 10 partes en peso del compuesto o compuesto activos en 90 partes peso de un solvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto que tiene 10% (p/p) de compuesto o compuestos activos, el cual se aplica sin dilución para uso foliar.

- 5 Las formulaciones convencionales para tratamiento de semillas incluyen por ejemplo concentrados FS, soluciones LS, polvos para tratamientos en seco DS, polvos dispersables en agua para tratamiento en pasta WS, polvos solubles en agua SS y emulsión ES y EC y formulación en gel GF. Estas formulaciones pueden aplicarse a las semillas con o sin dilución. La aplicación de las semillas se lleva a cabo antes de la siembra, bien sea directamente sobre las semillas.
- 10 En una realización preferida una formulación FS se utiliza para el tratamiento de semillas. Típicamente, una formulación FS puede comprender 1-800 g/l del ingrediente activo, 1-200 g/l de surfactante, 0 a 200 g/l de agente anticongelante, 0 a 400 g/l de aglomerante, 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta un litro de un solvente, preferiblemente agua.
- 15 La invención se relaciona en particular con composiciones pesticidas o parasiticidas en la forma de un concentrado de suspensión acuosa (SC). Tales concentrados en suspensión comprenden la modificación cristalina IV en una forma en partículas finamente divididas, donde las partículas de la modificación cristalina IV están suspendidas en un medio acuoso. El tamaño de las partículas de compuesto activo, esto es, el tamaño que no es excedido por el 90% en peso de las partículas del compuesto activo, está típicamente por debajo de 30 μm , en particular por debajo de 20 μm . Ventajosamente, al menos 40% en peso y en particular al menos 60% en peso de las partículas en el SC de acuerdo con la invención tienen diámetros por debajo de 2 μm .
- 20 Además del compuesto activo, el concentrado en suspensión típicamente comprende surfactantes, y también, si es apropiado, agentes antiespumantes, espesantes, agentes anticongelantes, estabilizadores (biocidas) agentes para ajustar el pH y agentes anticompactantes.
- En tales SC, la cantidad del compuesto activo, esto es, la cantidad total de la modificación cristalina IV y, si es apropiado, los compuestos activos adicionales está usualmente en el rango de 10 a 70% en peso, en particular en el rango de 20 a 50% en peso, con base en el peso total del concentrado de suspensión.
- 25 Los surfactantes preferidos son surfactantes aniónicos y iónicos. La cantidad de surfactantes generalmente ira de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso y particularmente de forma preferible de 1 a 10% en peso, con base en el peso total del SC de acuerdo con la invención. Preferiblemente, los surfactantes comprenden al menos un surfactante aniónico y al menos un surfactante no iónico, estando la relación de surfactante aniónico a no iónico típicamente en el rango de 10:1 a 1:10.
- 30 Ejemplo de surfactantes aniónicos incluyen sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfatos de alquilariléter, fosfatos de alquilpoliglicoléter, fosfatos de poliarilfeniléter, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, táuridos, sarcósidos, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, ácidos lignosulfónicos, condensados de naftalenosulfonados con formaldehído o formaldehído difenol y, si es apropiado, urea, y también condensados de ácido fenilsulfónico, formaldehído y urea, licores residuales de lignosulfito y lignosulfonatos, fosfatos del alquilo, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo, fosfatos de triestirilo, y también policarboxilatos, tales como, por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF), incluyendo las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y aminas de las sustancias mencionadas anteriormente.
- 35 Los surfactantes aniónicos preferidos son aquellos que portan al menos un grupo sulfonato, y en particular sus sales de metales alcalinos y amonio.
- 40 Ejemplos de surfactantes no iónicos comprenden alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de aminas grasas, ésteres de ácidos grasos de polioxietilenglicol, alcoxilados de aceite de castor, alcoxilados de ácidos grasos, alcoxilados de amidas grasas, polidietanolamidas grasas, etoxilados de lanolina, poliglicol ésteres de ácidos grasos, alcohol isotridecílico, amidas grasas, metilcelulosa, ésteres de ácidos grasos, alquilpoliglicólicos, ésteres de ácidos grasos de glicerol, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/propilenglicol, glicol alquil éteres de polietileno, glicol alquil éteres de polipropileno, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol (copolímeros de bloque de óxido polietileno/óxido de polipropileno) y mezclas de los mismos. Surfactantes no iónicos preferidos son etoxilados de alcoholes grasos, poliglicósidos de alquilo, ésteres de glicerol de ácidos grasos, alcoxilados de aceite de castor, alcoxilados de ácidos grasos, alcoxilados de amidas óxido de propileno y mezclas de las mismas.
- 45 En particular, las SC de acuerdo con la invención comprenden al menos un surfactante que mejora la humectación de las partes de la planta por la forma de aplicación acuosa (agente humectante) y al menos un surfactante que estabiliza
- 50

la dispersión de las partículas del compuesto activo en el SC (dispersante). La cantidad de agente humectante está típicamente en el rango que va de 0.5 a 10% en peso, en particular de 0.5 a 5% en peso y especialmente de 0.5 a 3% en peso, con base en el peso total del SC. La cantidad de dispersante está típicamente entre 0.5 a 10% en peso y en particular de 0.5 a 5% en peso, con base en el peso total del SC.

5 Los agentes humectantes preferidos son de naturaleza aniónica o no iónica y se seleccionan, por ejemplo, a partir de ácidos naftalenosulfónicos incluyendo sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina, adicionalmente etoxilados de alcoholes grasos, alquil poliglicósidos, ésteres de glicerol de ácidos grasos, alcoxilados de aceite de castor, alcoxilados de ácidos grasos, alcoxilados de amidas grasas, polidietanolamidas grasas, etoxilados de lanolina y poliglicol ésteres de ácidos grasos.

10 Los dispersantes preferidos son de naturaleza aniónica o no iónica, por ejemplo, a partir de copolímeros de polietilenglicol/polipropilenglicol, éteres de alquilo de polietilenglicol, éteres de alquilo de polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo fosfatos de triestirilo, ácidos lignosulfónicos, condensados de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol y, si es apropiado, urea, y también condensados de ácido fenilsulfónico, formaldehído y urea, licores residuales de lignosulfito y lignosulfonatos, policarboxilatos, tales como, por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido /olefina (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF), incluyendo las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina de las sustancias antes mencionadas.

15 Aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes) adecuados para el SC de acuerdo con la invención son en particular compuestos que confieren a la formulación propiedades de flujo pseudoplásticas, por ejemplo, alta viscosidad en el estado de reposo y baja viscosidad en estado de agitación. Son adecuados, en principio, todo los compuestos utilizados para este propósito en concentrados en suspensión. Puede hacerse mención, por ejemplo, de sustancias inorgánicas, tales como bentonitas o atapulgitas (por ejemplo Attaclay® de Engelhardt), y sustancias orgánicas, tales como polisacáridos y heteropolisacáridos, tales como goma de xantano, tales como las que se venden bajo las marcas comerciales Kelzan® de Kelco, Rhodopol® 23 de Rhone Poulenc o Veegum® R.T. Vanderbilt, y se da preferencia al uso de goma de xantano. Frecuentemente, la cantidad de aditivos modificadores de la viscosidad va de 0.1 a 5% en peso, con base en el peso total del SC.

20 Los agentes antiespumantes adecuados para SC de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona conocidas por este propósito (Silikon® SRE, de Wacker, o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, desespumantes del tipo de dispersiones acuosas de ceras, desespumantes sólidos (Así llamados Compuestos), compuestos organofluorados y mezclas de los mismos. La cantidad de agente antiespumante va típicamente de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso total del SC.

25 Los bactericidas pueden agregarse para estabilizar los concentrados en suspensión de acuerdo con la invención. Bactericidas adecuados son los basados en isotiazolonas, por ejemplo Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie o Kathon® MK de Rohm & Haas. La cantidad de bactericidas va típicamente de 0.05 a 0.5% en peso, con base en el peso total DSC.

30 Los agentes anticongelantes adecuados son polioles líquidos, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerol. La cantidad de agentes anticongelantes va generalmente de 1 a 20% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, con base en el peso total del concentrado en suspensión.

35 Si es apropiado, los SC de acuerdo con la invención pueden comprender reguladores para regular el pH. Ejemplos de reguladores son sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

40 La invención se relación en particular con composiciones pesticidas o parasiticidas en la formas de gránulos dispersables en agua (WG) o un polvo dispersable en agua (WP). Tales formulaciones comprenden la modificación cristalina IV en una forma de partículas finamente divididas, donde las partículas de la modificación cristalina IV se homogenizan en una forma sólida o de polvo. El tamaño de las partículas de compuestos activos, esto es, el tamaño que no es excedido por el 90% en peso de las partículas del compuesto activo, esta típicamente por debajo de 30 µm, en particular por debajo de 20 µm. Ventajosamente, al menos el 40% en peso y en particular al menos el 60% en peso de las partículas en la WG o WP de acuerdo con la invención tienen diámetros por debajo de 5 µm.

45 Además del compuesto activo, los polvos dispersables en agua y gránulos dispersables en agua comprenden típicamente surfactantes, y también, si es apropiado, agentes antiespumantes, agentes de relleno, enlazantes y agentes anticompactantes.

En tales WG y WP, la cantidad de compuesto activo, esto es, la cantidad total de la modificación cristalina IV y, si es apropiado, compuestos adicionales activos, está usualmente en el rango de 10 a 90% en peso, en particular en el rango

de 20 a 75% en peso, con base en el peso total del WG/WP.

Surfactantes preferidos son surfactantes aniónicos y no iónicos. La cantidad de surfactantes generalmente estará de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso y particularmente de forma preferible de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de WG o WP de acuerdo con la invención. Preferiblemente, los surfactantes comprenden al menos un surfactante aniónico y al menos un surfactante no iónico, estando la relación de surfactante aniónico a no iónico típicamente en el rango de 10:1 a 1:10.

Ejemplos de surfactantes aniónicos incluyen sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfatos de alquilaril éter, fosfatos de alquilpoliglicol éter, fosfatos de poliarilfenil éter, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, táuridos, sarcósidos, ácidos grasos, ácidos alquil naftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, ácidos lignosulfónicos, condensados de naftaleno sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol, y si es apropiado, urea, y también condensados de ácido fenilsulfónico, formaldehído y urea, licores residuales de lignosulfito y lignosulfonatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo fosfatos de triestirilo, y también policarboxilatos, tales como, por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefinas (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF), incluyendo las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina de las sustancias mencionadas anteriormente. Surfactantes aniónicos preferidos son aquellos que portan al menos un grupo sulfonato, y en particular sus sales de metales alcalinos y de amonio.

Ejemplo de surfactantes no iónicos comprenden alcoxilatos del alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de aminas grasas, ésteres de polioxietilén glicerol de ácidos grasos, alcoxilatos de aceite de castor, alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de amidas grasas, polidietanolaminas grasas, etoxilados de lanolina, poliglicol ésteres de ácidos grasos, alcohol isotridecílico, amidas grasas, metilcelulosa, ésteres de ácidos grasos, poliglicósidos de alquilo, glicerol ésteres de ácidos grasos, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, ésteres de alquilo de polietilenglicol, ésteres de alquilo de polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, (copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno) y mezclas de los mismos. Surfactantes no iónicos preferidos son etoxilados de alcoholes grasos, poliglicósidos de alquilo, glicerol ésteres de ácidos grasos, alcoxilados de aceite de castor, alcoxilados de ácidos grasos, alcoxilados de amidas grasas, etoxilados de lanolina, poliglicol ésteres de ácidos grasos y copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno y mezclas de los mismos.

En particular, los WG o WP de acuerdo con la invención comprenden al menos un surfactante que mejora la humectación de la formulación por la forma de aplicación acuosa (agente humectante) y al menos un surfactante que permite la dispersión de las partículas de compuestos activos en diluciones acuosas. La cantidad de agente humectante está típicamente en el rango de 0.5 a 10% en peso, en particular de 0.5 a 5% en peso y especialmente de 0.5 a 3% en peso, con base en el peso total de WG/WP. La cantidad de dispersante va típicamente de 0.5 a 10% en peso y en particular de 2.0 a 8% en peso, con base en el peso total de WG/WP.

Agentes humectantes preferidos son de naturaleza aniónica o no iónica y se seleccionan, por ejemplo, a partir de ácidos naftaleno sulfónicos, incluyendo sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina, adicionalmente etoxilados de alcoholes grasos, poliglicósidos de alquilo, ésteres de glicerol de ácidos grasos, alcoxilados de aceite de castor, alcoxilados de ácidos grasos, alcoxilados de amidas grasas, polidietanolaminas grasas, etoxilados de lanolina y ésteres de poliglicol de ácidos grasos.

Dispersantes preferidos son de naturaleza aniónica y no iónica, por ejemplo, de copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, ésteres de alquilo de polietilenglicol, ésteres de alquilo de polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, fosfatos de alquilarilo, por ejemplo fosfatos de triestirilo, fosfatos de sodio, laurilsulfato de sodio, goma de celulosa modificada, polivinilpirrolidona, ácidos lignosulfónicos, condensados de naftaleno sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol, y, si es apropiado, urea, y también condensados de ácido fenilsulfónico, formaldehído y urea, licores de desecho de lignosulfitos y lignosulfonatos, policarboxilatos tales como por ejemplo, poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF), incluyendo las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina de las sustancias mencionadas anteriormente.

Agentes antiespumantes adecuados para WG o WP de acuerdo con la invención son, por ejemplo, jabones de sebo conocidos para este propósito (Agnique Soap L, Foamaster Soap L), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos. La cantidad de agente antiespumante va típicamente de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso total de WG/WP.

Agentes de relleno, enlazantes o agentes dispersantes adicionales adecuados para WG y WP de acuerdo con la invención constituyen típicamente el resto de la formulación. Típicamente estos son por ejemplo caolín o arcilla de atapulgita, sílica ahumada o precipitada; tierras de diatomeas, sulfato de amonio o silicato de calcio.

Se prefieren composiciones pesticidas o parasitcidas que comprenden:

5 La modificación cristalina IV o una mezcla sinérgica pesticida o parasitcida que comprende, como componentes activos, la modificación cristalina IV y uno o mas compuestos pesticidas o parasitcida, y vehículos aceptables en formulaciones pesticidas o parasitcidas y/o auxiliares, en al forma de un concentrado en suspensión acuosa.

Se prefieren composiciones pesticidas o parasitcidas que comprenden:

10 La modificación cristalina IV o mezcla sinérgica pesticida o parasitcida que comprende, como componentes activos, la modificación cristalina IV y uno o más compuestos pesticidas o parasitcidas, y vehículos y/o auxiliares aceptables desde el punto de vista de pesticidas o parasitcidas, en la forma de gránulos dispersables en agua.

Se prefieren composiciones pesticidas o parasitcidas que comprenden:

15 La modificación cristalina IV o una mezcla sinérgica pesticida o parasitcida que comprende, como componentes activos, la modificación cristalina y uno o más compuestos pesticidas o parasitcidas, y vehículos y/o auxiliares aceptables en formulaciones pesticidas o parasitcidas, en la forma de un polvo dispersable en agua.

La modificación cristalina IV es efectiva a través tanto de contacto como de ingestión.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la modificación cristalina IV se emplea a través de aplicación en suelo. La aplicación en el suelo es especialmente favorable para uso contra hormigas, termitas, grillos o cucarachas.

20 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, para uso contra plagas que no atacan a cultivos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, langostas o cucarachas la modificación cristalina IV se prepara en una preparación en sebo.

25 El sebo puede ser una preparación, sólida o semisólida (por ejemplo un gel). Los sebos sólidos pueden conformarse en varias formas y configuraciones adecuadas para la aplicación respectiva, por ejemplo, gránulos, bloques, barras, discos. Los sebos líquidos pueden rellenarse en diversos dispositivos para asegurar una aplicación apropiada, por ejemplo, contenedores abiertos, dispositivos de aspersión, dispositivos de goteo o fuentes de evaporación. Los geles pueden basarse en matrices acuosas u oleosas y pueden formularse para las necesidades particulares en términos de dureza, retención de humedad o características en envejecimiento.

30 El sebo empleado en la composición es un producto que es suficientemente atractivo para incitar a los insectos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc. o cucarachas a comerlo. Este agente de atracción puede escogerse entre estimulantes de la alimentación o feromonas o paraferomonas sexuales. Los estimulantes de alimentación adecuados escogen, por ejemplo, a partir de proteínas animales y/o vegetales (carne, pescado, torta de sangre, partes de insectos, polvo de grillos, yema de huevo), de grasas aceites de origen animal o vegetal, y mono, oligo o poliorganosacáridos, especialmente de sacarosa, lactosa, fructosa , dextrosa, glucosa, almidón, pectina o incluso melazas o miel, o de sales tales como sulfato de amonio, carbonato de amonio o acetato de amonio. Partes frescas o decadentes de frutas, cultivos, plantas, animales, insectos o partes específicas de los mismos pueden servir también como estimulante para la alimentación. Se sabe que las feromonas son más específicas para los insectos. Las feromonas específicas se describen en la literatura y son conocidas por los expertos en la técnica.

40 Las composiciones de esta invención también pueden contener otros ingredientes activos, por ejemplo otras pesticidas, insecticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes tales como nitrato de amonio, urea, potasa y superfosfatos, fitotóxicos y reguladores del crecimiento de los plantas, aseguradores y nematocidas. Estos ingredientes adicionales pueden utilizarse de forma secuencial o en combinación con las composiciones antes descritas, si es apropiado también agregado solo inmediatamente antes del uso (mezcla en el tanque). Por ejemplo, las plantas pueden asperjarse con una composición de esta invención bien sea antes o después de ser tratadas con otros ingredientes activos.

45 La siguiente lista de compuestos pesticidas o parasitcidas que pueden utilizarse junto con la modificación cristalina IV de acuerdo con la invención pretende ilustrar las posibles combinaciones, pero no impone ninguna limitación:

50 A.1. Organo(tio) fosfatos: acephate, azamethiphos, azinphos-metil, clorpirifos, clorpirifos-metil, clorfenvinphos, diazinon, diclorvos, dicrotophos, dimethoate, disulfoton, etion, fenitroton, fention, isoxation, malation, methamidophos, methidation, metil-paration, mevinphos, monocrotophos, oxydemeton-metil, paraoxon, paration, fenthioate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, pirimiphos-metil, profenofos,protiofos, sulprophos, tetraclorvinphos, terbufos, triazophos, triclofon;

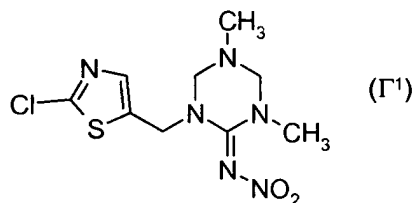
A.2. Carbamatos: alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furatiocarb, metiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamate;

A.3. Piretroides: allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyfenothrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, betacypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pirethrin I y II, resmethrin, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin, profluthrin, dimefluthrin;

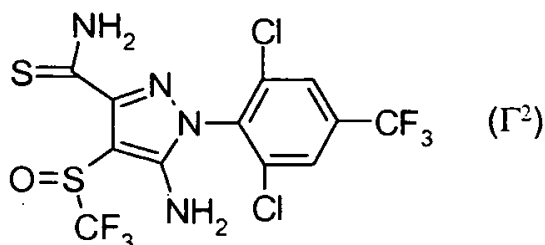
A.4. Reguladores del crecimiento: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazuron, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazol, clofentazine; b) antagonistas de ecdisona antagonistas: halofenozide, metoxifenozide, tebufenozide, azadirachtin; c) juvenoides: piriproxyfen, methoprene, fenoxycarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: spiroticlofen, spiromesifen, spirotetramat;

A.5 Compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpiram, acetamiprid, thiacloprid;

el compuesto tiazol de la fórmula Γ^1



A.6. Compuestos antagonistas de GABA: acetoprole, endosulfan, ethiprole, fipronil, vanilprole, pirafluprole, piriprole, el compuesto fenilpirasol de fórmula Γ^2



A.7. Insecticidas macrocíclicos de lactona: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad;

A.8. Compuestos METI I: fenazaquin, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

A.9. Compuestos METI II y III: acequinocyl, fluacyprim, hydrametilnon;

A.10. Compuestos desacomplantes: clorfenapir;

A.11. Compuestos inhibidores de la fosforilación oxidativa: cyhexatin, diafenthiuron, fenbutatin óxido, propargita;

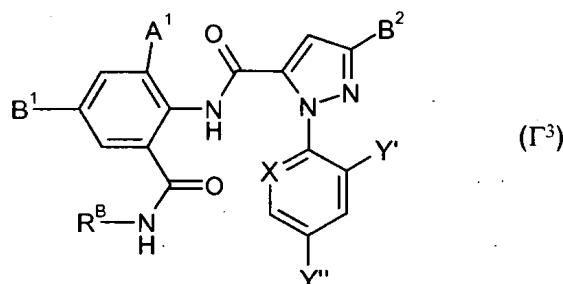
A.12. Compuestos perturbadores del enmohecimiento: ciromazina;

A.13. Compuestos inhibidores de la función mixta de la oxidasa: butóxido de piperonilo;

A.14. Compuestos bloqueadores del canal del sodio: indoxacarb, metaflumizone,

A.15. Diversos: benclothiaz, bifenazate, cartap, flonicamid, piridaly, pymetrozine, sulfur, tiocyclam, flubendiamida, cyenopirafen, flupirazofos, cyflumetofen, amidoflumet,

Los compuestos de antranilamida de la fórmula Γ^3



en donde A¹ es CH₃, Cl, Br, I, C-H, C-Cl, C-F o N, Y' es F, Cl, o Br, Y'' es hidrógeno, F, Cl, CF₃, B¹ es hidrógeno, Cl, Br, I, CN, B² es Cl, Br, CF₃, OCF₂CH₃, OCF₂H, y RB es hidrógeno, CH₃ o CH(CH₃)₂, y los compuestos malononitrilo como se describe en 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, o WO 05/63694, especialmente los compuestos malononitrilo CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)CH₂CH₂CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₅CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluorometil-butil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), F₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6-Nonafluoro-hexil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), F₂H(CF₂)₃CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Nonafluoro-pentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), CF₃(CF₂)₂CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butil)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo) y CF₃CF₂CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-pentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propil)-malononitrilo).

Los compuestos comercialmente disponibles del grupo A pueden encontrarse en The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council (2003) entre otras publicaciones. Las tioamidas de fórmula Γ² y su preparación han sido descritas en WO 98/28279. La lepimectina es conocida de Agro Project, PJB Publications Ltd, Noviembre 2004. El benclotiaz y su preparación han sido descritos en EP-A1 454621. El Methidation y el Paraoxon y su preparación están descritos en Farm Chemicals Handbook, Volume 88, Meister Publishing Company, 2001. Acetoprole y su preparación se han descrito en WO 98/28277. Metaflumizone y su preparación se han descrito en EPA1 462 456. Flupirazofos se ha descrito en Pesticide Science 54, 1988, p.237-243 y en US 4822779. Pirafluprole y su preparación se han descrito en JP 2002193709 y en WO 01/00614. Piriprole y su preparación se han descrito en WO 98/45274 y en US 6335357. Amidoflumet y su preparación se han descrito en US 6221890 y en JP 21010907. Flufenimer y su preparación se han descrito en WO 03/007717 y en WO 03/007718. Cyflumetofen y su preparación se han descrito en WO 04/080180. Anthranilamidas de fórmula Γ³ y su preparación se han descrito en WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; y WO 05/118552. Los compuestos malononitrilo CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)CH₂CH₂CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₅CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluorometil-butil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6-Nonafluoro-hexil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), F₂H(CF₂)₃CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Nonafluoro-pentil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CF₂)₂CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butil)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo) y CF₃CF₂CH₂C(CN)CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-pentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propil)-malononitrilo) se han descrito en WO 05/63694.

La siguiente lista de compuestos fungicidas que pueden utilizarse junto con la modificación cristalina IV de acuerdo con la invención pretende ilustrar las combinaciones posibles, pero no impone ninguna limitación:

Se prefieren las mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I.

Se prefieren las mezclas terciarias que contienen la modificación IV como compuesto I, un compuesto IIA y compuesto IIB.

Se prefieren las mezclas cuaternarias que contienen la modificación IV como compuesto I, un compuesto IIA, y dos compuestos IIB1 y IIB2, respectivamente.

Especialmente se prefieren las mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida IIA seleccionado de la lista que comprende azoles: cyproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, ipconazol, metconazol, propiconazol, protriocanazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefon, triticonazol, cyazofamid, imazalil, procloraz, triflumizol, benomyl, carbendazim, thiabendazol, ethaboxam, y hymexazol.

Se prefieren especialmente mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida IIA seleccionado de la lista que comprende estrobilurinas: azoxystrobin, dimoxystrobin, enestroburin, fluoxastrobin, kresoximmethyl, metominostrobin, picoxystrobin, piraclostrobin, trifloxystrobin, metil (2-cloro-5-[1-(3-metilbenziloxiimino) etil]bencil)carbamato, metil (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ylmetoxiimino)etil]bencil)carbamato, y metil 2-(orto-(2,5-dimetilfenilo)metil)fenil)-3-metoxiacrilato;

Se prefieren especialmente mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida IIA seleccionado de la lista que comprende carboxamidas: boscalid, carboxin, benalaxyl, fenhexamid, flutolanil, furametpir, metalaxyl, mefenoxam (metalaxil-M), ofurace, oxadixyl, oxycarboxin, pentiopirad, thifluzamida, tiadinil, dimethomorph, fluopicolide (picobenzamid), diclocymet, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metilthiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metilthiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metilthiazol-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida; 3,4-dicloro-N-(2'-cyanofenil)isothiazol-5-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-dicloro-bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-difluoro-bifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-clorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-3-clorofluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-(2-cloro-1,1,2-trifluoroetoxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(2-clor-1,1,2-trifluoroetoxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometil)obifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometil)obifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; y ácido 5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxílico [2-(1,2-dimetilpropil)-fenil]-amida.

Se prefieren especialmente mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida IIA seleccionado de la lista que comprende los compuestos heterocíclicos: pirimethanil, fenpiclonil, fludioxonil, aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph, iprodione, procymidone, famoxadone, fenamidone, oclthilnone, probenazol, diclomazine, piroquilon, proquinazid, tricyclazol, captafol, captan, dazomet, fenoxanil, quinoxifen, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin,6-(3,4-dicloro-fenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-il-amina, 6(4-tert-butilfenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-metil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-metil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimi-dine-7-ilamina, 6-metil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-etil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 5-etil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina,6-octil-5-propil-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina,5-metoximetil-6-octil-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, 6-octil-5-trifluorometil-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, y 5-trifluorometil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina.

Se prefieren especialmente mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida IIA seleccionado de la lista que comprende carbamatos: mancozeb, maneb, metam, metiram, ferbam, propineb, thiram, zineb, ziram; diethofencarb, iprovalicarb, propamocarb, y metil 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metilbutirilamino) propanoato.

Especialmente preferidas son las mezclas binarias que contienen la modificación IV como compuesto I y un compuesto fungicida II ha seleccionado de la lista que comprende: guazatine; estreptomycin, validamycin A; binapacryl, dinocap, dinobuton; dithianon, isoprotiolane; sales de fentin tales como fentin-acetate; edifenphos, iprobenfos, fosetyl, pirazophos, clorothalonil, diclofluanid, flusulfamida, ftalida, quintozene, tiophanate-metil, tolylfluanid; acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato básico de cobre, azufre; cyflufenamid, cymoxanil, dimethirimol, ethirimol, furalaxyl, metrafenone, y spiroxamina.

Los compuestos activos IIA mencionados anteriormente, su preparación y su acción contra hongo nocivos son conocidos en general (cf.: <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); están disponibles comercialmente. Los

5 compuestos nombrados de acuerdo con IUPAC, su preparación y su actividad fungicida son también conocidos de la misma forma a partir de 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, y solicitud EP No. 06123463.9

Con respecto a sus uso pretendido, se prefieren especialmente las siguiente mezclas terciarias y cuaternarias de la modificación IV como compuesto I:

- 10 Tabla 1
- Mezclas donde el compuesto IIA es trifloxystrobin y la combinación de la compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponden a una línea de la Tabla Q.
- Tabla 2
- 15 Mezclas donde el compuesto IIA es azoxystrobin, y la combinación de la compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponden a una línea de la Tabla Q.
- Tabla 3
- Mezclas donde el compuesto IIA es piraclostrobina y la combinación de la compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una línea de la Tabla Q.
- Tabla 4
- 20 Mezclas donde el compuesto IIA es boscalid y la combinación de la compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una línea de la Tabla Q.
- Tabla 5
- Mezclas en donde el compuesto IIA es metalaxilo, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.
- 25 Tabla 6
- Mezclas en donde el compuesto IIA es metalaxil-M, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.
- Tabla 7
- 30 Mezclas en donde el compuesto IIA es cyproconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.
- Tabla 8
- Mezclas en donde el compuesto IIA es epoxiconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.
- Tabla 9
- 35 Mezclas en donde el compuesto IIA es fenbuconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.
- Tabla 10
- Mezclas en donde el compuesto IIA es fluquinconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 11

Mezclas en donde el compuesto IIA es flutriafol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 12

5 Mezclas en donde el compuesto IIA es ipconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 13

Mezclas en donde el compuesto IIA es metconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

10 Tabla 14

Mezclas en donde el compuesto IIA es propiconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 15

15 Mezclas en donde el compuesto IIA es protioconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 16

Mezclas en donde el compuesto IIA es tebuconazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 17

20 Mezclas en donde el compuesto IIA es triadimenol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 18

Mezclas en donde el compuesto IIA es triticonazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

25 Tabla 19

Mezclas en donde el compuesto IIA es imazalil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 20

30 Mezclas en donde el compuesto IIA es procloraz, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 21

Mezclas en donde el compuesto IIA es carbendazim, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 22

35 Mezclas en donde el compuesto IIA es thiabendazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 23

Mezclas en donde el compuesto IIA es ethaboxam, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 24

5 Mezclas en donde el compuesto IIA es hymexazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 25

Mezclas en donde el compuesto IIA es pirimethanil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

10 Tabla 26

Mezclas en donde el compuesto IIA es fludioxonil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 27

15 Mezclas en donde el compuesto IIA es aldimorph, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 28

Mezclas en donde el compuesto IIA es dodemorph, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 29

20 Mezclas en donde el compuesto IIA es fenpropimorph, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 30

Mezclas en donde el compuesto IIA es iprodione, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

25 Tabla 31

Mezclas en donde el compuesto IIA es captan, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 32

30 Mezclas en donde el compuesto IIA es fenoxanil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 33

Mezclas en donde el compuesto IIA es probenazol, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 34

35 Mezclas en donde el compuesto IIA es mancozeb, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 35

Mezclas en donde el compuesto IIA es metiram, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 36

5 Mezclas en donde el compuesto IIA es thiram, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 37

Mezclas en donde el compuesto IIA es ziram, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

10 Tabla 38

Mezclas en donde el compuesto IIA es guazatin, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 39

15 Mezclas en donde el compuesto IIA es tiophanate-metil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 40

Mezclas en donde el compuesto IIA es clorothalonil, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla 41

20 Mezclas en donde el compuesto IIA es metrafenone, y la combinación de los compuestos IIB1 y IIB2 en cada caso corresponde a una fila de la Tabla Q.

Tabla Q

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-1	azoxystrobin	-	M-38	azoxystrobin	metrafenone
M-2	azoxystrobin	boscalid	M-39	trifloxystrobin	-
M-3	azoxystrobin	metalaxyl	M-40	trifloxystrobin	boscalid
M-4	azoxystrobin	cyproconazol	M-41	trifloxystrobin	metalaxyl
M-5	azoxystrobin	epoxiconazol	M-42	trifloxystrobin	cyproconazol
M-6	azoxystrobin	fenbuconazol	M-43	trifloxystrobin	epoxiconazol
M-7	azoxystrobin	fluquinconazol	M-44	trifloxystrobin	fenbuconazol
M-8	azoxystrobin	flutriafol	M-45	trifloxystrobin	fluquinconazol
M-9	azoxystrobin	ipconazol	M-46	trifloxystrobin	flutriafol
M-10	azoxystrobin	metconazol	M-47	trifloxystrobin	ipconazol
M-11	azoxystrobin	propiconazol	M-48	trifloxystrobin	metconazol
M-12	azoxystrobin	protioconazol	M-49	trifloxystrobin	propiconazol
M-13	azoxystrobin	tebuconazol	M-50	trifloxystrobin	protioconazol
M-14	azoxystrobin	triadimenol	M-51	trifloxystrobin	tebuconazol
M-15	azoxystrobin	triticonazol	M-52	trifloxystrobin	triadimenol
M-16	azoxystrobin	imazalil	M-53	trifloxystrobin	triticonazol
M-17	azoxystrobin	procloraz	M-54	trifloxystrobin	imazalil
M-18	azoxystrobin	carbendazim	M-55	trifloxystrobin	procloraz
M-19	azoxystrobin	thiabendazol	M-56	trifloxystrobin	carbendazim
M-20	azoxystrobin	ethaboxam	M-57	trifloxystrobin	thiabendazol
M-21	azoxystrobin	hymexazol	M-58	trifloxystrobin	ethaboxam
M-22	azoxystrobin	pirimethanil	M-59	trifloxystrobin	hymexazol
M-23	azoxystrobin	fludioxonil	M-60	trifloxystrobin	pirimethanil
M-24	azoxystrobin	aldimorph	M-61	trifloxystrobin	fludioxonil
M-25	azoxystrobin	dodemorph	M-62	trifloxystrobin	aldimorph
M-26	azoxystrobin	fenpropimorph	M-63	trifloxystrobin	dodemorph
M-27	azoxystrobin	iprodione	M-64	trifloxystrobin	fenpropimorph
M-28	azoxystrobin	captan	M-65	trifloxystrobin	iprodione
M-29	azoxystrobin	fenoxanil	M-66	trifloxystrobin	captan
M-30	azoxystrobin	probenazol	M-67	trifloxystrobin	fenoxanil
M-31	azoxystrobin	mancozeb	M-68	trifloxystrobin	probenazol
M-32	azoxystrobin	metiram	M-69	trifloxystrobin	mancozeb
M-33	azoxystrobin	thiram	M-70	trifloxystrobin	metiram
M-34	azoxystrobin	ziram	M-71	trifloxystrobin	thiram
M-35	azoxystrobin	guazatin	M-72	trifloxystrobin	ziram
M-36	azoxystrobin	tiophanate-metil	M-73	trifloxystrobin	guazatin
M-37	azoxystrobin	clorothalonil	M-74	trifloxystrobin	tiophanate-metil

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-75	trifloxystrobin	clorothalonil			metil
M-76	trifloxystrobin	metrafenone	M-113	orysastrobin	clorothalonil
M-77	orysastrobin	-	M-114	orysastrobin	metrafenone
M-78	orysastrobin	boscalid	M-115	piraclostrobin	-
M-79	orysastrobin	metalaxyl	M-116	piraclostrobin	boscalid
M-80	orysastrobin	cyproconazol	M-117	piraclostrobin	metalaxyl
M-81	orysastrobin	epoxiconazol	M-118	piraclostrobin	cyproconazol
M-82	orysastrobin	fenbuconazol	M-119	piraclostrobin	epoxiconazol
M-83	orysastrobin	fluquinconazol	M-120	piraclostrobin	fenbuconazol
M-84	orysastrobin	flutriafol	M-121	piraclostrobin	fluquinconazol
M-85	orysastrobin	ipconazol	M-122	piraclostrobin	flutriafol
M-86	orysastrobin	metconazol	M-123	piraclostrobin	ipconazol
M-87	orysastrobin	propiconazol	M-124	piraclostrobin	metconazol
M-88	orysastrobin	protioconazol	M-125	piraclostrobin	propiconazol
M-89	orysastrobin	tebuconazol	M-126	piraclostrobin	protioconazol
M-90	orysastrobin	triadimenol	M-127	piraclostrobin	tebuconazol
M-91	orysastrobin	triticonazol	M-128	piraclostrobin	triadimenol
M-92	orysastrobin	imazalil	M-129	piraclostrobin	triticonazol
M-93	orysastrobin	procloraz	M-130	piraclostrobin	imazalil
M-94	orysastrobin	carbendazim	M-131	piraclostrobin	procloraz
M-95	orysastrobin	thiabendazol	M-132	piraclostrobin	carbendazim
M-96	orysastrobin	ethaboxam	M-133	piraclostrobin	thiabendazol
M-97	orysastrobin	hymexazol	M-134	piraclostrobin	ethaboxam
M-98	orysastrobin	pirimethanil	M-135	piraclostrobin	hymexazol
M-99	orysastrobin	fludioxonil	M-136	piraclostrobin	pirimethanil
M-100	orysastrobin	aldimorph	M-137	piraclostrobin	fludioxonil
M-101	orysastrobin	dodemorph	M-138	piraclostrobin	aldimorph
M-102	orysastrobin	fenpropimorph	M-139	piraclostrobin	dodemorph
M-103	orysastrobin	iprodione	M-140	piraclostrobin	fenpropimorph
M-104	orysastrobin	captan	M-141	piraclostrobin	iprodione
M-105	orysastrobin	fenoxanil	M-142	piraclostrobin	captan
M-106	orysastrobin	probenazol	M-143	piraclostrobin	fenoxanil
M-107	orysastrobin	mancozeb	M-144	piraclostrobin	probenazol
M-108	orysastrobin	metiram	M-145	piraclostrobin	mancozeb
M-109	orysastrobin	thiram	M-146	piraclostrobin	metiram
M-110	orysastrobin	ziram	M-147	piraclostrobin	thiram
M-111	orysastrobin	guazatin	M-148	piraclostrobin	ziram
M-112	orysastrobin	tiophanate-	M-149	piraclostrobin	guazatin

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-150	piraclostrobin	tiophanate-metil	M-187	boscalid	tiophanate-metil
M-151	piraclostrobin	clorothalonil	M-188	boscalid	clorothalonil
M-152	piraclostrobin	metrafenone	M-189	boscalid	metrafenoe
M-153	boscalid	-	M-190	metalaxyl	-
M-154	boscalid	metalaxyl	M-191	metalaxyl	cyproconazol
M-155	boscalid	cyproconazol	M-192	metalaxyl	epoxiconazol
M-156	boscalid	epoxiconazol	M-193	metalaxyl	fenbuconazol
M-157	boscalid	fenbuconazol	M-194	metalaxyl	fluquinconazol
M-158	boscalid	fluquinconazol	M-195	metalaxyl	flutriafol
M-159	boscalid	flutriafol	M-196	metalaxyl	ipconazol
M-160	boscalid	ipconazol	M-197	metalaxyl	metconazol
M-161	boscalid	metconazol	M-198	metalaxyl	propiconazol
M-162	boscalid	propiconazol	M-199	metalaxyl	protioconazol
M-163	boscalid	protioconazol	M-200	metalaxyl	tebuconazol
M-164	boscalid	tebuconazol	M-201	metalaxyl	triadimenol
M-165	boscalid	triadimenol	M-202	metalaxyl	triticonazol
M-166	boscalid	triticonazol	M-203	metalaxyl	imazalil
M-167	boscalid	imazalil	M-204	metalaxyl	procloraz
M-168	boscalid	procloraz	M-205	metalaxyl	carbendazim
M-169	boscalid	carbendazim	M-206	metalaxyl	thiabendazol
M-170	boscalid	thiabendazol	M-207	metalaxyl	ethaboxam
M-171	boscalid	ethaboxam	M-208	metalaxyl	hymexazol
M-172	boscalid	hymexazol	M-209	metalaxyl	pirimethanil
M-173	boscalid	pirimethanil	M-210	metalaxyl	fludioxonil
M-174	boscalid	fludioxonil	M-211	metalaxyl	aldimorph
M-175	boscalid	aldimorph	M-212	metalaxyl	dodemorph
M-176	boscalid	dodemorph	M-213	metalaxyl	fenpropimorph
M-177	boscalid	fenpropimorph	M-214	metalaxyl	iprodione
M-178	boscalid	iprodione	M-215	metalaxyl	captan
M-179	boscalid	captan	M-216	metalaxyl	fenoxanil
M-180	boscalid	fenoxanil	M-217	metalaxyl	probenazol
M-181	boscalid	probenazol	M-218	metalaxyl	mancozeb
M-182	boscalid	mancozeb	M-219	metalaxyl	metiram
M-183	boscalid	metiram	M-220	metalaxyl	thiram
M-184	boscalid	thiram	M-221	metalaxyl	ziram
M-185	boscalid	ziram	M-222	metalaxyl	guazatin
M-186	boscalid	guazatin	M-223	metalaxyl	tiophanate-

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
		metil	M-260	cyproconazol	metrafenoe
M-224	metalaxyl	clorothalonil	M-261	epoxiconazol	-
M-225	metalaxyl	metrafenone	M-262	epoxiconazol	fenbuconazol
M-226	cyproconazol	-	M-263	epoxiconazol	fluquinoconazol
M-227	cyproconazol	epoxiconazol	M-264	epoxiconazol	flutriafol
M-228	cyproconazol	fenbuconazol	M-265	epoxiconazol	ipconazol
M-229	cyproconazol	fluquinoconazol	M-266	epoxiconazol	metconazol
M-230	cyproconazol	flutriafol	M-267	epoxiconazol	propiconazol
M-231	cyproconazol	ipconazol	M-268	epoxiconazol	protioconazol
M-232	cyproconazol	metconazol	M-269	epoxiconazol	tebuconazol
M-233	cyproconazol	propiconazol	M-270	epoxiconazol	triadimenol
M-234	cyproconazol	protioconazol	M-271	epoxiconazol	triticonazol
M-235	cyproconazol	tebuconazol	M-272	epoxiconazol	imazalil
M-236	cyproconazol	triadimenol	M-273	epoxiconazol	procloraz
M-237	cyproconazol	triticonazol	M-274	epoxiconazol	carbendazim
M-238	cyproconazol	imazalil	M-275	epoxiconazol	thiabendazol
M-239	cyproconazol	procloraz	M-276	epoxiconazol	ethaboxam
M-240	cyproconazol	carbendazim	M-277	epoxiconazol	hymexazol
M-241	cyproconazol	thiabendazol	M-278	epoxiconazol	pirimethanil
M-242	cyproconazol	ethaboxam	M-279	epoxiconazol	fludioxonil
M-243	cyproconazol	hymexazol	M-280	epoxiconazol	aldimorph
M-244	cyproconazol	pirimethanil	M-281	epoxiconazol	dodemorph
M-245	cyproconazol	fludioxonil	M-282	epoxiconazol	fenpropimorph
M-246	cyproconazol	aldimorph	M-283	epoxiconazol	iprodione
M-247	cyproconazol	dodemorph	M-284	epoxiconazol	captan
M-248	cyproconazol	fenpropimorph	M-285	epoxiconazol	fenoxanil
M-249	cyproconazol	iprodione	M-286	epoxiconazol	probenazol
M-250	cyproconazol	captan	M-287	epoxiconazol	mancozeb
M-251	cyproconazol	fenoxanil	M-288	epoxiconazol	metiram
M-252	cyproconazol	probenazol	M-289	epoxiconazol	thiram
M-253	cyproconazol	mancozeb	M-290	epoxiconazol	ziram
M-254	cyproconazol	metiram	M-291	epoxiconazol	guazatin
M-255	cyproconazol	thiram	M-292	epoxiconazol	tiophanate-metil
M-256	cyproconazol	ziram	M-293	epoxiconazol	clorothalonil
M-257	cyproconazol	guazatin	M-294	epoxiconazol	metrafenoe
M-258	cyproconazol	tiophanate-metil	M-295	fenbuconazol	-
M-259	cyproconazol	clorothalonil	M-296	fenbuconazol	fluquinoconazol

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-297	fenbuconazol	flutriafol	M-334	fluquinoconazol	tebuconazol
M-298	fenbuconazol	ipconazol	M-335	fluquinoconazol	triadimenol
M-299	fenbuconazol	metconazol	M-336	fluquinoconazol	triticonazol
M-300	fenbuconazol	propiconazol	M-337	fluquinoconazol	imazalil
M-301	fenbuconazol	protioconazol	M-338	fluquinoconazol	procloraz
M-302	fenbuconazol	tebuconazol	M-339	fluquinoconazol	carbendazim
M-303	fenbuconazol	triadimenol	M-340	fluquinoconazol	thiabendazol
M-304	fenbuconazol	triticonazol	M-341	fluquinoconazol	ethaboxam
M-305	fenbuconazol	imazalil	M-342	fluquinoconazol	hymexazol
M-306	fenbuconazol	procloraz	M-343	fluquinoconazol	pirimethanil
M-307	fenbuconazol	carbendazim	M-344	fluquinoconazol	fludioxonil
M-308	fenbuconazol	thiabendazol	M-345	fluquinoconazol	aldimorph
M-309	fenbuconazol	ethaboxam	M-346	fluquinoconazol	dodemorph
M-310	fenbuconazol	hymexazol	M-347	fluquinoconazol	fenpropimorph
M-311	fenbuconazol	pirimethanil	M-348	fluquinoconazol	iprodione
M-312	fenbuconazol	fludioxonil	M-349	fluquinoconazol	captan
M-313	fenbuconazol	aldimorph	M-350	fluquinoconazol	fenoxanil
M-314	fenbuconazol	dodemorph	M-351	fluquinoconazol	probenazol
M-315	fenbuconazol	fenpropimorph	M-352	fluquinoconazol	mancozeb
M-316	fenbuconazol	iprodione	M-353	fluquinoconazol	metiram
M-317	fenbuconazol	captan	M-354	fluquinoconazol	thiram
M-318	fenbuconazol	fenoxanil	M-355	fluquinoconazol	ziram
M-319	fenbuconazol	probenazol	M-356	fluquinoconazol	guazatin
M-320	fenbuconazol	mancozeb	M-357	fluquinoconazol	tiophanate-metil
M-321	fenbuconazol	metiram	M-358	fluquinoconazol	clorothalonil
M-322	fenbuconazol	thiram	M-359	fluquinoconazol	metrafenoe
M-323	fenbuconazol	ziram	M-360	flutriafol	-
M-324	fenbuconazol	guazatin	M-361	flutriafol	ipconazol
M-325	fenbuconazol	tiophanate-metil	M-362	flutriafol	metconazol
M-326	fenbuconazol	clorothalonil	M-363	flutriafol	propiconazol
M-327	fenbuconazol	metrafenoe	M-364	flutriafol	protioconazol
M-328	fluquinoconazol	-	M-365	flutriafol	tebuconazol
M-329	fluquinoconazol	flutriafol	M-366	flutriafol	triadimenol
M-330	fluquinoconazol	ipconazol	M-367	flutriafol	triticonazol
M-331	fluquinoconazol	metconazol	M-368	flutriafol	imazalil
M-332	fluquinoconazol	propiconazol	M-369	flutriafol	procloraz
M-333	fluquinoconazol	protioconazol	M-370	flutriafol	carbendazim

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-371	flutriafol	thiabendazol	M-408	ipconazol	fenpropimorph
M-372	flutriafol	ethaboxam	M-409	ipconazol	iprodione
M-373	flutriafol	hymexazol	M-410	ipconazol	captan
M-374	flutriafol	pirimethanil	M-411	ipconazol	fenoxanil
M-375	flutriafol	fludioxonil	M-412	ipconazol	probenazol
M-376	flutriafol	aldimorph	M-413	ipconazol	mancozeb
M-377	flutriafol	dodemorph	M-414	ipconazol	metiram
M-378	flutriafol	fenpropimorph	M-415	ipconazol	thiram
M-379	flutriafol	iprodione	M-416	ipconazol	ziram
M-380	flutriafol	captan	M-417	ipconazol	guazatin
M-381	flutriafol	fenoxanil	M-418	ipconazol	tiophanate-metil
M-382	flutriafol	probenazol	M-419	ipconazol	clorothalonil
M-383	flutriafol	mancozeb	M-420	ipconazol	metrafenoe
M-384	flutriafol	metiram	M-421	metconazol	-
M-385	flutriafol	thiram	M-422	metconazol	propiconazol
M-386	flutriafol	ziram	M-423	metconazol	protioconazol
M-387	flutriafol	guazatin	M-424	metconazol	tebuconazol
M-388	flutriafol	tiophanate-metil	M-425	metconazol	triadimenol
M-389	flutriafol	clorothalonil	M-426	metconazol	triticonazol
M-390	flutriafol	metrafenoe	M-427	metconazol	imazalil
M-391	ipconazol	-	M-428	metconazol	procloraz
M-392	ipconazol	metconazol	M-429	metconazol	carbendazim
M-393	ipconazol	propiconazol	M-430	metconazol	thiabendazol
M-394	ipconazol	protioconazol	M-431	metconazol	ethaboxam
M-395	ipconazol	tebuconazol	M-432	metconazol	hymexazol
M-396	ipconazol	triadimenol	M-433	metconazol	pirimethanil
M-397	ipconazol	triticonazol	M-434	metconazol	fludioxonil
M-398	ipconazol	imazalil	M-435	metconazol	aldimorph
M-399	ipconazol	procloraz	M-436	metconazol	dodemorph
M-400	ipconazol	carbendazim	M-437	metconazol	fenpropimorph
M-401	ipconazol	thiabendazol	M-438	metconazol	iprodione
M-402	ipconazol	ethaboxam	M-439	metconazol	captan
M-403	ipconazol	hymexazol	M-440	metconazol	fenoxanil
M-404	ipconazol	pirimethanil	M-441	metconazol	probenazol
M-405	ipconazol	fludioxonil	M-442	metconazol	mancozeb
M-406	ipconazol	aldimorph	M-443	metconazol	metiram
M-407	ipconazol	dodemorph	M-444	metconazol	thiram

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-445	metconazol	ziram	M-481	protioconazol	triticonazol
M-446	metconazol	guazatin	M-482	protioconazol	imazalil
M-447	metconazol	tiophanate-metil	M-483	protioconazol	procloraz
M-448	metconazol	clorothalonil	M-484	protioconazol	carbendazim
M-449	metconazol	metrafenoe	M-485	protioconazol	thiabendazol
M-450	propiconazol	-	M-486	protioconazol	ethaboxam
M-451	propiconazol	protioconazol	M-487	protioconazol	hymexazol
M-452	propiconazol	tebuconazol	M-488	protioconazol	pirimethanil
M-453	propiconazol	triadimenol	M-489	protioconazol	fludioxonil
M-454	propiconazol	triticonazol	M-490	protioconazol	aldimorph
M-455	propiconazol	imazalil	M-491	protioconazol	dodemorph
M-456	propiconazol	procloraz	M-492	protioconazol	fenpropimorph
M-457	propiconazol	carbendazim	M-493	protioconazol	iprodione
M-458	propiconazol	thiabendazol	M-494	protioconazol	captan
M-459	propiconazol	ethaboxam	M-495	protioconazol	fenoxanil
M-460	propiconazol	hymexazol	M-496	protioconazol	probenazol
M-461	propiconazol	pirimethanil	M-497	protioconazol	mancozeb
M-462	propiconazol	fludioxonil	M-498	protioconazol	metiram
M-463	propiconazol	aldimorph	M-499	protioconazol	thiram
M-464	propiconazol	dodemorph	M-500	protioconazol	ziram
M-465	propiconazol	fenpropimorph	M-501	protioconazol	guazatin
M-466	propiconazol	iprodione	M-502	protioconazol	tiophanate-metil
M-467	propiconazol	captan	M-503	protioconazol	clorothalonil
M-468	propiconazol	fenoxanil	M-504	protioconazol	metrafenoe
M-469	propiconazol	probenazol	M-505	tebuconazol	-
M-470	propiconazol	mancozeb	M-506	tebuconazol	triadimenol
M-471	propiconazol	metiram	M-507	tebuconazol	triticonazol
M-472	propiconazol	thiram	M-508	tebuconazol	imazalil
M-473	propiconazol	ziram	M-509	tebuconazol	procloraz
M-474	propiconazol	guazatin	M-510	tebuconazol	carbendazim
M-475	propiconazol	tiophanate-metil	M-511	tebuconazol	thiabendazol
M-476	propiconazol	clorothalonil	M-512	tebuconazol	ethaboxam
M-477	propiconazol	metrafenoe	M-513	tebuconazol	hymexazol
M-478	protioconazol	-	M-514	tebuconazol	pirimethanil
M-479	protioconazol	tebuconazol	M-515	tebuconazol	fludioxonil
M-480	protioconazol	triadimenol	M-516	tebuconazol	aldimorph
			M-517	tebuconazol	dodemorph

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-518	tebuconazol	fenpropimorph	M-554	triadimenol	clorothalonil
M519	tebuconazol	iprodione	M-555	triadimenol	metrafenoe
M-520	tebuconazol	captan	M-556	triticonazol	-
M-521	tebuconazol	fenoxanil	M-557	triticonazol	imazalil
M-522	tebuconazol	probenazol	M-558	triticonazol	procloraz
M-523	tebuconazol	mancozeb	M-559	triticonazol	carbendazim
M-524	tebuconazol	metiram	M-560	triticonazol	thiabendazol
M-525	tebuconazol	thiram	M-561	triticonazol	ethaboxam
M-526	tebuconazol	ziram	M-562	triticonazol	hymexazol
M-527	tebuconazol	guazatin	M-563	triticonazol	pirimethanil
M-528	tebuconazol	tiophanate-metil	M-564	triticonazol	fludioxonil
M-529	tebuconazol	clorothalonil	M-565	triticonazol	aldimorph
M-530	tebuconazol	metrafenoe	M-566	triticonazol	dodemorph
M-531	triadimenol	-	M-567	triticonazol	fenpropimorph
M-532	triadimenol	triticonazol	M-568	triticonazol	iprodione
M-533	triadimenol	imazalil	M-569	triticonazol	captan
M-534	triadimenol	procloraz	M-570	triticonazol	fenoxanil
M-535	triadimenol	carbendazim	M-571	triticonazol	probenazol
M-536	triadimenol	thiabendazol	M-572	triticonazol	mancozeb
M-537	triadimenol	ethaboxam	M-573	triticonazol	metiram
M-538	triadimenol	hymexazol	M-574	triticonazol	thiram
M-539	triadimenol	pirimethanil	M-575	triticonazol	ziram
M-540	triadimenol	fludioxonil	M-576	triticonazol	guazatin
M-541	triadimenol	aldimorph	M-577	triticonazol	tiophanate-metil
M-542	triadimenol	dodemorph	M-578	triticonazol	clorothalonil
M-543	triadimenol	fenpropimorph	M-579	triticonazol	metrafenoe
M-544	triadimenol	iprodione	M-580	imazalili	-
M-545	triadimenol	captan	M-581	imazalili	procloraz
M-546	triadimenol	fenoxanil	M-582	imazalili	carbendazim
M-547	triadimenol	probenazol	M-583	imazalili	thiabendazol
M-548	triadimenol	mancozeb	M-584	imazalili	ethaboxam
M-549	triadimenol	metiram	M-585	imazalili	hymexazol
M-550	triadimenol	thiram	M-586	imazalili	pirimethanil
M-551	triadimenol	ziram	M-587	imazalili	fludioxonil
M-552	triadimenol	guazatin	M-588	imazalili	aldimorph
M-553	triadimenol	tiophanate-metil	M-589	imazalili	dodemorph
			M-590	imazalili	fenpropimorph

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-591	imazalili	iprodione	M-627	carbendazim	ethaboxam
M-592	imazalili	captan	M-628	carbendazim	hymexazol
M-593	imazalili	fenoxanil	M-629	carbendazim	pirimethanil
M-594	imazalili	probenazol	M-630	carbendazim	fludioxonil
M-595	imazalili	mancozeb	M-631	carbendazim	aldimorph
M-596	imazalili	metiram	M-632	carbendazim	dodemorph
M-597	imazalili	thiram	M-633	carbendazim	fenpropimorph
M-598	imazalili	ziram	M-634	carbendazim	iprodione
M-599	imazalili	guazatin	M-635	carbendazim	captan
M-600	imazalili	tiophanate-metil	M-636	carbendazim	fenoxanil
M-601	imazalili	clorothalonil	M-637	carbendazim	probenazol
M-602	imazalili	metrafenoe	M-638	carbendazim	mancozeb
M-603	procloraz	-	M-639	carbendazim	metiram
M-604	procloraz	carbendazim	M-640	carbendazim	thiram
M-605	procloraz	thiabendazol	M-641	carbendazim	ziram
M-606	procloraz	ethaboxam	M-642	carbendazim	guazatin
M-607	procloraz	hymexazol	M-643	carbendazim	tiophanate-metil
M-608	procloraz	pirimethanil	M-644	carbendazim	clorothalonil
M-609	procloraz	fludioxonil	M-645	carbendazim	metrafenoe
M-610	procloraz	aldimorph	M-646	thiabendazol	-
M-611	procloraz	dodemorph	M-647	thiabendazol	ethaboxam
M-612	procloraz	fenpropimorph	M-648	thiabendazol	hymexazol
M-613	procloraz	iprodione	M-649	thiabendazol	pirimethanil
M-614	procloraz	captan	M-650	thiabendazol	fludioxonil
M-615	procloraz	fenoxanil	M-651	thiabendazol	aldimorph
M-616	procloraz	probenazol	M-652	thiabendazol	dodemorph
M-617	procloraz	mancozeb	M-653	thiabendazol	fenpropimorph
M-618	procloraz	metiram	M-654	thiabendazol	iprodione
M-619	procloraz	thiram	M-655	thiabendazol	captan
M-620	procloraz	ziram	M-656	thiabendazol	fenoxanil
M-621	procloraz	guazatin	M-657	thiabendazol	probenazol
M-622	procloraz	tiophanate-metil	M-658	thiabendazol	mancozeb
M-623	procloraz	clorothalonil	M-659	thiabendazol	metiram
M-624	procloraz	metrafenoe	M-660	thiabendazol	thiram
M-625	carbendazim	-	M-661	thiabendazol	ziram
M-626	carbendazim	thiabendazol	M-662	thiabendazol	guazatin
			M-663	thiabendazol	tiophanate

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
		metil	M-700	hymexazol	tiophanate-metil
M-664	thiabendazol	clorothalonil	M-701	hymexazol	clorothalonil
M-665	thiabendazol	metrafenoe	M-702	hymexazol	metrafenoe
M-666	ethaboxam	-	M-703	pirimethanil	-
M-667	ethaboxam	hymexazol	M-704	pirimethanil	fludioxonil
M-668	ethaboxam	pirimethanil	M-705	pirimethanil	aldimorph
M-669	ethaboxam	fludioxonil	M-706	pirimethanil	dodemorph
M-670	ethaboxam	aldimorph	M-707	pirimethanil	fenpropimorph
M-671	ethaboxam	dodemorph	M-708	pirimethanil	iprodione
M-672	ethaboxam	fenpropimorph	M-709	pirimethanil	captan
M-673	ethaboxam	iprodione	M-710	pirimethanil	fenoxanil
M-674	ethaboxam	captan	M-711	pirimethanil	probenazol
M-675	ethaboxam	fenoxanil	M-712	pirimethanil	mancozeb
M-676	ethaboxam	probenazol	M-713	pirimethanil	metiram
M-677	ethaboxam	mancozeb	M-714	pirimethanil	thiram
M-678	ethaboxam	metiram	M-715	pirimethanil	ziram
M-679	ethaboxam	thiram	M-716	pirimethanil	guazatin
M-680	ethaboxam	ziram	M-717	pirimethanil	tiophanate-metil
M-681	ethaboxam	guazatin	M-718	pirimethanil	clorothalonil
M-682	ethaboxam	tiophanate-metil	M-719	pirimethanil	metrafenoe
M-683	ethaboxam	clorothalonil	M-720	fludioxonil	-
M-684	ethaboxam	metrafenoe	M-721	fludioxonil	aldimorph
M-685	hymexazol	-	M-722	fludioxonil	dodemorph
M-686	hymexazol	pirimethanil	M-723	fludioxonil	fenpropimorph
M-687	hymexazol	fludioxonil	M-724	fludioxonil	iprodione
M-688	hymexazol	aldimorph	M-725	fludioxonil	captan
M-689	hymexazol	dodemorph	M-726	fludioxonil	fenoxanil
M-690	hymexazol	fenpropimorph	M-727	fludioxonil	probenazol
M-691	hymexazol	iprodione	M-728	fludioxonil	mancozeb
M-692	hymexazol	captan	M-729	fludioxonil	metiram
M-693	hymexazol	fenoxanil	M-730	fludioxonil	thiram
M-694	hymexazol	probenazol	M-731	fludioxonil	ziram
M-695	hymexazol	mancozeb	M-732	fludioxonil	guazatin
M-696	hymexazol	metiram	M-733	fludioxonil	tiophanate-metil
M-697	hymexazol	thiram	M-734	fludioxonil	clorothalonil
M-698	hymexazol	ziram	M-735	fludioxonil	metrafenoe
M-699	hymexazol	guazatin	M-736	aldimorph	-

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-737	aldimorph	dodemorph	M-771	fenpropimorph	metiram
M-738	aldimorph	fenpropimorph	M-772	fenpropimorph	thiram
M-739	aldimorph	iprodione	M-773	fenpropimorph	ziram
M-740	aldimorph	captan	M-774	fenpropimorph	guazatin
M-741	aldimorph	fenoxanil	M-775	fenpropimorph	tiophanate-metil
M-742	aldimorph	probenazol	M-776	fenpropimorph	clorothalonil
M-743	aldimorph	mancozeb	M-777	fenpropimorph	metrafenoe
M-744	aldimorph	metiram	M-778	iprodione	-
M-745	aldimorph	thiram	M-779	iprodione	captan
M-746	aldimorph	ziram	M-780	iprodione	fenoxanil
M-747	aldimorph	guazatin	M-781	iprodione	probenazol
M-748	aldimorph	tiophanate-metil	M-782	iprodione	mancozeb
M-749	aldimorph	clorothalonil	M-783	iprodione	metiram
M-750	aldimorph	metrafenoe	M-784	iprodione	thiram
M-751	dodemorph	-	M-785	iprodione	ziram
M-752	dodemorph	fenpropimorph	M-786	iprodione	guazatin
M-753	dodemorph	iprodione	M-787	iprodione	tiophanate-metil
M-754	dodemorph	captan	M-788	iprodione	clorothalonil
M-755	dodemorph	fenoxanil	M-789	iprodione	metrafenoe
M-756	dodemorph	probenazol	M-790	captan	-
M-757	dodemorph	mancozeb	M-791	captan	fenoxanil
M-758	dodemorph	metiram	M-792	captan	probenazol
M-759	dodemorph	thiram	M-793	captan	mancozeb
M-760	dodemorph	ziram	M-794	captan	metiram
M-761	dodemorph	guazatin	M-795	captan	thiram
M-762	dodemorph	tiophanate-metil	M-796	captan	ziram
M-763	dodemorph	clorothalonil	M-797	captan	guazatin
M-764	dodemorph	metrafenoe	M-798	captan	tiophanate-metil
M-765	fenpropimorph	-	M-799	captan	clorothalonil
M-766	fenpropimorph	iprodione	M-800	captan	metrafenoe
M-767	fenpropimorph	captan	M-801	fenoxanil	-
M-768	fenpropimorph	fenoxanil	M-802	fenoxanil	probenazol
M-769	fenpropimorph	probenazol	M-803	fenoxanil	mancozeb
M-770	fenpropimorph	mancozeb	M-804	fenoxanil	metiram
M-769	fenpropimorph	probenazol	M-805	fenoxanil	thiram
M-770	fenpropimorph	mancozeb			

Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2	Mezcla No.	Compuesto IIB1	Compuesto IIB2
M-806	fenoxanil	ziriam	M-833	mentiram	clorothalonil
M-807	fenoxanil	guazatin	M-834	mentiram	metrafenoe
M-808	fenoxanil	tiophanate-metil	M-835	thiram	-
M-809	fenoxanil	clorothalonil	M-836	thiram	ziriam
M-810	fenoxanil	metrafenoe	M-837	thiram	guazatin
M-811	probenazol	-	M-838	thiram	tiophanate-metil
M-812	probenazol	mancozeb	M-839	thiram	clorothalonil
M-813	probenazol	metiram	M-840	thiram	metrafenoe
M-814	probenazol	thiram	M-841	ziriam	-
M-815	probenazol	ziriam	M-842	ziriam	guazatin
M-816	probenazol	guazatin	M-843	ziriam	tiophanate-metil
M-817	probenazol	tiophanate-metil	M-844	ziriam	clorothalonil
M-818	probenazol	clorothalonil	M-845	ziriam	metrafenoe
M-819	probenazol	metrafenoe	M-846	guazatin	-
M-820	mancozeb	-	M-847	guazatin	tiophanate-metil
M-821	mancozeb	metiram	M-848	guazatin	clorothalonil
M-822	mancozeb	thiram	M-849	guazatin	metrafenoe
M-823	mancozeb	ziriam	M-850	tiophanate-metil	-
M-824	mancozeb	guazatin	M-851	tiophanate-metil	clorothalonil
M-825	mancozeb	tiophanate-metil	M-852	tiophanate-metil	metrafenoe
M-826	mancozeb	clorothalonil	M-853	clorothalonil	-
M-827	mancozeb	metrafenoe	M-854	clorothalonil	metrafenoe
M-828	mentiram	-	M-855	metrafenoe	-
M-829	mentiram	thiram			
M-830	mentiram	ziriam			
M-831	mentiram	guazatin			
M-832	mentiram	tiophanate-metil			

La modificación cristalina IV y el uno o más compuestos de los grupos A.1-A.15 se aplican usualmente en una proporción en peso de 500:1 a 1:100, preferiblemente de 20:1 a 1:50, en particular de 5:1 a 1:20.

- 5 Lo antes mencionado se aplica también a las proporciones de combinaciones de la modificación IV con compuestos fungicidas IIA. Los compuestos IIB se combinan usualmente con la combinación I en proporciones de 100:1 a 1:100.

Dependiendo del efecto deseado, las tasas de aplicación de las mezclas de acuerdo con la invención van de 5 g/ha a 2000 g/ha, preferiblemente de 50 a 1500 g/ha, en particular de 50 a 750 g/ha.

- 10 La modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención pueden aplicarse a cualquiera y a todas las etapas de desarrollo, tales como huevos, larvas, pupas y adultos. Las plagas pueden ser controladas poniendo contacto las plagas objetivo, sus fuentes de alimentación, hábitat, zonas de apareamiento o sus sitios de vivienda con una cantidad efectiva como pesticida de la modificación cristalina IV, mezclas o composiciones de acuerdo con la invención.

- 15 "Locus" significa una planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en el cual una plaga esta creciendo o puede crecer.

En general, "cantidad efectiva como pesticida" significa la cantidad de modificación cristalina IV, mezclas y composiciones de acuerdo con la invención necesarias para alcanzar un efecto observable sobre el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retardo, prevención; y eliminación, destrucción o de alguna otra manera disminución de la presencia y actividad del organismo objetivo. La cantidad efectiva como pesticida puede variar para las diversas/mezclas/composiciones usadas en la invención. Una cantidad efectiva como pesticida de las mezclas/composiciones también variara de acuerdo con las condiciones prevalentes tales como efecto y duración pesticida deseados, clima, especies objetivo, locus, modo de aplicación y similares.

La modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención también pueden ser empleadas para proteger plantas del ataque o infestación por partes de insectos, ácaros o nematodos que comprende poner en contacto una planta, o suelo o agua en el cual esta creciendo la planta.

En el contexto de la presente invención el término planta se refiere a una planta completa, una parte de la planta o el material de propagación de la planta, esto es, la semilla o explante.

Las plantas que pueden tratarse con la modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas modificadas genéticamente o plantas transgénicas, por ejemplo, cultivos que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas que obedecen al cruce, incluyendo métodos de ingeniería genética, o plantas que tienen características modificadas en comparación con plantas existentes, que pueden ser generadas por ejemplo por métodos de cruzamiento tradicionales y/o la generación de mutantes, o procedimientos recombinantes.

Algunas de las mezclas y composiciones de la invención tienen acción sistémica y por lo tanto pueden ser utilizadas para la protección de los brotes de las plantas contra plagas foliares así como para el tratamiento de las semillas y raíces contra plagas del suelo. El término tratamiento de semillas comprende todas las técnicas de tratamiento de semillas conocidas en el arte, tales como, pero no limitándose a, aspersión de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreamiento de semillas, inmersión de semillas, recubrimiento de semillas con películas, recubrimiento de semillas con capas múltiples, encostramiento de semillas, sumergimiento de semillas y peletización de semillas. La presente invención también abarca semillas recubiertas con o que contienen la modificación cristalina IV o las mezclas o las composiciones de acuerdo con la invención.

El término semilla abarca semillas y propágulos de plantas de todas las clases incluyendo pero no limitándose a semillas verdaderas, trozos de semillas, renuevos, cormos, bulbos, frutos, tubérculos, granos, cultígenos, brotes de corte y similares y significa en una realización preferida semillas verdaderas.

Las semillas verdaderas son semillas de cereales, cultivos raíces, cultivos oleaginosos vegetales, especias, ornamentales, por ejemplo semillas de durum y otros trigos, cebada, avena, centeno, maíz (maíz de forraje y maíz de azúcar/maíz dulce y de campo), sojas, cultivos oleaginosos, crucíferas, algodón, girasoles, bananos, arroz, colza, rábano, remolacha de azúcar, remolacha de forraje, berenjenas, patatas, pastos, césped, gramas, pastos de forraje, tomates, puerros, calabazas, repollos, lechuga blanca, pimientos, cucumbreros, melones, especies de Brassica, melones, judías, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas tales como patatas, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranios/pelargonios, pensamientos impatiens.

Además, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden también utilizarse para el tratamiento de semillas de plantas, que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas o nematocidas obedeciendo a métodos de cruzamiento, mutación y/o ingeniería genética.

Por ejemplo, la modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención pueden emplearse en cultivos transgénicos que son resistentes a herbicidas del grupo consistente de sulfonilureas (EPA-0257993, patente de los Estados Unidos No. 5,013,659), imidazolinonas (véase por ejemplo 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), tipo glufosinato (véase por ejemplo EP-A-0242236, EP-A-242246) o tipo glifosato (véase por ejemplo WO 92/00377) o en plantas resistentes a herbicidas seleccionados del grupo de herbicidas ciclohexadienona/ácido ariloxifenoxipropiónico (US 5,162,602, US 5,290,696, US 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) o en plantas de cultivos transgénicos, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que hacen que las plantas sean resistentes a ciertas plagas (EP-A-0142924, EPA- 0193259).

Adicionalmente, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse también para el tratamiento de semillas a partir de plantas, que tienen características modificadas en comparación con plantas existentes, que pueden ser generadas, por ejemplo, mediante métodos de cruzamiento tradicionales y/o la generación de mutantes o por procedimientos de recombinación. Por ejemplo, se ha descrito un cierto número de casos de modificaciones por recombinación de plantas de cultivo para el propósito de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) o de plantas de cultivos

transgénicas que tienen una composición de ácidos grasos modificada (WO 91/13972).

La aplicación del tratamiento a las semillas de la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención se lleva a cabo asperjando o espolvoreando las semillas antes de la siembra de las plantas y antes de la aparición de las plantas.

- 5 En el tratamiento de las semillas las formulaciones correspondientes se aplican tratando las semillas con una cantidad efectiva de la modificación cristalina IV, las mezclas o las composiciones de acuerdo con la invención. Aquí, las ratas de aplicación de la modificación cristalina IV van generalmente de 0.1 g 10 kg por 100 kg de semillas, preferiblemente desde 1 g hasta 5 kg por 100 kg de semillas, en particular desde 1 g hasta 2.5 g por 100 kg de semillas. Para cultivos específicos tales como lechuga y cebollas las ratas pueden ser mas altas.
- 10 Las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención son efectivas tanto mediante contacto (vía suelo, cristal, paredes, lechos, carpetas, partes de plantas o partes de animales) e ingestión (sebo o, partes de plantas) y a través de trofalaxis y transferencia.

Los métodos de aplicación preferidos son en cuerpos de agua, a través del suelo, hendiduras y criptas, pastos, pilas de abono, desagües, en el agua, en suelo, paredes o por aplicación por aspersión en perímetros y sebo.
- 15 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, para uso contra plagas que no atacan cultivos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, langostas o cucarachas las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención se preparan en una preparación en sebo.

El sebo puede ser una preparación líquida, solida o semisólida (por ejemplo un gel). El sebo empleado en las mezclas/composiciones es un producto que sea suficientemente atractivo para incitar a los insectos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos etc. o cucarachas a comerlo. El agente de atracción puede escogerse entre estimulantes de alimentación o feromonas sexuales y/o parasexuales fácilmente conocidas en la técnica.
- 20 Los métodos para controlar las enfermedades infecciosas transmitidas por los insectos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniosis) con las mezclas de la invención en sus respectivas composiciones comprende también el tratamiento de superficies de garitas y casas, aspersión e impregnación en aire de cortinas, tiendas, artículos de vestimenta, lechos, trampas para moscas tse-tsé, o similares. Las composiciones insecticidas para aplicación a fibras, tejidos, bienes o artículos de punto, no tejidos, material de redes o laminas y lienzos comprende preferiblemente una composición que incluye las mezclas de la invención, opcionalmente un repelente y al menos un aglomerante.
- 25 La modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la protección de materiales de madera tales como arboles, cercas de madera, establos, etc. y construcciones tales como casas, casas externas, fabricas, pero también materiales de construcción, muebles, pieles, fibras, artículos de vinilo, alambres y cables eléctricos, etc., de hormigas y/o termitas, y para controlar hormigas y temitas evitando que causen daños a cultivos o al ser humano (por ejemplo, cuando las placas invaden casas e instalaciones publicas).
- 30 En el caso del tratamiento de suelo o de aplicación a los sitios de alojamiento de las plagas o nidos, la cantidad de ingrediente activo varía desde 0.001 a 500 g por 100 m², preferiblemente de 0.001 a 20 g por 100 m².

Las ratas de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0.01 g a 1000 g de compuesto activo por m² de material tratado, deseablemente desde 0.1 g a 50 g por m².
- 35 Las composiciones insecticidas para uso en la impregnación de materiales contienen típicamente de 0.001 a 95% en peso, preferiblemente de 0.1 a 45% en peso, y mas preferiblemente de 1 a 25% en peso de al menos un repelente y/o insecticida.
- 40 Para uso en composiciones de sebo, el contenido típico de ingrediente activo va de 0.0001% en peso hasta 15% en peso, deseablemente desde 0.001% en peso a 5% en peso del compuesto activo. La composición utilizada también puede comprender otros aditivos tales como un solvente del material activo, un agente saborizante, un agente preservativo, un colorante o un agente de amargor. Este facto de atracción también puede ser potenciado por un color, forma o textura especiales.
- 45 Para uso en composiciones de aspersión, el contenido de los ingredientes activos va se 0.001 a 80% en peso, preferiblemente de 0.01 a 50% y lo mas preferiblemente de 0.01 a 15% en peso.
- 50 Para uso en el tratamiento de plantas de cultivo, la rata de aplicación de los ingredientes activos puede estar en el rango de 0.1 g a 4000 g por hectárea, deseablemente de 25 a 600 g por hectárea, mas deseablemente de 50 g a 500 g por hectárea.

5 También fue un objetivo de la presente invención proporcionar mezclas adecuadas para el tratamiento, control, prevención y protección de animales de sangre caliente, incluyendo humanos y peces contra la infestación e infección por plagas. Los problemas que pueden encontrarse con el control de plagas sobre o en animales y/o humanos son similares a los descritos en el inicio, a saber la necesidad de ratas de dosificación reducidas y/o espectro potenciado de actividad y/o combinación de la actividad de exterminio con un manejo de control y/o resistencia prolongados.

10 Esta invención también proporciona un método para tratar, controlar, prevenir y proteger animales de sangre caliente, incluyendo humanos, y peces contra la infestación e infección por plagas de los órdenes Siphonaptera, Hymenoptera, Hemiptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera, y Diptera, que comprenden la administración oral, tópica o parenteral o la aplicación a dichos animales de una cantidad efectiva como pesticida de la modificación cristalina IV, la mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención.

La invención también proporciona un proceso para la preparación de una composición para tratar, controlar, prevenir o proteger un animal de sangre caliente o un pez contra la infestación o infección por plagas de los órdenes Siphonaptera, Hymenoptera, Hemiptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera, y Diptera, que comprende una cantidad efectiva como pesticida de la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención.

15 El método anterior es particularmente útil para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en animales de sangre caliente tales como ganado, ovejas, cerdos, camellos, venados, caballos, aves, cabras, perros y gatos, así como humanos.

20 Las infestaciones en animales de sangre caliente y peces incluyen, pero no se limitan a, piojos, piojo mordedor, garrapatas, larvas nasales, keds, moscas picadoras, moscas muscoides, moscas, larva de mosca miasítica, niguas, jejenes, mosquitos y pulgas puede controlarse, prevenirse o eliminarse mediante la modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención. Para administración oral a animales de sangre de caliente, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden formularse como piensos para animales, premezclas para piensos de animales, concentrados de piensos de animales, píldoras, soluciones, pastas, suspensiones, pociones, geles, tabletas, bolos y cápsulas. Además, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden administrarse a animales en su agua para beber. Para administración oral, la forma de dosificación escogida debería proveer al animal con 0.01 mg/kg hasta 100 mg/kg de peso corporal del animal por día de la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención.

30 Alternativamente, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden administrarse a animales por vía parenteral, por ejemplo, por inyección intrarruminal, intramuscular, intravenosa o subcutánea. La modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención pueden dispersarse o disolverse en un vehículo fisiológicamente aceptable para inyección subcutánea. Alternativamente, la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención puede formularse en un implante para administración subcutánea. Además, la modificación cristalina IV, las mezclas y composiciones de acuerdo con la invención pueden administrarse por vía transdérmica a animales. Para administración parenteral, la forma de dosificación escogida debería proveer al animal con 0.01 mg/kg hasta 100 mg/kg de peso corporal de animal por día de la modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención.

40 La modificación cristalina IV, las mezclas y las composiciones de acuerdo con la invención también pueden ser aplicadas por vía tópica a los animales en la forma de untar, polvos, pulverizados, collares, medallones, aspersiones, aplicaciones directas o vertido. Para aplicación tópica, ungüentos y aspersiones contiene usualmente 0.5 ppm a 5000 ppm y preferiblemente 1 ppm a 3000ppm de la modificación cristalina IV. Además, la modificación cristalina IV puede formularse como etiquetas para orejas para animales, particularmente cuadrúpedos tales como ganado y ovejas.

Las cifras y ejemplos mas abajo sirven para ilustrar la invención y no deben entenderse como limitantes.

Figura 1: difractograma en polvo de rayos x de la modificación IV.

45 Figura 2: análisis termogravimétrico de la modificación IV.

Figura 3: termograma de calorimetría diferencial de barrido de la modificación IV.

Figura 4: difractogramas en polvo de rayos x de mezclas de las modificación I y V.

Ejemplos de preparación**Ejemplo 1: Caracterización de una forma sólida de fipronil como material de partida.**

Todos los procedimientos de preparación que siguen fueron llevados a cabo con dos muestras de fipronil sólido como materiales de partida que fueron obtenidos de acuerdo con procedimientos descritos en WO 01/30760, con cristalización final del producto a partir de una mezcla de solvente de monoclórobenceno/etanol (porcentaje en peso de etanol en el inicio de la cristalización: 13%) a temperatura de 70 °C hasta 35 °C. Esta forma sólida en estudios de difractogramas en polvo de rayos x mostros ser fipronil cristalino de una mezcla de varias modificaciones cristalinas. Esta mezcla había sido caracterizada por consistir de la modificación cristalina I y la modificación cristalina V, como y por primera vez se identificó y describió en una solicitud copendiente. Una refinación por mínimos cuadrados por el programa Topas con patrones de difractogramas en polvo de rayos x simulados a partir de datos cristalinos de la Forma 1 y la Forma 5 muestra que en estas dos muestras de ejemplo, el porcentaje de la Forma 1 varía de 30% a 70%. Los difractogramas en polvo de rayos x de las dos muestras se muestran en la Figura 4.

Independientemente de la muestra de fipronil sólido utilizada como material de partida, el procedimiento de cristalización dado en el Ejemplo mas abajo dio la misma modificación inventiva I.

Ejemplo 2: Preparación de la modificación IV por cristalización desde acetona.

Se disolvieron 9 g de fipronil cristalino con una pureza química 96% en peso en 25 ml de acetona a 23-25 °C en un matraz de fondo redondo. La mezcla fue agitada a 23-25 °C durante 30 minutos. Durante este tiempo todo el material se disolvió por completo. El solvente fue separado lentamente en atmosfera de aire a 23-25 °C durante un periodo de aproximadamente 15 horas. El fipronil sólido cristalino seco obtenido tenía el difractograma en polvo de rayos x mostrado en la Figura 1 con las reflexiones listadas en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Valores 2θ y d-de la modificación IV

2θ (°)	d (Å)
$7.8 \pm 0,2$	$11.28 \pm 0,2$
$9.8 \pm 0,2$	$9.04 \pm 0,1$
$11.6 \pm 0,2$	$7.62 \pm 0,07$
$13.7 \pm 0,2$	$6.46 \pm 0,05$
$16.8 \pm 0,2$	$5.28 \pm 0,05$
$19.3 \pm 0,2$	$4.59 \pm 0,05$
$24.8 \pm 0,2$	$3.59 \pm 0,03$
$29.4 \pm 0,2$	$3.04 \pm 0,03$

Análisis:

La imagen del difractograma en polvo de rayos x desplegado en la Figura 1 fue tomado utilizando difractómetro Siemens D-5000 (fabricante Bruker AXS) en geometría de reflexión en el rango de $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$ con incrementos de 0.02° utilizando radiación Cu-K α a 25°C. Los valores 2θ encontrados fueron utilizados para calcular el espaciado interplanar establecido d. En la Figura 1, la intensidad de los picos (eje y: intensidad lineal en conteos) se representa gráficamente contra el Angulo 2θ (eje x en grados 2θ).

La difracción por rayos x en cristales individuales fue tomada en un Detector Bruker AXS CCS utilizando radiación de grafito Cu-K α . La estructura fue resuelta utilizando métodos directos, se refinó y se expandió utilizando técnicas de Fourier con el paquete de software SHELX (G.M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997). La corrección de la absorción se lleva a cabo con un software SADABS.

Los puntos de fusión indicados aquí se refieren a valores determinados en un microscopio de placa caliente Mettler Toledo y representan puntos de fusión de equilibrio.

El análisis por DSC fue llevado a cabo en un modelo Mettler Toledo DSC 823. Los cristales tomados del licor madre fueron sembrados en seco sobre papel de filtro y se colocaron en platillos de aluminio para muestras sellados pero

ventilados para el experimento DCS. El tamaño de muestra en cada caso fue de 5 a 10 mg. El rango de temperatura fue típicamente de 30 °C a 200 °C a una rata de calentamiento de 5 k/minuto.

Las mediciones de TGA se llevaron a cabo en un instrumento SEIKO en atmosfera de nitrógeno en platillos de aluminio. El tamaño de muestra en cada fue 8-10 mg. El rango de temperatura de 30 °C a 600 °C con una rata de calentamiento de 10 k/minuto.

5

REIVINDICACIONES

1. Una modificación cristalina IV de fipronil en la cual un difractograma en polvo de rayos X registrado utilizando radiación Cu-K α a 25 °C muestra al menos cuatro de las siguientes reflexiones:

$$(1) \ 2\theta = 7,8 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(2) \ 2\theta = 9,8 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(3) \ 2\theta = 11,6 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(4) \ 2\theta = 13,7 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(5) \ 2\theta = 16,8 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(6) \ 2\theta = 19,3 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(7) \ 2\theta = 24,8 \pm 0,2^{\circ}$$

$$(8) \ 2\theta = 29,4 \pm 0,2^{\circ}$$

2. La modificación cristalina IV de acuerdo con la Reivindicación 1 que sufre una transformación de fase a 126 °C hasta 130 °C en dos otras modificaciones cristalinas I y V de fipronil que tienen puntos de fusión a 196 hasta 197 °C y a 202 hasta 203 °C respectivamente.
3. La modificación cristalina IV de acuerdo con las Reivindicaciones 1 o 2 que esta presente en el sistema triclinico que tiene el grupo espacial centrosimétrico P-1.
4. La modificación cristalina IV de acuerdo con las Reivindicaciones 1 a 3 que tiene un contenido de fipronil de al menos 98% en peso.
5. Fipronil sólido que comprende la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 y una forma de fipronil que es diferente de la modificación cristalina IV.
6. Fipronil sólido de acuerdo con la Reivindicación 5 que comprende la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 en al menos 85% en peso.
7. Un proceso para preparar la modificación cristalina IV como se define en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:

etapa i) preparar una solución de una forma solida de fipronil que es diferente de la modificación cristalina IV en acetona;

etapa ii) efectuar la cristalización del fipronil; y

etapa iii) aislar el precipitado resultante.

8. El proceso de acuerdo con la Reivindicación 7, donde en la etapa ii), la cristalización del fipronil se efectúa añadiendo un solvente que reduce la solubilidad.
- 5 9. El proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 7 u 8, donde la etapa ii) se lleva a cabo en presencia de cristales semilla de la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4.
- 10 10. Un proceso para la preparación de una modificación cristalina V que tiene un punto de fusión a 202 hasta 203 °C calentando la modificación cristalina IV de acuerdo con las Reivindicaciones 1 a 4 a al menos 100 °C.
- 10 11. Un proceso para la preparación de la modificación cristalina I que tiene un punto de fusión a 196 hasta 197 °C calentando la modificación cristalina IV de acuerdo con las Reivindicaciones 1 a 4 a 90 hasta 100 °C.
- 15 12. Una mezcla sinérgica pesticida o parasiticida que comprende, como componentes activos, la modificación cristalina IV tal como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 y uno o mas compuestos pesticidas o parasiticidas.
- 20 13. Una composición pesticida o parasiticida, que comprende la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o la mezcla como se define en la Reivindicación 12 y vehículos y/o auxiliares aceptables en pesticidas o parasiticidas.
- 25 14. Uso no terapéutico de la modificación cristalina IV como se define en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o el fipronil sólido como se define en las Reivindicaciones 5 o 6 o la mezcla como se define en la Reivindicación 12 o de la composición como se define en la Reivindicación 13 para controlar plagas.
- 30 15. Un método para la protección de semillas que comprende poner en contacto las semillas con la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o de fipronil sólido como se define en las Reivindicaciones 5 o 6 o de la mezcla como se define en la Reivindicación 12 o de la composición como se define en la Reivindicación 13 en cantidades efectivas como pesticidas.
- 35 16. Semilla que comprende la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o de fipronil sólido como se define en las Reivindicaciones 5 o 6 o de la mezcla como se define en la Reivindicación 12 en una cantidad que va de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semillas.
- 40 17. Modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o de fipronil sólido como se define en las Reivindicaciones 5 o 6 o de la mezcla como se define en la Reivindicación 12 o de la composición como se define en la Reivindicación 13 para combatir parásitos en y sobre animales.
- 45 18. Un proceso para la preparación de una composición para tratar, controlar, prevenir o proteger animales contra la infestación o infección por parásitos que comprende una cantidad efectiva como parasiticida de la modificación cristalina IV como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 o de fipronil sólido como se define en las Reivindicaciones 5 o 6 o de la mezcla como se define en la Reivindicación 12 o de la composición como se define en la Reivindicación 13.

Figura 1. Difractograma en polvo

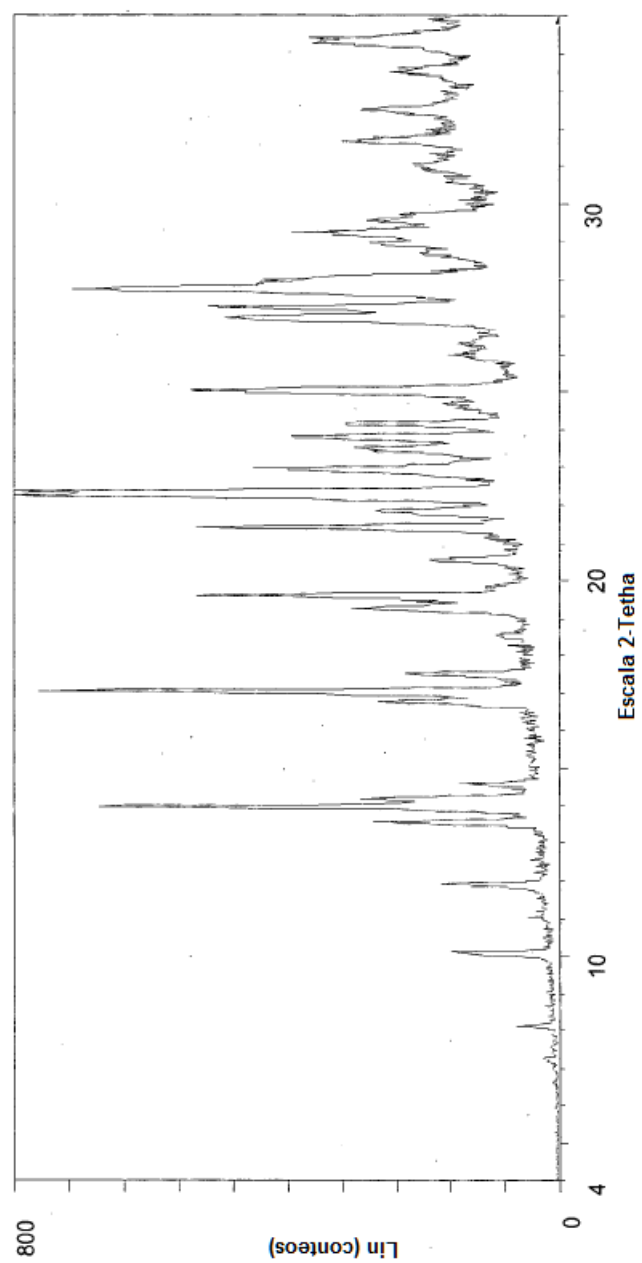


Figura 2. Termograma de calorimetría diferencial de barrido

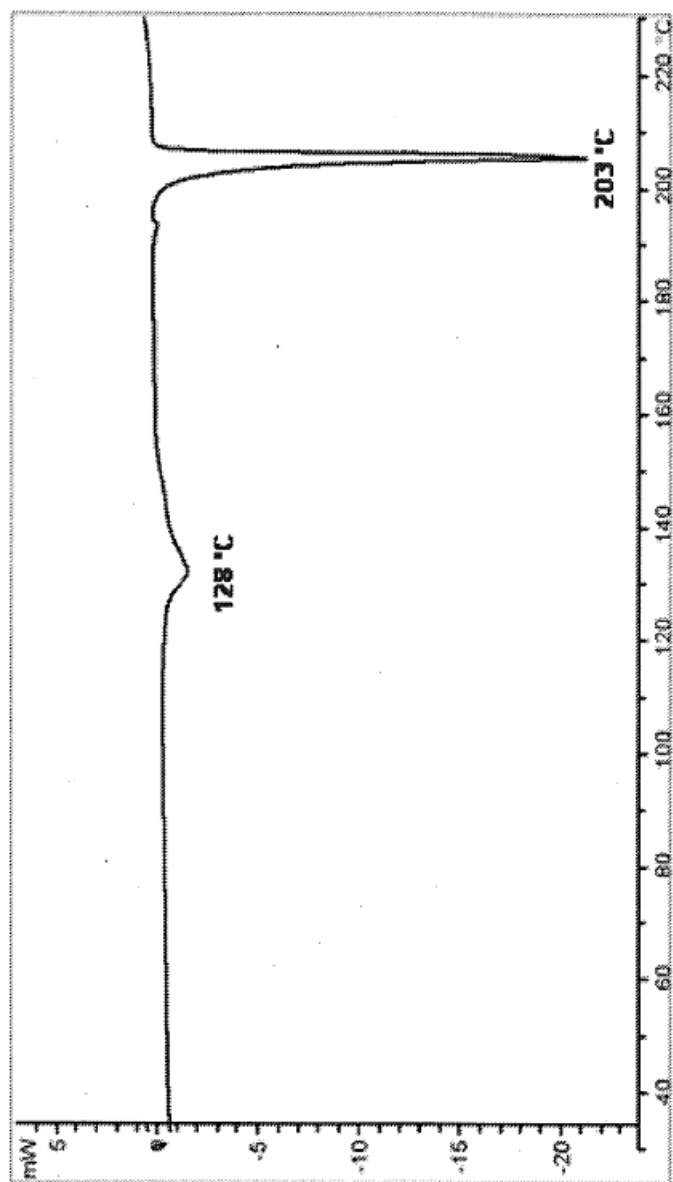


Figura 3. Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la modificación IV

