

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 283**

51 Int. Cl.:

C07C 317/24 (2006.01)

A01N 41/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2008 E 08717804 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2137142**

54 Título: **Formas cristalinas de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoretoximetil)benzoil]ciclohexano-1,3-diona**

30 Prioridad:

15.03.2007 EP 07104275

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

02.10.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HUPE, EIKE;
GEWEHR, MARKUS;
ERK, PETER;
SAXELL, HEIDI EMILIA;
GRIESSER, ULRICH y
TISCHLER, MICHAELA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 283 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).

deben entenderse en el sentido en el que la proporción de la modificación en cuestión, en base a la cantidad total de tembotriona, es al menos 90 % en peso y, en particular, de al menos 95 % en peso.

5 Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención se refiere a la forma cristalina A de tembotriona. Es objeto también una tembotriona que consiste en, al menos, 90 % en peso, en particular, al menos 95 % en peso de la forma cristalina A.

10 La forma A según la invención puede identificarse mediante difracción de rayos X de polvo a partir de su diagrama de difracción. De este modo, un diagrama de difracción de rayos X de polvo registrado a 25 °C con radiación de Cu-K α (1,54178 Å) muestra al menos 3, frecuentemente al menos 5, en particular, al menos 7, y especialmente todas las reflexiones indicadas en la siguiente tabla como valores 2 θ o como distancias interplanares d:

2 θ	d[Å]
5,5 ± 0,2	15,92 ± 0,07
8,9 ± 0,2	9,97 ± 0,07
11,1 ± 0,2	7,93 ± 0,05
14,0 ± 0,2	6,32 ± 0,05
18,9 ± 0,2	4,70 ± 0,04
23,4 ± 0,2	3,79 ± 0,03
26,7 ± 0,2	3,33 ± 0,02
28,9 ± 0,2	3,09 ± 0,02
36,2 ± 0,2	2,48 ± 0,02

Los estudios de monocristales de la forma A demuestran que la estructura cristalina subyacente es ortorrómbica. La celda unitaria tiene el grupo espacial Pna2(1). Los datos característicos de la estructura cristalina de la forma A (determinados a -170 °C) se recopilan en la siguiente tabla.

15 Características cristalográficas de la forma A

Parámetro	Forma A
Clase	ortorrómbica
Grupo espacial	Pna2(1)
a	31,14(2) Å
b	10,34(1) Å
c	5,52(1) Å
α	90°
β	90°
γ	90°
volumen	1778,0(2) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,643 Mg /m ³
R ¹ ; wR ²	0,050; 0,101
Longitud de onda	1,54178 Å
a, b, c = longitud de celda unitaria α, β, γ = ángulo de celda unitaria Z = número de moléculas en la celda unitaria	

20 La forma A muestra un termograma con un pico de fusión característico en un intervalo de 110 a 135 °C. El punto de fusión, determinado como el inicio del pico de fusión, se encuentra normalmente en un intervalo de 118 °C a 124 °C, en particular, en un intervalo de 119 a 122 °C. Los valores indicados aquí se refieren a los valores determinados por calorimetría diferencial (calorimetría diferencial de barrido: CDB, recipiente de aluminio cerrado, velocidad de calentamiento 10 K/min.).

La preparación de la forma A de tembotriona según la invención se efectúa mediante cristalización a partir de una solución de tembotriona en un disolvente orgánico adecuado. Disolventes adecuados para la cristalización de la

forma A son disolventes orgánicos polares seleccionados entre éteres cíclicos como tetrahidrofurano y dioxano, acetronilo, metanol, nitrometano, ácido acético, metiletilcetona, piridina, dimetilsulfóxido y mezclas de los mismos.

5 Para obtener la forma A de tembotriona, la cristalización se efectúa preferentemente a temperaturas como máximo de 100 °C, en particular, como máximo de 60 °C y más preferentemente como máximo de 50 °C. La cristalización de la forma A se efectúa preferentemente en condiciones controladas, es decir, se eligen las condiciones de cristalización para conseguir una velocidad de cristalización lenta.

Para esto, en un primer paso i) se prepara una solución de tembotriona en uno de los disolventes orgánicos previamente mencionados, y después, en un segundo paso ii) se efectúa la cristalización de la tembotriona.

10 La concentración de tembotriona en la solución utilizada para la cristalización depende naturalmente de la naturaleza del disolvente y la temperatura de la solución y, frecuentemente, se encuentra en un intervalo de 100 a 800 g/l. Los expertos en la técnica pueden determinar las condiciones adecuadas mediante experimentos rutinarios.

15 Preferentemente, la solución utilizada para la cristalización contiene tembotriona en una pureza de al menos 85 %, frecuentemente al menos 90 %, en particular, al menos 95 %, es decir, el contenido de impurezas orgánicas que no son disolventes orgánicos no es superior al 15 % en peso, frecuentemente no superior al 10 % en peso, y en particular, no superior al 5 % en peso; en base a la tembotriona presente disuelta en el disolvente.

La solución utilizada para la cristalización está preferentemente esencialmente libre de disolventes distintos a los mencionados. En este contexto, "esencialmente libre" significa que la concentración de otros disolventes en la solución que contiene tembotriona no excede un 10 % en peso, frecuentemente un 5 % en peso, en base a la cantidad total del disolvente.

20 La solución de tembotriona, por ejemplo, puede prepararse mediante los siguientes procedimientos:

- 25
- (1) Disolver la tembotriona, preferentemente en una forma diferente a la forma A, en uno de los disolventes orgánicos polares previamente mencionados, o
 - (2) Preparar la tembotriona mediante una reacción química y transferir la mezcla de reacción, en caso necesario, después de eliminar los reactivos y/o productos secundarios, a un disolvente orgánico adecuado según la invención.

30 Para la preparación de la solución mediante la disolución de la tembotriona, se puede utilizar esencialmente cualquier forma conocida de tembotriona. Se utilizará frecuentemente tembotriona amorfa o una mezcla de diferentes modificaciones cristalinas o una mezcla de tembotriona amorfa y cristalina. Son adecuadas también las formas cristalinas de tembotriona y mezclas de las mismas, por ejemplo, la forma C según la invención descrita en lo sucesivo y la forma B descrita aquí también, no según la invención, y las mezclas de estas formas.

35 La disolución de la tembotriona se efectúa usualmente a temperaturas en un intervalo de 20 a 160 °C. En una realización preferente de la invención, la disolución de la tembotriona se efectúa a temperatura elevada, en particular, al menos a 50 °C, y la temperatura utilizada para la disolución no excederá naturalmente el punto de ebullición del disolvente. La disolución se efectúa frecuentemente a temperaturas en un intervalo de 50 y 140 °C. Sin embargo, es preferible efectuar la cristalización a temperaturas como máximo de 100 °C, en particular, como máximo de 60 °C y más preferentemente, como máximo de 50 °C.

40 La solución de la tembotriona puede prepararse también mediante la transferencia de una mezcla de reacción obtenida por una reacción química, que contiene la tembotriona, en caso necesario, después de eliminar los reactivos y/o productos secundarios, a un disolvente orgánico adecuado según la invención. Esto puede efectuarse de manera tal, que la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes que consiste, al menos parcialmente, preferentemente de al menos 50 % en peso de un disolvente adecuado para la cristalización y, en caso necesario, se realiza un análisis durante el cual se eliminan los reactivos en exceso, cualquier catalizador presente y cualquier disolvente no adecuado presente, por ejemplo agua y/o metanol. La preparación de una solución de tembotriona mediante reacción química de un precursor adecuado de tembotriona, puede efectuarse por analogía con los procedimientos que se describen en el estado de la técnica citado al inicio, que se incorpora como referencia en su totalidad.

La cristalización de la forma A de tembotriona puede efectuarse de la siguiente manera, por ejemplo:

- 50
- Enfriando la solución que contiene la tembotriona disuelta.
 - Añadiendo un disolvente que disminuye la solubilidad a la solución que contiene la tembotriona disuelta, en particular añadiendo un disolvente orgánico no polar o añadiendo agua.
 - Concentrando la solución que contiene la tembotriona disuelta, o
 - Combinando las medidas previamente mencionadas.

La cristalización se realiza, por lo general, hasta que se cristalice al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso, de la tembotriona utilizada.

En caso de efectuar la cristalización de la forma A por enfriamiento, la velocidad de enfriamiento es preferentemente inferior a 10 K/min.

La cristalización de la forma A puede favorecerse o acelerarse sembrando cristales de siembra de la forma A, por ejemplo, añadiendo cristales de siembra de la forma A antes o durante la cristalización.

- 5 En caso de añadir cristales de siembra durante la cristalización, la cantidad es normalmente de 0,001 a 10 % en peso, frecuentemente de 0,005 a 5 % en peso, en particular, de 0,01 a 1 % en peso y especialmente, de 0,05 a 0,5 % en peso, en base a la tembotriona disuelta.

10 En caso de realizar la cristalización en presencia de cristales de siembra de la forma A, estos solo se añaden preferentemente a una temperatura en la que se alcanza la concentración de saturación de la tembotriona en el disolvente en cuestión, es decir, en o por debajo de la temperatura en la que la cantidad disuelta de tembotriona forma una solución saturada en el disolvente en cuestión. Los expertos en la técnica pueden determinar la dependencia de temperatura de la concentración de saturación en un disolvente en experimentos rutinarios.

15 Alternativamente, la cristalización puede efectuarse también añadiendo un "no disolvente" (es decir, un disolvente que disminuye la solubilidad) por ejemplo, añadiendo un disolvente no polar o añadiendo agua, por ejemplo, de 5 a 60 % en volumen, en particular, 20 a 55 % en volumen y especialmente, de 30 a 50 % en volumen, en base al volumen del disolvente orgánico polar o mezcla de disolventes utilizada para la disolución de la tembotriona. La adición del disolvente no polar o la adición de agua se efectúan preferentemente durante un periodo prolongado, por ejemplo, durante un periodo de 10 minutos a 3 horas, en particular, durante un periodo de 20 minutos a 2,5 horas. Si la cristalización de la forma A se efectúa añadiendo un "no disolvente", la adición del no disolvente se realiza preferentemente a baja velocidad, por ejemplo, menos de 10 % v/v por minuto, en base al volumen de la solución de tembotriona. Frecuentemente, la adición se realizará de manera tal que el disolvente no polar o agua se añade hasta el inicio discernible de la cristalización y por lo tanto, la mezcla obtenida se deja un tiempo, durante el cual continúa la cristalización de la forma A. En caso necesario, la mezcla puede enfriarse después para finalizar la cristalización.

25 En particular, se puede mezclar la adición del disolvente no polar o la adición de agua y la adición de cristales de siembra.

La adición del disolvente no polar puede efectuarse en forma de un disolvente no polar puro o en forma de una mezcla de un disolvente no polar con un disolvente utilizado para la disolución. Ejemplos de disolventes no polares son hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos con preferentemente de 5 a 10 átomos de carbono como pentano, ciclopentano, ciclohexano, isohexano, heptano, cicloheptano, octano, decano o mezclas de los mismos.

30 El aislamiento de la forma A del producto de cristalización, es decir, la separación de la forma A del licor madre, se efectúa mediante técnicas habituales de separación de componentes sólidos de líquidos, por ejemplo, filtración, centrifugación o decantación. Por lo general, el sólido aislado será lavado, por ejemplo, con el disolvente utilizado para la cristalización, con agua o con una mezcla del disolvente orgánico utilizado para la cristalización con agua. El lavado puede efectuarse en uno o más pasos, frecuentemente se lava con agua en el último paso de lavado. El lavado se efectúa normalmente a temperaturas inferiores a 30 °C, frecuentemente inferiores a 25 °C y en particular, inferiores a 20 °C, con el fin de mantener la pérdida del producto valioso lo más baja posible. A continuación, la forma A obtenida puede secarse y después se suministra para su posterior procesamiento. No obstante, frecuentemente, la sustancia activa húmeda obtenida después del lavado, en particular, una sustancia activa húmeda con agua, será suministrada directamente para el posterior procesamiento.

40 Mediante la cristalización según la invención se obtiene la forma A con un contenido de tembotriona de, por lo general, al menos 90 % en peso, frecuentemente 94 % en peso, en particular, al menos 96 % en peso. El contenido de la forma A, en base a la cantidad total de tembotriona, es, normalmente, de al menos 90 % en peso y frecuentemente al menos 95 % o al menos 96 %.

45 La preparación de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoretóximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona utilizada para la preparación de la forma A puede efectuarse mediante el procedimiento descrito en el documento WO 00/21924, que se incorpora como referencia en su totalidad.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere a la forma cristalina C de tembotriona, Es objeto también una tembotriona que consiste en, al menos 90 % en peso, en particular, al menos 95 % en peso de la forma cristalina C.

50 La forma C según la invención puede identificarse mediante difracción de rayos X de polvo a partir de su diagrama de difracción. De este modo, un diagrama de difracción de rayos X de polvo registrado a 25 °C con radiación de Cu-K α (1,54178 Å) muestra al menos 3, frecuentemente al menos 5, y especialmente todas las reflexiones indicadas en la siguiente tabla como valores 2 θ o como distancias interplanares d:

2 θ	d [Å]
7,4 \pm 0,2	12,00 \pm 0,07

(continuación)

2θ	d [Å]
$10,8 \pm 0,2$	$8,22 \pm 0,05$
$14,8 \pm 0,2$	$6,00 \pm 0,05$
$16,6 \pm 0,2$	$5,34 \pm 0,04$
$21,1 \pm 0,2$	$4,22 \pm 0,03$
$21,6 \pm 0,2$	$4,11 \pm 0,02$
$33,6 \pm 0,2$	$2,67 \pm 0,02$

5 Los estudios de monocristales de la forma C demuestran que la estructura cristalina subyacente es monoclinica. La celda unitaria tiene el grupo espacial P2 (1) / n. Los datos característicos de la estructura cristalina de la forma C (determinados a 170 °C) se recopilan en la siguiente tabla.

Características cristalográficas de la forma C

Parámetro	Forma C
Clase	monoclinica
Grupo espacial	P2(1) / n
a	15,89(1) Å
b	7,10(1) Å
c	16,14(2) Å
α	90 °
β	95,91 (1)°
γ	90 °
volumen	1811,3(4) nm ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,616 Mg /m ³
R ¹ ; wR ²	0,053; 0,124
Longitud de onda	1,54178 Å
a, b, c = longitud de celda unitaria α, β, γ = ángulo de celda unitaria Z = número de moléculas en la celda unitaria	

10 La forma C muestra un termograma con un pico de fusión característico en un intervalo de 120 a 132 °C. El punto de fusión, determinado como el inicio del pico de fusión, se encuentra normalmente en un intervalo de 121 °C a 125 °C, en particular, en un intervalo de 122 a 125 °C. Los valores indicados aquí se refieren a los valores determinados por calorimetría diferencial (calorimetría diferencial de barrido: CDB, recipiente de aluminio cerrado, velocidad de calentamiento 10 K/min.).

La preparación de la forma C de tembotriona según la invención se efectúa por:

15 - cristalización de una solución caliente de tembotriona en 2,2-dimetilpropanol (alcohol terc - amílico); o
cristalización de una solución caliente de tembotriona en un disolvente aromático o en una mezcla de un disolvente aromático con un disolvente alifático.

Para esto, en un primer paso i) se prepara una solución caliente de tembotriona, y después, en un segundo paso ii) se efectúa la cristalización de la tembotriona mediante enfriamiento rápido y/o adición de cristales de siembra de la forma C de tembotriona.

20 El término "solución caliente" significa una solución con una temperatura de al menos 80 °C, en particular, al menos 90 °C y más preferentemente al menos 100 °C.

La concentración de tembotriona en la solución utilizada para la cristalización frecuentemente está en un intervalo de 100 a 600 g/l, en particular, de 250 a 400 g/l.

25 Preferentemente, la solución utilizada para la cristalización contiene tembotriona en una pureza de al menos 85 %, frecuentemente al menos 90 %, en particular, al menos 95 %, es decir, el contenido de impurezas orgánicas que no son disolventes orgánicos no es superior al 15 % en peso, frecuentemente no superior al 10 % en peso, y en particular, no superior al 5 % en peso; en base a la tembotriona presente disuelta en la solución.

30 Según una primera realización, se prepara la forma C mediante cristalización de una solución caliente de tembotriona en 2,2-dimetilpropanol (alcohol terc-amílico). La solución utilizada para la cristalización está entonces preferentemente esencialmente libre de disolventes diferentes a 2,2-dimetilpropanol. En este contexto, "esencialmente libre" significa que la concentración de disolventes incluido agua son diferentes a 2,2-dimetilpropanol en la solución que contiene tembotriona no excede un 10 % en peso, frecuentemente 5 % en peso, en base a la

cantidad total del disolvente.

- Según una segunda realización, se prepara la forma C mediante cristalización de una solución caliente de tembotriona en un disolvente de hidrocarburo aromático o en una mezcla de un disolvente de hidrocarburo aromático con un disolvente de hidrocarburo alifático. Los disolventes de hidrocarburo aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, tolueno, xilenos, mesitileno, cumeno (isopropilbenceno), etilbenceno, etiltoluenos, cimenos (isopropiltoluenos) como m y p-cimeno, y mezclas de los mismos. Los disolventes de hidrocarburo alifáticos adecuados incluyen hidrocarburos lineales ramificados o cíclicos como n - hexano, n-heptano, n-octano y sus isómeros ramificados, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, cicloheptano y ciclooctano. En caso de utilizar una mezcla de un disolvente aromático y uno alifático, la relación de volumen del disolvente aromático en el disolvente alifático es preferentemente de 20: 80 a 99:1, en particular, de 30:70 a 95:5 v/v. La solución utilizada para la cristalización está entonces preferentemente esencialmente libre de disolventes diferentes a los disolventes de hidrocarburo aromáticos y alifáticos. En este contexto, "esencialmente libre" significa que la concentración de disolventes incluyendo agua son diferentes de los disolventes de hidrocarburo en la solución que contiene tembotriona no excede 10 % en peso, frecuentemente 5 % en peso, en base a la cantidad total del disolvente.
- Para la preparación de la solución, se puede utilizar esencialmente cualquier forma conocida de tembotriona. Se utilizará frecuentemente tembotriona amorfa o una mezcla de diferentes modificaciones cristalinas o una mezcla de tembotriona amorfa y cristalina. Son adecuadas también las formas cristalinas de tembotriona y mezclas de las mismas, por ejemplo, la forma A según la invención descrita anteriormente y la forma B descrita aquí también, no según la invención, y las mezclas de estas formas.
- La disolución de la tembotriona en 2, 2 - dimetilpropanol se efectúa usualmente a temperaturas en un intervalo de 80 a 150 °C, en particular, en un intervalo de 90 a 130 °C, en particular, de 100 a 120 °C y frecuentemente en el punto de ebullición del respectivo disolvente o mezcla de disolvente utilizado para la cristalización de tembotriona, por ejemplo, en el punto de ebullición de 2,2-dimetilpropanol o en el punto de ebullición del disolvente de hidrocarburo o mezcla de disolvente.
- La cristalización de la forma C de tembotriona se efectúa según la invención enfriando la solución caliente de tembotriona en el respectivo disolvente. Según una realización preferente, el enfriamiento se realiza de forma rápida. Se ha de entender que la solución se enfría a una velocidad de enfriamiento de al menos 30 K/h, por ejemplo, a una velocidad de enfriamiento de 30 a 120 K/h. El enfriamiento rápido no es necesario cuando se utilizan cristales de siembra de la forma C.
- Preferentemente, la cristalización se realiza de manera tal que el inicio del proceso de cristalización ocurre a una temperatura de al menos 80 °C, más preferentemente con una temperatura de al menos 90 °C, en particular al menos 100 °C.
- La cristalización se realiza, por lo general, hasta que se cristalice al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos 80 % en peso, de la tembotriona utilizada.
- La cristalización de la forma C puede favorecerse o acelerarse sembrando cristales de siembra de la forma C, por ejemplo, añadiendo cristales de siembra de la forma C antes o durante la cristalización.
- En caso de añadir cristales de siembra durante la cristalización, la cantidad de los mismos es normalmente de 0,001 a 10 % en peso, frecuentemente 0,005 a 5 % en peso, en particular, 0,01 a 1 % en peso y especialmente 0,05 a 0,5 % en peso, en base a la tembotriona disuelta. En caso de realizar la cristalización en presencia de cristales de siembra de la forma C, estos solo se añaden preferentemente a temperatura en la que se alcanza la concentración de saturación de la tembotriona en el disolvente en cuestión, es decir, en o por debajo de la temperatura en la que la cantidad disuelta de tembotriona forma una solución saturada en el respectivo disolvente (por ejemplo, 2,2-dimetilpropanol o disolvente de hidrocarburo / mezcla de disolvente). Los expertos en la técnica pueden determinar la dependencia de la temperatura de la concentración de saturación en un disolvente en experimentos rutinarios.
- El aislamiento de la forma C del producto de cristalización, es decir, la separación de la forma C del licor madre, se efectúa por técnicas habituales como las descritas en relación con la forma A.
- Mediante la cristalización según la invención se obtiene la forma C con un contenido de tembotriona de, por lo general, al menos 90 % en peso, frecuentemente 94 % en peso, en particular, al menos 96 % en peso. El contenido de la forma C, en base a la cantidad total de tembotriona, es normalmente de al menos el 90 % en peso y frecuentemente al menos 95 % o al menos 96 %.
- En relación con el estudio de la cristalización de tembotriona, se descubrió una modificación B adicional. A diferencia de las modificaciones A y C, la modificación B no puede ser formulada de forma estable.
- La forma B puede identificarse mediante difracción de rayos X de polvo a partir de su diagrama de difracción. De este modo, un diagrama de difracción de rayos X de polvo registrado a 25 °C con radiación de Cu-K α (1,54178 Å) muestra al menos 3, frecuentemente al menos 5, y especialmente todas las reflexiones indicadas en la siguiente tabla como valores 2θ o como distancias interplanares d:

2θ	d [Å]
5,6 ± 0,2	15,77 ± 0,07
9,2 ± 0,2	9,59 ± 0,07
11,2 ± 0,2	7,87 ± 0,05
12,7 ± 0,2	6,98 ± 0,05
15,4 ± 0,2	5,74 ± 0,03
18,5 ± 0,2	4,79 ± 0,03
22,6 ± 0,2	3,92 ± 0,02
25,5 ± 0,2	3,49 ± 0,02

5 La forma B muestra un termograma con un pico de fusión característico en un intervalo de 110 a 130 °C. El pico máximo se encuentra normalmente en un intervalo de 120 a 130 °C. El punto de fusión determinado como el inicio del pico de fusión, se encuentra normalmente en un intervalo de 118 °C a 123 °C, en particular, en un intervalo de 119 a 122 °C. Los valores indicados aquí se refieren a los valores determinados por calorimetría diferencial (calorimetría diferencial de barrido: CDB, recipiente cerrado de aluminio, velocidad de calentamiento 10 K/min.).

La preparación de la modificación B se efectúa de forma análoga a la preparación de la modificación A, utilizando n-pentanol en lugar de 2,2-dimetilpropanol como disolvente.

Las siguientes ilustraciones y ejemplos sirven para ilustrar la invención y no han de entenderse como limitantes.

10 La Figura 1 muestra un diagrama de difracción de rayos X de polvo de la forma A. El diagrama de difracción de rayos x de la forma A se registró con un difractómetro D-5000 de Bruker AXS en geometría de reflexión en el rango de $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$ con una amplitud de paso de $0,02^\circ$ utilizando radiación de Cu-K α (1,54178 Å) a 25 °C.

15 La Figura 2 muestra un diagrama de difracción de rayos X de polvo de la forma B. El diagrama de difracción de rayos X se registró en las condiciones indicadas para la Figura 1.

La Figura 3 muestra un diagrama de difracción de rayos X de polvo de la forma C. El diagrama de difracción de rayos X se registró en las condiciones indicadas para la Figura 1.

20 Los puntos de fusión se determinaron utilizando DSC con un Mettler Toledo DSC 25 de Mettler con una velocidad de calentamiento de 10 K/min en un intervalo de $25^\circ \text{ a } 140^\circ$. El peso de la muestra fue de 5 a 10 mg.

Difracción de rayos X de monocristal. Los datos de la difracción de rayos X se recogieron a 103(2) K en un detector CCD de Bruker AXS utilizando radiación de Cu-K α monocromada de grafito ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). La estructura se resolvió con procedimientos directos, refinada y ampliada utilizando técnicas de Fourier con el paquete de software SHELX-97.

25 Preparación de la forma A de tembotriona por cristalización de un disolvente orgánico con enfriamiento

Ejemplo 1:

30 En un recipiente de ensayo se disolvieron 150 mg de tembotriona en 0,15 ml de metanol hirviendo. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un baño de agua con hielo y se dejó ahí durante 40 min. De esta manera, se obtuvo la tembotriona en forma de prismas cristalinos que se aislaron y analizaron mediante difracción de rayos X de polvo (DRX): A partir de las reflexiones características, se identificó la forma A.

Ejemplos 2-9:

35 En un recipiente de ensayo se preparó una solución saturada de aproximadamente 50 mg de tembotriona en los disolventes indicados en la Tabla 1 en el punto de ebullición del disolvente. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un baño de agua con hielo y se dejó ahí durante aproximadamente 40 min. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de prismas cristalinos que se aislaron y analizaron mediante difracción de rayos X de polvo (DRX): A partir de las reflexiones características, se identificó la forma A.

Tabla 1

Ejemplo	Disolvente	Forma cristalina
2	ácido acético	prismas, agujas pequeños
3	acetoniitrilo	prismas
4	dioxano	agujas y prismas
5	tetrahidrofurano	prismas pequeños
6	etilmetilcetona	prismas

(continuación)

Ejemplo	Disolvente	Forma cristalina
7	piridina	prismas
8	dimetilsulfóxido	prismas, agujas pequeños
9	nitrometano	prismas

Preparación de la forma A de tembotriona por cristalización de un disolvente orgánico añadiendo un segundo disolvente

5 **Ejemplos 10 a 13:**

En un recipiente de ensayo se preparó una solución saturada de aproximadamente 50 mg de tembotriona en el primer disolvente indicado en la Tabla 2 a temperatura ambiente. A continuación, el segundo disolvente se añadió gota a gota hasta el inicio de cristalización. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y dejó a temperatura ambiente durante 16 horas. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de cristales que se aislaron y analizaron mediante difracción de rayos X de polvo (DRX). A partir de las reflexiones características, se identificó la forma A.

Tabla 2

Ejemplo	Primer disolvente	Segundo disolvente	Forma cristalina
10	piridina	N-heptano	prismas
11	dioxano	N-heptano	agujas y prismas
12	acetónitrilo	H ₂ O	prismas, agujas
13	dioxano	H ₂ O	prismas

Preparación de la forma C de tembotriona por cristalización de 2,2-dimetilpropanol

15 **Ejemplo 14:**

En un recipiente de ensayo se disolvieron 150 mg de tembotriona en 0,50 ml de 2, 2 - dimetilpropanol hirviendo. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un baño de agua con hielo y se dejó ahí durante 40 min. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de prismas cristalinos que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). A partir de las reflexiones características, se identificó la forma C.

20 Preparación de la forma C por cristalización de una mezcla de tolueno y n-octano

Ejemplo 15:

En un matraz de fondo redondo, se disolvieron 7,6 g de tembotriona a 110 °C en 20 ml de tolueno y la solución obtenida se filtró a 110 °C. Después, se añadieron 20 ml de n-octano y la mezcla se agitó a 110 °C hasta que se obtuvo una solución clara. La solución se enfrió en un baño de aceite a 101 °C y después se añadieron sin agitación algunos cristales de siembra de la forma C (punta de una espátula). La solución turbia se enfrió a temperatura ambiente y después se almacenó durante la noche a 6 °C. Se filtró un precipitado sólido y se secó en un papel de filtro. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de material cristalino que se analizó por difracción de rayos X de polvo (DRX). A partir de las reflexiones características, se identificó la forma C.

Preparación de la forma B de tembotriona por cristalización de n-pentanol (no según la invención)

30 **Ejemplo comparativo 1:**

En un recipiente de ensayo se disolvieron 150 mg de tembotriona en 0,20 ml de n-pentanol hirviendo. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un baño de agua con hielo y se dejó ahí durante 40 min. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de prismas cristalinos que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). A partir de las reflexiones características, se identificó la forma B.

35

Ejemplo comparativo 2:

De manera análoga al Ejemplo comparativo 1, se preparó y enfrió una solución saturada de tembotriona en acetato de etilo hirviendo. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de prismas y plaquetas cristalinas que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). A partir de las reflexiones características, se identificó la forma B.

Experimentos comparativos en la cristalización de tembotriona**Ejemplos comparativos 3-10:**

En un recipiente de ensayo se preparó una solución saturada de aproximadamente 50 mg de tembotriona en los disolventes indicados en la Tabla 3 en el punto de ebullición del disolvente. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un baño de agua con hielo y se dejó ahí durante aproximadamente 40 min. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de cristales que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). En todos los casos, se obtuvieron mezclas de diferentes modificaciones.

Tabla 3

Ejemplo comparativo	Disolvente	Forma cristalina	Modificación
3	etanol	prismas	A + B
4	1-propanol	prismas, agujas	A + B
5	1-butanol	prismas	B + C
6	2-propanol	agujas, aglomerados	A + B
7	1-hexanol	prismas	B + C
8	tetraclorometano	aglomerados, prismas	B + C
9	tolueno	aglomerados, prismas	B + C
10	xileno	aglomerados, prismas	B + C

Ejemplos comparativos 11-20

En un recipiente de ensayo se preparó una solución saturada de aproximadamente 50 mg de tembotriona en los disolventes indicados en la Tabla 4 en el punto de ebullición del disolvente. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y colocó en un recipiente de poliestireno y se dejó ahí durante la noche. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de cristales que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). En todos los casos, se obtuvieron mezclas de diferentes modificaciones.

Tabla 4

Ejemplo comparativo	Disolvente	Forma cristalina	Modificación
11	etanol	prismas, aglomerados	A + B
12	1-propanol	prismas, agujas	A + B
13	1-butanol	prismas	B + C
14	2-propanol	prismas pequeños	A + B
15	n-pentanol	prismas	B + C
16	2,2-dimetilpropanol	aglomerados pequeños	B + C
17	1-hexanol	prismas, aglomerados pequeños	B + C
18	tetraclorometano	aglomerados, prismas	B + C
19	tolueno	aglomerados	B + C
20	xileno	aglomerados, prismas	B + C

Ejemplos comparativos 21 a 22

- 5 En un recipiente de ensayo se preparó una solución saturada de aproximadamente 50 mg de tembotriona en el primer disolvente indicado en la Tabla 5 a temperatura ambiente. A continuación, se añadió gota a gota hexano o agua como segundo disolvente hasta el inicio de la cristalización. El recipiente de ensayo se cerró herméticamente y se dejó a temperatura ambiente durante 16 horas. De esta manera, se obtuvo tembotriona en forma de cristales que se aislaron y analizaron por difracción de rayos X de polvo (DRX). En todos los casos, se obtuvieron mezclas de modificaciones A y B.

Tabla 5

Ejemplo comparativo	Primer disolvente	Segundo disolvente	Forma cristalina	Modificación
21	acetona	agua	agujas	A + B
22	triclorometano	n-hexano	prismas	A + B
23	diclorometano	n-hexano	agujas y prismas	A + B

10 Estudios sobre la estabilidad de las modificaciones de tembotriona

La forma en cuestión o mezclas de diferentes formas de tembotriona se suspendieron en una mezcla de metanol con agua (relación de volumen metanol:agua 1:9) a temperaturas en un intervalo de 10 y 30 °C, y la temperatura varió cíclicamente a una velocidad de 0,33 K min⁻¹.

Después de 2 días en estas condiciones, una mezcla de las formas A, B y C se convirtió en la forma A.

- 15 Después de 8 días en estas condiciones, las modificaciones puras A y C se mantuvieron sin cambios.

Después de 3 días, la modificación B se convirtió por completo en la modificación C.

- 20 Al igual que la tembotriona amorfa conocida, las formas A y C de la tembotriona son adecuadas como herbicidas, no obstante, son superiores a esta respecto a sus propiedades de manipulación y formulación. La invención se refiere también a agentes de protección de plantas que contienen las formas cristalinas A o C y aditivos habituales para la formulación de agentes de protección de plantas, en particular agentes de protección de plantas en forma de concentrados en suspensión acuosa (llamados SC) o concentrados en suspensión no acuosa (llamados OD), y agentes de protección de plantas en forma de polvos mojables (llamados WP) y gránulos dispersables en agua (llamados WG). La invención se refiere también a un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseadas caracterizado porque la forma A o C de tembotriona se utiliza, preferentemente como una preparación
- 25 de sustancia activa adecuada, en plantas, su hábitat y/o semillas.

- Los agentes de protección de plantas que contienen tembotriona en la forma A o C combaten muy bien el crecimiento de las plantas, en particular, las especies de hierbas monocotiledóneas como *Avena*, *Lolium*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Setaria*, *Cyperus*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Imparato* y *Sorghum*, especies de hierbas dicotiledóneas como *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sunapsis*, *Ipomoea*, *Matricaria*, *Abutilon*, *Sida*, *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisa* en áreas no cultivadas, particularmente en
- 30 cantidades elevadas de aplicación. En cultivos como trigo, cebada, centeno, arroz, maíz, remolacha, soja y algodón, actúan contra malezas y hierbas dañinas sin dañar las plantas de cultivo de manera significativa. Este efecto se presenta sobre todo en cantidades bajas de aplicación.

- 35 Dependiendo del procedimiento de aplicación en cuestión, las formas A y C de tembotriona o los agentes de protección de plantas que la contienen se pueden utilizar además en otras plantas de cultivo para eliminar las plantas indeseadas. Se incluyen por ejemplo los siguientes cultivos:

- 40 *Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Avena sativa*, *Beta vulgaris spec.altissima*, *Beta vulgaris spec. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica napus var. napobrassica*, *Brassica rapa var.silvestris*, *Brassica oleracea*, *Brassica nigra*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)*, *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragara vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus spec.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spec.*, *Nicotiana tabacum (N. rustica)*, *Olea europaea*, *Oryza sativa*,
- 45 *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spec.*, *Pistacia vera*, *Pisum sativum*, *Prunus armeniaca*, *Prunus avium*, *Prunus cerasus*, *Prunus dulcis*, *Prunus domestica*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Sinapis alba*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor (S. vulgare)*, *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticale*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera* y *Zea mays*.

Además, la tembotriona en forma A o C o los agentes de protección de plantas que la contienen, también pueden utilizarse en cultivos que mediante la mejora vegetal, incluyendo procedimientos de ingeniería genética, son tolerantes al efecto de los herbicidas.

- 5 Además, la tembotriona en forma A o C, o los agentes de protección de plantas que la contienen, también pueden utilizarse en cultivos que mediante la mejora vegetal, incluyendo procedimientos de ingeniería genética, son tolerantes a la infestación de insectos o a la fúngica.

- 10 Las formas A y C de tembotriona al igual que la tembotriona amorfa conocida son adecuadas para la defoliación y la desecación de partes de las plantas, por ejemplo para plantas de cultivo como algodón, patata, colza, girasol, soja o habas, en particular algodón. En este sentido, las realizaciones de la invención se refieren también a agentes para la desecación y/o defoliación de plantas, a procedimientos para la preparación de estos agentes y a procedimientos para la desecación y/o defoliación de plantas que utilizan las formas A y C de tembotriona.

Las formas A y C de tembotriona son especialmente adecuadas como desecantes para la desecación de las partes aéreas de las plantas de cultivo como patata, colza, girasol y soja, pero también cereales. Esto permite cosechar de manera completamente mecánica estas importantes plantas de cultivo.

- 15 También es de interés científico la facilitación de la cosecha, que es posible mediante la caída o la reducción de la adhesión al árbol, de forma concentrada en el tiempo, en cítricos, olivos u otras especies y variedades de frutos pomáceos, frutos de hueso y de cáscara. El mismo mecanismo, es decir, favorecer la formación del tejido de separación entre la parte de fruto u hoja y brote de las plantas, es también esencial para una defoliación bien controlada de plantas útiles, en particular algodón.
- 20 Además, la reducción del periodo en el que maduran las plantas de algodón individuales, da lugar a una calidad mejorada de la fibra después de la cosecha.

- 25 La tembotriona en las formas A o C o los agentes de protección de plantas que la contienen pueden utilizarse, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas directamente pulverizables, polvos, suspensiones y también suspensiones acuosas, oleosas u otras en alta concentración, suspensiones de aceite, pastas, agentes espolvoreantes, agentes de dispersión, o gránulos para pulverización, nebulización, espolvoreo, dispersión o riego. Las formas de utilización se determinan mediante fines de uso; en cada caso deben garantizar la distribución más fina posible de las sustancias activas según la invención.

- 30 Los agentes de protección de plantas según la invención contienen tembotriona en forma A o forma C, es decir, en una pureza, en base a la modificación en cuestión, de al menos 90 % en peso, y aditivos y/o transportadores como son habituales para la formulación de los agentes de protección de plantas. En estos agentes de protección de plantas, la cantidad de sustancia activa, es decir, la cantidad total de tembotriona y de otras sustancias activas, en caso necesario, normalmente está en un intervalo de 1 a 98 % en peso, en particular, en un intervalo de 10 a 95 % en peso, en base al peso total del agente de protección de plantas.

- 35 Todas las sustancias sólidas y líquidas que se utilizan generalmente como transportadores en los agentes de protección de plantas, en particular, en formulaciones de herbicidas son posibles como transportadores.

- 40 Los transportadores sólidos son, por ejemplo, tierras minerales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, creta, bole, loess, arcilla dolomita, tierra diatomácea, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereal, corteza de árbol, de madera y de cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros transportadores sólidos.

- 45 Los transportadores líquidos, así como el agua, son también líquidos orgánicos, por ejemplo, fracciones de aceite mineral con punto de ebullición medio a alto, tales como queroseno y aceite diesel, también aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafinas, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilados y derivados de los mismos, bencenos alquilados y derivados de los mismos, incluidas mezclas de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos, por ejemplo, los productos comercializados bajo los nombres comerciales Exxsol y Solvesso, alcoholes como propanol, butanol y ciclohexanol, cetonas como ciclohexanona, y disolventes fuertemente polares, por ejemplo amidas como N-metilpirrolidona.

- 50 Aditivos típicos incluyen sustancias tensoactivas, en particular, agentes humectantes, emulsionantes y dispersantes (aditivos) utilizados normalmente en agentes de protección de plantas, y también aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes y modificadores de reología), agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, agentes para ajustar el pH, estabilizantes, agentes antiaglutinantes y biocidas (conservantes).

Las posibles sustancias tensoactivas son preferentemente surfactantes aniónicos y no iónicos. Los coloides protectores son también sustancias tensoactivas adecuadas.

- 55 La cantidad de sustancias tensoactivas, será, por lo general, de 0,1 a 50 % en peso, en particular de 0,5 a 30 % en peso, en base al peso total de los agentes de protección de plantas según la invención, o de 0,5 a 100 % en peso,

en base a la cantidad total de sustancias activas sólidas en la formulación. Preferentemente, la sustancia tensioactiva incluye al menos una sustancia tensioactiva aniónica y al menos una sustancia tensioactiva no iónica, y la relación de la sustancia tensioactiva aniónica y la no iónica se encuentra normalmente en un intervalo de 10:1 a 1:10.

5 Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos aromáticos, por ejemplo lignosulfonatos (tipos Borresperse, Borregaard), fenilsulfonatos, naftalenosulfonatos (tipos Morwet, Akzo Nobel), dibutilnaftalenosulfonatos (tipos Nekal, BASF), sulfatos de alquilo, en particular, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de laurilo, y hexadeca -, heptadeca - y octadecanoles sulfatados, alquilsulfonatos, alquil éter sulfato, en particular, sulfatos éter poliglicol de alcohol graso, sulfatos de éter de alquilarilo, fosfatos de éter de alquilpoliglicol, fosfatos de éter poliariifenilo, alquilsulfosuccinatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridas, sarcósidos, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalensulfónicos, ácidos naftalensulfónicos, ácidos ligninsulfónicos, productos de condensación de naftalenos sulfonados con formaldehído, y opcionalmente urea y productos de condensación de ácido fenolsulfónico con formaldehído y urea, licor residual de ligninsulfito, alquilfosfatos, fosfato de alquilarilo, por ejemplo fosfatos de triestirilo, y policarboxilatos tales como por ejemplo poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF), incluidas las sales de metal alcalino, alcalinotérreo, amonio y amina de las sustancias previamente mencionadas. Sustancias tensioactivas aniónicas preferentes son aquellas que tienen al menos un grupo sulfonato y en particular, la sales de metal alcalino y amonio de las mismas.

20 Ejemplos de sustancias tensioactivas no iónicas son alcoxilatos de alquilfenol, en particular etoxilatos y etoxilato-copropoxilatos de octilfenol, isoocetilfenol, nonilfenol y tributilfenol, alcoxilatos di - y tristrilfenol, alcoxilatos de alcohol, en particular, etoxilatos de alcoholes grasos y etoxilatos-copropoxilatos de alcoholes grasos, por ejemplo, isotridecanol alcoxilado, alcoxilatos de amina grasa, ésteres de polioxiethylenglicerol de ácido graso, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de ácido graso de amida, polidietanolamidas de ácido graso, etoxilatos de lanonina, ésteres de ácido graso de poliglicol, alcohol isotridecílico, amidas de ácido graso etoxiladas, ésteres de ácido graso etoxilados, poliglicósidos de alquilo, poliglicósidos de alquilo etoxilados, ésteres de ácido graso de sorbitán, ésteres de ácido graso de sorbitán etoxilados, ésteres de ácido graso de glicerol, polióxidos de alquileo de bajo peso molecular, tales como polietilenglicol, poli (óxido de propileno), copolímeros en bloques di-tri-poli (óxido de etileno)-co-poli (óxido de propileno) y mezclas de los mismos. Sustancias tensioactivas no iónicas preferentes son etoxilados de alcoholes grasos, poliglicósidos de alquilo, ésteres de ácido graso de glicerol, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de ácido graso, etoxilatos de amidas de ácido graso, etoxilatos de lanonina, ésteres de ácido graso de poliglicol, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno y mezclas de los mismos.

35 Los coloides protectores son normalmente polímeros solubles en agua, anfífilicos que a diferencia de los agentes tensioactivos previamente mencionados tienen normalmente pesos moleculares superiores a 2000 dalton (promedio en número). Ejemplos de los mismos son proteínas y proteínas desnaturalizadas como caseína, polisacáridos tales como derivados de almidón solubles en agua y derivados de celulosa, almidones y celulosas modificadas hidrófobamente, por ejemplo metilcelulosa, y también policarboxilatos como ácido poliacrílico, copolímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácido maleico (tipos Sokalan de BASF), alcohol polivinílico (tipos Mowirol de Clariant), polialcoxilados, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, polivinilaminas, polietileniminas (tipos Lupasol de BASF) y polióxidos de alquileo de alto peso molecular como polietilenglicol, poli (óxidos de propileno), copolímeros di-tri-bloque de poli (óxido de etileno)-co-poli (óxido de propileno).

40 Los agentes de protección de plantas según la invención pueden contener también uno o más aditivos modificadores de la viscosidad (modificadores de reología). Por estos se entienden en particular, sustancias y mezclas de sustancias que imparten un comportamiento de flujo modificado a la formulación, por ejemplo, una alta viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. La naturaleza del modificador de reología se determina por la naturaleza de la formulación. Como ejemplos de modificadores de reología, pueden mencionarse sustancias inorgánicas, por ejemplo filosilicatos y filosilicatos modificados orgánicamente como bentonitas o atapulgitas (por ejemplo Attaclay®, Engelhart Co.), y sustancias orgánicas como polisacáridos y heteropolisacáridos como Xanthan Gum® (Kelzan® de Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (R.T Vanderbilt Co.). La cantidad de aditivos modificadores de la viscosidad es frecuentemente de 0,1 a 5 % en peso, en base al peso total del agente de protección de plantas.

45 Ejemplos de agentes antiespumantes son las emulsiones de silicona conocidas para este fin (Silikon® SER, Wacker Co. O Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos y sales de los mismos, supresores de espuma del tipo de dispersión acuosa de cera, supresores de espuma sólidos (llamados compuestos) y compuestos organofluorados y mezclas de los mismos. La cantidad de agente antiespumante es normalmente de 0,1 a 1 % en peso, en base al peso total del agente de protección de plantas.

Los agentes de protección de plantas según la invención pueden contener también conservantes para la estabilización. Conservantes adecuados son aquellos a base de isotiazolonas, por ejemplo Proxel® de ICI, o Acticide® de Thor Chemie o Kathon® MK de Rohm & Hass. La cantidad de conservante es normalmente de 0,05 a 0,5 % en peso, en base al peso total de los SC.

60 Los agentes de protección de plantas acuosos, es decir, aquellos con un portador acuoso, contienen frecuentemente

agentes anticongelantes. Agentes anticongelantes adecuados son polioles líquidos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina y urea. La cantidad del agente anticongelante es, por lo general, de 1 a 20 % en peso, en particular de 5 a 10 %, en base al peso total del agente de protección de plantas acuoso.

5 En caso de utilizar agentes de protección de plantas que contienen la modificación cristalina A o C para el tratamiento de semillas, también pueden contener componentes habituales como los que se utilizan para el tratamiento de semillas, por ejemplo, al desinfectar o recubrir. Además de los componentes previamente mencionados, estos incluyen en particular colorantes, adhesivos, material de carga y plastificantes.

10 Como colorantes son posibles todos los colorantes y pigmentos habituales para tales fines. Se pueden utilizar aquí los pigmentos poco solubles en agua así como los colorantes solubles en agua. Como ejemplos, pueden mencionarse los colorantes y pigmentos conocidos bajo los nombres Rodamina B, C.I. pigmento rojo 112 y C.I. disolvente rojo 1, 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 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 35, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 41, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10 y rojo básico 108. La cantidad de colorante normalmente no constituirá más del 20 % en peso de la formulación y preferentemente está en un intervalo de 0,1 a 15 % en peso, en base al peso total de la formulación.

20 Como adhesivos se consideran todos los aglutinantes que se utilizan normalmente en desinfectantes. Los ejemplos de aglutinantes adecuados incluyen polímeros termoplásticos como polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y tilosa y también poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutenos, poliestireno, polietilenaminas, coloides protectores previamente mencionados, poliésteres, poliéterésteres, polianhídridos, poliésteruretanos, poliésteramidas, polisacáridos termoplásticos, por ejemplo derivados de celulosa como ésteres de celulosa, ésteres de celulosa, ésteres éter de celulosa, incluidas metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y derivados de almidón y almidones modificados, dextrinas, meltodextrinas, alginatos y quitosanos, y también grasas, aceites, proteínas, incluidas caseína, gelatina, y ceína, goma arábiga y goma laca. Preferentemente, los adhesivos son compatibles con las plantas, es decir, no exhiben efectos fitotóxicos o efectos fitotóxicos significativos. Preferentemente, los adhesivos son biodegradables. Preferentemente, el adhesivo se selecciona de manera tal que actúa como matriz para los componentes activos de la formulación. La cantidad de adhesivo normalmente no constituirá más del 40 % en peso de la formulación y preferentemente está en un intervalo de 1 y 40 % en peso y en particular, en un intervalo de 5 a 30 % en peso, en base al peso total de la formulación.

35 Además del adhesivo, la formulación también puede contener materiales de carga inertes para el tratamiento de semillas. Ejemplos de estos son los transportadores sólidos previamente mencionados, en particular materiales inorgánicos finamente divididos como arcillas, creta, bentonita, caolín, talco, perlita, mica, gel de sílice, tierra diatomácea, polvo de cuarzo y montmorilonita, pero también materiales orgánicos de partículas finas, como harina de madera, harina de cereal, carbón activado y similares. La cantidad de material de carga se selecciona preferentemente de manera que la cantidad total de material de carga no exceda el 70 % en peso, en base al peso total de los componentes no volátiles de la formulación. Frecuentemente, la cantidad de material de carga está en un intervalo de 1 a 50 % en peso del peso total de todos los componentes no volátiles de la formulación.

40 Además, para el tratamiento de semillas, la formulación puede contener también un plastificante que incrementa la flexibilidad del revestimiento. Ejemplos de plastificantes son polialquilenglicoles oligoméricos, glicerina, ftalatos de dialquilo, ftalatos de alquibencilo, benzoato de glicol y compuestos comparables. La cantidad de plastificante en el revestimiento frecuentemente está en un intervalo de 0,1 a 20 % en peso, en base al peso total de todos los componentes no volátiles de la formulación.

45 Una realización preferente de la invención se refiere a las formulaciones líquidas de las formas A o C. Además, en la fase sólida de la sustancia activa, estas tienen al menos una fase líquida, en la que la tembotriona está presente en forma A o C en forma de partículas finas dispersas. Las fases líquidas posibles son esencialmente agua y los disolventes orgánicos en los que la forma A o forma C solo es ligeramente soluble, o insoluble, por ejemplo aquellas en las que la solubilidad de la forma A o la forma C a 25 °C y 1013 mbar no es superior al 1 % en peso, en particular no superior al 0,1 % en peso, y especialmente no superior al 0,01 % en peso.

50 Según una primera realización preferente, la fase líquida es seleccionada entre agua y disolventes acuosos, es decir, mezclas de disolventes que además de agua contienen también hasta el 20 % en peso, preferentemente, sin embargo, no más del 10 % en peso, en base a la cantidad total de agua y disolvente, de uno o más disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo éteres miscibles con agua como tetrahidrofurano, metilglicol, metildiglicol, alcanoles como isopropanol o polioles tales como glicol, glicerina, dietilenglicol, propilenglicol y similares. Estas formulaciones se denominan también en lo sucesivo como concentrados en suspensión (SC).

Estos concentrados en suspensión contienen tembotriona como forma A o forma C en forma de partículas finamente divididas, en las que las partículas de la forma A o C están presentes en suspensión en una fase acuosa. El tamaño de las partículas de la sustancia activa que no exceden el 90 % en peso de las partículas de la sustancia activa, se encuentra aquí normalmente por debajo de 30 µm, en particular, por debajo de 20 µm. Ventajosamente, al menos el

40 % en peso y en particular, al menos 60 % en peso, de las partículas en los SC según la invención, tienen diámetros inferiores a 2 μm .

5 En estos SC, la cantidad de sustancia activa, es decir, la cantidad total de tembotriona y de otras sustancias activas está, en caso necesario, está generalmente en un intervalo de 10 a 70 % en peso, en particular, en un intervalo de 20 a 50 % en peso, en base al peso total del concentrado en suspensión.

Los concentrados en suspensión acuosa, además de la sustancia activa, contienen normalmente, sustancias tensioactivas, y también, en caso necesario, agentes antiespumantes, espesantes (= modificadores de reología), agentes anticongelantes, estabilizantes (biocidas), agentes para ajustar el pH y agentes antiaglutinantes.

10 Las posibles sustancias tensioactivas son las sustancias tensioactivas previamente nombradas. Preferentemente, los agentes de protección de plantas acuosos según la invención contienen al menos uno de los surfactantes aniónicos previamente mencionados y en caso necesario, uno o más surfactantes no iónicos, en caso necesario, en combinación con un coloide protector. La cantidad de sustancias tensioactivas será, por lo general, de 1 a 50 % en peso, en particular, de 2 a 30 % en peso, en base al peso total de los SC acuosos según la invención. Preferentemente, las sustancias tensioactivas incluyen al menos una sustancia tensioactiva aniónica y al menos una sustancia tensioactiva no iónica, y la relación de la sustancia tensioactiva aniónica y no iónica se encuentra normalmente en un intervalo de 10:1 a 1:10.

Con respecto a la naturaleza y cantidad de los agentes antiespumantes, espesantes, anticongelantes y biocidas, se aplica lo previamente mencionado.

20 En caso necesario, los SC acuosos según la invención pueden contener tampones para regular el pH. Ejemplos de tampones son sales de metales alcalinos de ácidos débiles, inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

25 Según una segunda realización preferente, la fase líquida que consiste en disolventes orgánicos no acuosos en los que la solubilidad de la forma A o C de tembotriona a 25 °C y 0,101 MPa (1013 mbar) no es mayor del 1 % en peso, en particular, no mayor del 0,1 % en peso, y especialmente no mayor del 0,01 % en peso. Estos incluyen, en particular, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos y aceites, en particular aquellos de origen vegetal, y también ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácidos grasos saturados o insaturados o mezclas de ácidos grasos, en particular, ésteres metílicos, por ejemplo, éster metílico de ácido oleico, éster metílico de ácido esteárico y éster metílico de aceite de colza, aunque también aceites minerales parafínicos y similares. Por consiguiente, la presente invención se refiere también a agentes de protección de plantas en forma de un concentrado en suspensión no acuosa, que se denomina en lo sucesivo también OD (dispersión en aceite). Dichos OD contienen la forma A o la forma C de tembotriona en una forma de partículas divididas finamente, en la que las partículas de la forma A o C están presentes en suspensión en una fase no acuosa. El tamaño de las partículas de la sustancia activa, es decir, el tamaño que no exceden el 90 % en peso de las partículas de la sustancia activa, se encuentra aquí, normalmente, por debajo de 30 μm en particular, por debajo de 20 μm . Ventajosamente, al menos un 40 % en peso y en particular, al menos 60 % en peso, de las partículas en los concentrados en suspensión no acuosa, tienen diámetros inferiores a 2 μm .

40 En estos OD, la cantidad de sustancia activa, es decir, la cantidad total de tembotriona y de otras sustancias activas, se encuentra, en caso necesario, se encuentra normalmente en un intervalo de 10 a 70 % en peso, en particular, en un intervalo de 20 a 50 % en peso, en base al peso total del concentrado de la suspensión no acuosa.

Los concentrados en suspensión no acuosa contienen normalmente, además de la sustancia activa y el portador líquido, sustancias tensioactivas y también en caso necesario, agentes antiespumantes, agentes necesarios para modificar la reología y estabilizantes (biocidas).

45 Preferentemente, son posibles sustancias tensioactivas los surfactantes aniónicos y no iónicos previamente mencionados. La cantidad de sustancias tensioactivas será, por lo general, de 1 a 30 % en peso, en particular de 2 a 20 % en peso, en base al peso total de los SC no acuosos según la invención. Preferentemente, las sustancias tensioactivas incluyen al menos una sustancia tensioactiva aniónica y al menos una sustancia tensioactiva no iónica, y la relación de la sustancia tensioactiva aniónica y no iónica se encuentra normalmente en un intervalo de 10:1 a 1:10.

50 Las formas A y C de tembotriona según la invención pueden ser formuladas también como agentes de protección de plantas sólidos. Estos incluyen agentes en polvo, de dispersión y espolvoreantes, aunque también polvos y gránulos dispersables en agua, por ejemplo gránulos revestidos, impregnados y homogéneos. Estas formulaciones pueden ser preparadas mezclando o moliendo de manera simultánea las formas A o C de tembotriona con un portador sólido y, en caso necesario, otros aditivos, en particular, sustancias tensioactivas. Los gránulos se pueden producir uniendo sustancias activas a transportadores sólidos. Los transportadores sólidos son tierras minerales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, creta, bole, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de

madera y de cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros transportadores sólidos. Las formulaciones sólidas pueden ser preparadas también por secado por pulverización, en caso necesario, en presencia de auxiliares de secado poliméricos o inorgánicos, y en caso necesario, en presencia de transportadores sólidos. Para la preparación de formulaciones sólidas de tembotriona de la forma A o C, son adecuados los procedimientos de extrusión, granulación en lecho fluidizado, granulación por pulverización y tecnologías comparables.

Posibles sustancias tensioactivas son los tensioactivos y coloides protectores previamente nombrados. La cantidad de sustancias tensioactivas, será por lo general, del 1 al 30 % en peso, en particular del 2 al 20 % en peso, en base al peso total de la formulación sólida según la invención.

La cantidad de sustancia activa, es decir, la cantidad total de tembotriona y de otras sustancias activas, en estas formulaciones sólidas, en caso necesario, se encuentra normalmente en un intervalo del 10 al 70 % en peso, en particular, en un intervalo del 20 al 50 % en peso, en base al peso total del concentrado de la formulación sólida.

Los siguientes ejemplos de formulación ilustran la preparación de tales preparaciones:

I. Polvo dispersable en agua:

20 partes en peso de la forma A o la forma C se mezclan bien con 3 partes en peso de sal sódica del ácido diisobutilnaftalenosulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico a partir de un licor residual de ligninsulfito y 60 partes en peso de un gel de sílice en polvo y se muelen en un molino de martillos. De esta manera, se obtiene un polvo dispersable en agua que contiene la forma A o C.

II. Agente espolvoreante

5 partes en peso de la forma A o la forma C se mezclan con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. De esta manera, se obtiene un agente espolvoreante que contiene 5 % en peso de la forma A o C.

III. Concentrado en suspensión no acuosa:

20 partes en peso de la forma A o la forma C se mezclan íntimamente con 2 partes en peso de sal de calcio del ácido dodecibencenosulfónico, 8 partes en peso de éter de poliglicol de alcohol graso, 2 partes en peso de una sal sódica de un condensado de ácido fenolsulfónico-urea - formaldehído y 68 partes en peso de un aceite mineral parafínico. Se obtiene un concentrado en suspensión no acuosa estable de la forma A o C.

IV. Concentrado en suspensión no acuosa:

20 partes en peso de la forma A o C se muelen en una suspensión de la sustancia activa fina en un molino mezclador de bolas con la adición de 10 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y 70 partes en peso de un aceite mineral parafínico. Se obtiene un concentrado en suspensión no acuosa estable de la forma A o C. Al diluir en agua, se obtiene una suspensión estable de la sustancia activa. El contenido de la sustancia activa en la formulación es de 20 % en peso.

V. Concentrado en suspensión acuosa:

10 partes en peso de la forma A o C se formulan en una solución de 17 partes en peso de un copolímero en bloque de poli (etilenglicol) (propilenglicol), 2 partes en peso de un condensado de ácido fenolsulfónico - formaldehído y aproximadamente 1 parte en peso de otros aditivos (espesantes, supresores de espuma) en una mezcla de 7 partes en peso de propilenglicol y 63 partes en peso de agua como concentrado en suspensión acuosa.

VI. Concentrado en suspensión acuosa:

20 partes en peso de la forma A o C se trituran añadiendo 10 partes en peso de agentes dispersantes y humectantes y 70 partes en peso de agua en un molino mezclador de bolas a una suspensión de la sustancia activa fina. Al diluir en agua, se obtiene una suspensión estable de la sustancia activa. El contenido de la sustancia activa en la formulación es de 20 % en peso.

VII. Gránulos dispersables en agua y solubles en agua

50 partes en peso de la forma A o C se muelen finamente añadiendo 50 partes en peso de agentes dispersantes y humectantes y por medio de equipos industriales (por ejemplo extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado) se formulan como gránulos dispersables en agua o solubles en agua. Al diluir en agua, se obtiene una dispersión estable o solución de la sustancia activa. La formulación tiene un contenido de sustancia activa del 50 % en peso.

VIII. Polvo dispersable en agua y soluble en agua

75 partes en peso de la forma A o C se muelen añadiendo 25 partes en peso de agentes dispersantes y

humectantes y además gel de sílice en un molino rotor - estator. Al diluir en agua, se obtiene una dispersión estable o solución de la sustancia activa. El contenido de la sustancia activa en la formulación es del 75 % en peso.

IX. Formulaciones de gel:

- 5 En un molino de bolas se muelen 20 partes en peso de la forma A o C, 10 partes en peso de dispersante, 1 parte en peso de un agente gelificante y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico en una suspensión fina. Al diluir en agua, se obtiene una suspensión estable. El contenido de la sustancia activa de la formulación es del 20 % en peso.

X. Gránulos directamente utilizables (GR, FG, GG, MG)

- 10 0,5 partes en peso de la forma A o la forma C se muelen finamente y se combinan con 99,5 partes en peso de los transportadores. Los procedimientos comunes aquí son extrusión, secado por pulverización o lecho fluidizado. Se obtienen aquí los gránulos para aplicación directa con 0,5 en peso de contenido de la sustancia activa.

15 La aplicación de la forma A o forma C o los agentes herbicidas que la contienen se efectúa, en caso de que la formulación no esté disponible para su empleo, en forma de líquidos acuosos de pulverización. Estos se preparan diluyendo con agua las formulaciones previamente mencionadas que contienen la forma A o la forma C. Los líquidos de pulverización pueden contener también otros componentes en forma disuelta, emulsionada o suspendida, por ejemplo, fertilizantes, sustancias activas de otros grupos de sustancias activas herbicidas o reguladoras del crecimiento, otras sustancias activas, por ejemplo sustancias activas para combatir las plagas de animales u hongos o bacterias fitopatogénicos, y además sales minerales que son utilizadas para eliminar deficiencias nutricionales o de oligoelementos, y aceites y concentrados oleosos no fitotóxicos. Como regla general, estos componentes se añaden al líquido de pulverización antes, durante o después de diluir las formulaciones según la invención.

20 La aplicación de la forma A o forma C o los agentes de protección de plantas que la contienen, puede efectuarse en un proceso de pre - germinación o de post - germinación. Si la tembotriona no es bien tolerada por ciertas plantas de cultivo, pueden utilizarse técnicas de aplicación en las que se pulverizan agentes herbicidas utilizando el equipo de pulverización de manera que en lo posible las hojas de las plantas de cultivo sensibles no se vean afectadas, mientras que las sustancias activas alcancen a las hojas de las plantas indeseadas que crecen debajo o en las superficies del suelo no cubiertas (post - dirigida, área de descanso).

25 Las cantidades de tembotriona aplicadas en función del objetivo de tratamiento, estación, plantas diana y fase de crecimiento son de 0,001 a 3,0 Kg de sustancia activa por hectárea, preferentemente de 0,01 a 1,0 Kg/ha de sustancia activa (s.a).

30 En una realización adicional, la aplicación de la forma A o forma C o del agente de protección de plantas que la contienen puede ser efectuada mediante el tratamiento de las semillas.

35 El tratamiento de las semillas incluye esencialmente todas las técnicas con las que los expertos en la materia están familiarizados (desinfección de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreo de semillas, inmersión de semillas, recubrimiento pelicular de semillas, recubrimiento de múltiples capas de semillas, incrustación de semillas, embebido de semillas, peletizado de semillas) a partir de la tembotriona en forma A o C, o agentes preparados de la misma. Aquí, los agentes de protección de plantas se pueden aplicar diluidos o sin diluir.

40 El término semilla incluye semillas de todo tipo, por ejemplo, granos, semillas, frutos, tubérculos, esquejes y formas similares. Preferentemente, el término semilla describe aquí granos y semillas.

Como semilla, puede utilizarse la semilla de las plantas de cultivo previamente mencionadas pero también las semillas de plantas transgénicas o aquellas obtenidas por procedimientos de cultivos convencionales.

Para el tratamiento de semillas, se utiliza normalmente tembotriona en cantidades de 0,001 a 10 Kg por 100 Kg de semillas.

45 Para ampliar el espectro de acción y conseguir los efectos sinérgicos, las formas A o C pueden mezclarse y aplicarse conjuntamente con numerosos miembros de otros grupos de sustancias activas herbicidas o reguladores de crecimiento. Además, puede ser ventajoso formular o aplicar tembotriona en conjunto con protectores.

50 Por ejemplo, son posibles otros componentes de mezcla 1,2, 4-tiadiazoles, 1,3, 4-tiadiazoles, amidas, ácidos aminofosfóricos y derivados de los mismos, aminotriazolas, anilidas, ácidos ariloxi - / heteroariloxialcanoicos y derivados de los mismos, ácido benzoico y derivados de los mismos, benzotiadiazinonas, 2 - (heteroil / aroil)-1,3 ciclohexanodionas, heteroaril-aril - cetonas, bencilisoxazolidinonas, derivados de meta-CF₃-fenilo, carbamatos, ácido quinolincarboxílico y derivados de los mismos, cloracetanilidas, derivados de éteres de ciclohexanona - oxima , diazinas, ácido dicloropropiónico y derivados de los mismos, dihidrobenzofuranos, dihidrofuran-3-onas, dinitroanilinas, dinitrofenoles, éteres de difenilo, dipiridilos, ácidos halocarboxílicos y derivados de los mismos, ureas,

5 3-feniluracilos, imidazoles, imidazolinonas, N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimidias, oxadiazoles, oxiranos, fenoles, ésteres de ácido ariloxi - y heteroariloxifenoxipropiónico, ácido fenilacético y derivados de los mismos, ácido 2-fenilpropiónico y derivados de los mismos, pirazoles, fenilpirazoles, piridazinas, ácido piridincarboxílico y derivados de los mismos, ésteres de pirimidilo, sulfonamidas, sulfonilureas, triazinas, triazinonas, triazolinonas, triazolecarboxamidas, uracilos y fenilpirazolininas e isoxazolininas y derivados de los mismos. Particularmente son adecuados como componentes de mezcla los co - herbicidas como terbutilazina, bromoxinilo, sus sales de sodio y sus ésteres con ácidos carboxílicos C₄-C₈, dicamba, S-metolacoloro o petoxamida y protectores como isoxadifeno.

10 Además, puede ser de utilidad aplicar la forma A o C sola o en combinación con otros herbicidas, también con otros agentes de protección de plantas, junto por ejemplo con agentes para combatir plagas u hongos o bacterias fitopatogénicos. Es de interés también la miscibilidad con soluciones de sales minerales, que se utilizan para eliminar deficiencias nutricionales y de oligoelementos. Pueden añadirse también aditivos como aceites y concentrados oleaginosos no fitotóxicos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una forma cristalina A de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona, que en un diagrama de difracción de rayos X de polvo a 25 °C y con radiación de Cu-K α , muestra al menos 3 de las siguientes reflexiones indicadas como valores 2 θ : 5,6 \pm 0,2°, 8,9 \pm 0,2°, 11,1 \pm 0,2°, 14,0 \pm 0,2°, 18,9 \pm 0,2°, 23,4 \pm 0,2°, 26,7 \pm 0,2°, 28,9 \pm 0,2° y 36,2 \pm 0,2°.
2. La forma cristalina A de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona de al menos 94 % en peso.
3. 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona que consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina A de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 4. El procedimiento de preparación de la forma cristalina A de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende:
- i) Preparar una solución de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona en un disolvente orgánico polar que se selecciona entre éteres cíclicos, acetonitrilo, metanol, nitrometano, ácido acético, metiletilcetona, piridina y dimetilsulfóxido.
- 15 ii) Efectuar una cristalización de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona.
5. Una forma cristalina C de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona, que en un diagrama de difracción de rayos X de polvo a 25 °C y con radiación de Cu-K α , muestra al menos 3 de las siguientes reflexiones indicadas como valores 2 θ : 7,4 \pm 0,2°, 10,8 \pm 0,2°, 14,8 \pm 0,2°, 16,6 \pm 0,2°, 21,1 \pm 0,2°, 21,6 \pm 0,2° y 33,6 \pm 0,2°.
- 20 6. La forma cristalina C de acuerdo con la reivindicación 5 con un contenido de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona de al menos 94 % en peso.
7. 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona que consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina C de acuerdo con la reivindicación 5.
- 25 8. El procedimiento de preparación de la forma cristalina C de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, que comprende:
- i) preparar una solución caliente de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona en 2,2-dimetilpropanol,
- 30 ii) efectuar una cristalización de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona por enfriamiento rápido de la solución a una velocidad de enfriamiento de al menos 30 K/h.
9. El procedimiento de preparación de la forma cristalina C de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, que comprende:
- i) preparar una solución caliente de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona en 2,2-dimetilpropanol o en un hidrocarburo aromático o en una mezcla de un hidrocarburo aromático con un hidrocarburo alifático,
- 35 ii) efectuar una cristalización de 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona añadiendo cristales de siembra de la misma a la solución.
10. Un agente de protección de plantas que contiene 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona que consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina A de acuerdo con la reivindicación 1, y uno o más aditivos habituales para la formulación de agentes de protección de plantas.
- 40 11. Un agente de protección de plantas que contiene 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona que consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina C de acuerdo con la reivindicación 5 y uno o más aditivos habituales para la formulación de agentes de protección de plantas.
12. El agente de protección de plantas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 en forma de un concentrado en suspensión acuosa.
- 45 13. El agente de protección de plantas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 en forma de un concentrado en suspensión no acuosa.
14. El agente de protección de plantas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 en forma de un polvo o gránulos dispersables en agua.
- 50 15. Un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseadas, en el que 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-

(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina A de acuerdo con la reivindicación 1 utilizada sobre plantas, su hábitat y/o semillas.

5 16. Un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseadas, en el que 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil) benzoil] ciclohexano-1,3-diona consiste en al menos 90 % en peso de la forma cristalina C de acuerdo con la reivindicación 5 utilizada sobre plantas, su hábitat y/o semillas.

Figura 1

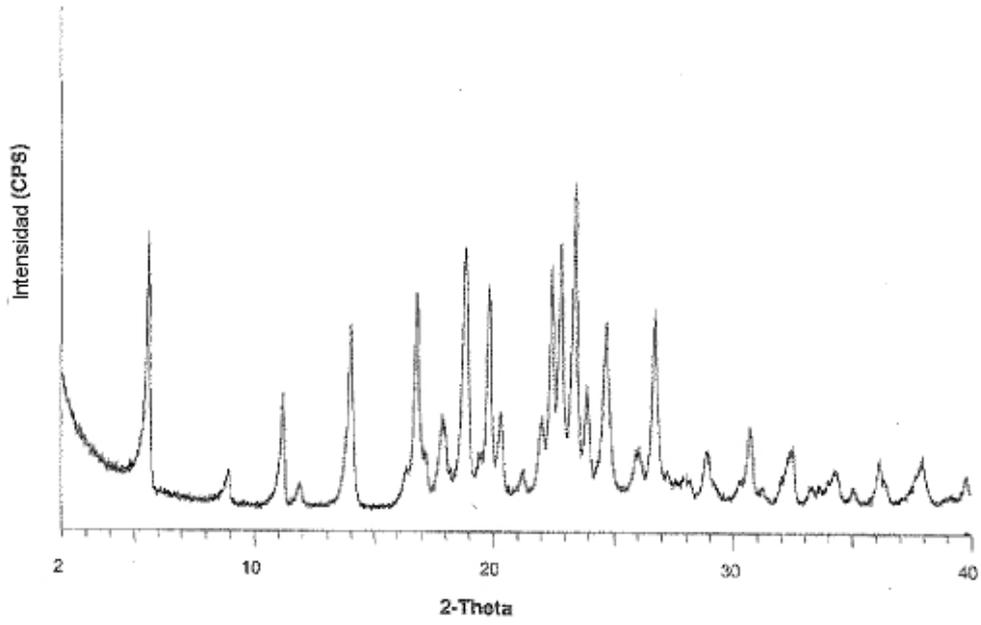


Figura 2

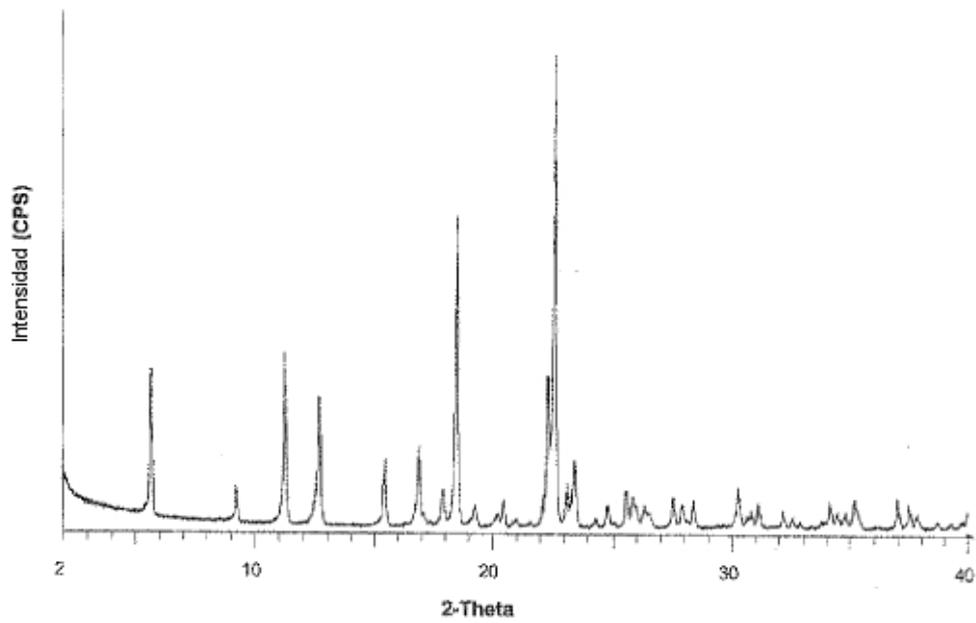


Figura 3

