(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 588 224**

(51) Int. CI.:

A01N 43/54 (2006.01)
C07D 239/42 (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2011 PCT/GB2011/000531**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11128618**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2011 E 11714597 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2557925**

(54) Título: **Co-cristales de ciprodinilo**

(30) Prioridad:

15.04.2010 GB 201006326

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2016

(73) Titular/es:

SYNGENTA LIMITED (100.0%)
European Regional Centre, Priestley Road,
Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH, GB

(72) Inventor/es:

GEORGE, NEIL;
FORREST, JAMES, OWEN;
BURTON, REBECCA, CLAIRE y
AAKEROY, CHRISTER, BJÖRN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Co-cristales de ciprodinilo

La presente invención se refiere a nuevos co-cristales de ciprodinilo y al uso de los co-cristales en composiciones fungicidas, en particular composiciones agroquímicas.

Ciprodinilo es un fungicida anilinopirimidina y se piensa que actúa inhibiendo la biosíntesis de metionina y la secreción de enzimas hidrolíticas de hongos. Ciprodinilo se utiliza como un fungicida foliar en cereales, uvas, frutas de pepita, fruta de hueso, fresas, hortalizas, cultivos de campo y plantas ornamentales y como desinfección de semillas de cebada para controlar una amplia gama de patógenos tales como *Tapesia yallundae* y *T. acuformis, Erysiphe* spp., *Pyrenophora teres, Rhynchosporium secalis, Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Venturia* spp. y *Monilinia* spp. Está disponible comercialmente y se describe en The Pesticide Manual [The Pesticide Manual – A World Compendium; decimotercera edición; Compilador: C.D.S. Tomlin; The British Crop Protection Council].

El documento WO 2010/038008 se refiere a co-cristales de ciprodinilo o pirimetanilo y un compuesto formador de co-cristales que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de metilo, éter, hidroxilo (incluyendo alcohol y fenol), tiol, cetona, amida, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, amina sp2, nitrilo, pirrol, piridina, pirimidina y tiazol.

El documento WO 2008/117060 se refiere a co-cristales de ciprodinilo o pirimetanilo y a un compuesto formador de co-cristales que tiene al menos un grupo funcional ácido orgánico.

Se sabe que existen dos formas polimórficas de ciprodinilo, las cuales exhiben intervalos de fusión característicos, pero diferentes: la forma A funde entre 70 y 72°C y la forma B entre 74 y 76°C. La estabilidad termodinámica de las formas polimórficas A y B está enantiotrópicamente relacionada y exhibe una temperatura de transición de fase, que, aunque sensible a otras condiciones, es típicamente de entre 15 y 40°C - ciertamente dentro del intervalo de las fluctuaciones de temperatura que se pueden producir durante el procesamiento y el almacenamiento de formulaciones agroquímicas (típicamente de -10°C a + 50°C). Por debajo de la temperatura de transición de fases, la forma A es la forma termodinámicamente estable y por encima de la temperatura de transición de fase, la forma B es la forma termodinámicamente estable. Por lo tanto, en condiciones de almacenamiento un estado sólido de ciprodinilo puede sufrir una transformación por recristalización entre dos formas polimórficas que conducen a la generación de partículas grandes y no deseadas, lo que podría, por ejemplo, bloquear las boquillas de pulverización durante la aplicación del producto. Además, eventos de recristalización de este tipo significan que puede ser difícil mantener el producto en forma de una formulación homogénea y esto puede conducir a problemas durante la transferencia a los tanques de dilución y para garantizar la correcta concentración tras la dilución. Por consiguiente, este comportamiento limita actualmente la formulación de ciprodinilo a composiciones en las que se solubiliza ciprodinilo (por ejemplo, concentrados en emulsión).

La formación de nuevos estados sólidos de ciprodinilo que tienen al menos una de las siguientes propiedades: (i) no exhiben transformación de fase dentro de la ventana de fluctuación de la temperatura de almacenamiento; (ii) no se someten a cristalización tras la formulación y el almacenamiento; y (iii) son menos volátiles que el compuesto parental, permitiría la formulación como dispersiones sólidas (por ejemplo, concentrados en suspensión, suspo-emulsiones o granulaciones húmedas) que puede tener una toxicología, propiedades de liberación controlada o de estabilidad química deseables. En particular, se observa que, en general, concentrados en suspensión pueden mostrar una fitotoxicidad inferior a los concentrados en emulsión y, como tal, estas son formulaciones claramente más deseables para los productos agroquímicos. Tales características pueden deberse a la ausencia de disolventes y otros aditivos pero, además, también es posible que el propio co-cristal pueda mostrar una fitotoxicidad mejorada en comparación con el ingrediente activo solo.

Por consiguiente, la presente invención proporciona nuevas formas co-cristalinas de ciprodinilo con propiedades mejoradas en comparación con las versiones disponibles comercialmente de estos fungicidas. En particular, se proporciona un co-cristal que comprende un fungicida anilinopirimidina seleccionado entre ciprodinilo y un compuesto formador de co-cristal que tiene al menos un grupo funcional imida y/u oxima, y en el que el compuesto formador de co-cristales se selecciona de diimida piromelítica, tereftalaldehído dioxima, dimetilglioxima, 2,3-naftalenodicarboximida, 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo y ftalimida.

La forma co-cristalina de ciprodinilo y el compuesto formador de co-cristales de imida u oxima se puede caracterizar por una morfología cristalina (que se describe en términos de la celda unitaria) o por picos seleccionados del patrón de difracción de rayos X en polvo, expresados en términos de ángulos 2 theta.

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica. En una realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica se caracteriza por los parámetros de la celda unitaria de un monocristal de ciprodinilo/diimida piromelítica se muestran en la Tabla 1. Se obtiene este monocristal utilizando el método del Ejemplo 1a. La estequiometría del co-cristal fue confirmada como 2:1 mediante análisis de la estructura cristalina.

TABLA 1

Clase	Monoclínica
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Longitudes de celda(Å)	a = 5,4584(9) b = 17,189(3) c = 16,918(3)
Ángulos de celda(°)	α = 90,00 β = 94,973(6) γ = 90,00
Volumen ($Å^3$)	1581,35
Z	4
Factor R (%)	4,56

En la tabla, a, b, c = longitud de los bordes de la celda unitaria; α, β, γ = ángulos de la celda unitaria; y Z = Número de complejos de ciprodinilo:diimida piromelítica (2:1) en la celda unidad.

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,3 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 11,7 ± 0,2, 18,3 ± 0,2, 21,4 ± 0,2, 26,8 ± 0,2, 28,0 ± 0,2 y 30,2 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ Se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 2 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o diimida piromelítica, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 2, es decir, el patrón de polvo de rayos X de difracción comprende valores de ángulo 2θ 7,3 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 11,7 ± 0,2, 16,6 ± 0,2, 17,1 ± 0,2, 18,3 ± 0,2, 18,8 ± 0,2, 19,7 ± 0,2, 21,4 ± 0,2, 23,2 ± 0,2, 24,1 ± 0,2, 24,3 ± 0,2, 26,4 ± 0,2, 26,8 ± 0,2, 28,0 ± 0,2 y 30,2 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 2 se derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo que se ha calculado utilizando datos del co-cristal individual de ciprodinilo-diimida piromelítica obtenidos utilizando el método del Ejemplo 1a. La Tabla 2 también enumera la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 1.

TABLA 2

Pico	2θ	Intensidad
1	7,3	S
2	10,5	W
3	11,7	S
4	16,6	M
5	17,1	M
6	18,3	W
7	18,8	M
8	19,7	W
9	21,4	M
10	23,2	W
11	24,1	M
12	24,3	M
13	26,4	M
14	26,8	S
15	28,0	M
16	30,2	M

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,2 ± 0,2, 10,3 ± 0,2, 11,5 ± 0,2, 16,4 ± 0,2, 16,7 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,1 ± 0,2, 23,6 ± 0,2 y 23,9 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 3 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o diimida piromelítica, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de

ángulo 2θ enumerados en la Tabla 3, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ 7,2 ± 0,2, 10,3 ± 0,2, 11,5 ± 0,2, 16,4 ± 0,2, 16,7 ± 0,2, 18,0 ± 0,2, 18,5 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,1 ± 0,2, 21,1 ± 0,2, 23,0 ± 0,2, 23,6 ± 0,2, 23,9 ± 0,2, 26,3 ± 0,2, 27,5 ± 0,2 y 29,5 ± 0,2. Todos los picos de la Tabla 3 se derivan de un modelo de difracción de rayos X en polvo de un co-cristal de ciprodinilo-diimida piromelítica obtenido utilizando el método del Ejemplo 1a. La Tabla 3 también muestra la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 2. Datos de Calorimetría diferencial de barrido [DSC] para el co-cristal se muestran en la Figura 3.

TABLA 3

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

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima. En una realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima se caracteriza por los parámetros de la celda unitaria de un monocristal de ciprodinilo/tereftalaldehído dioxima mostrados en la Tabla 4. Este monocristal se obtuvo utilizando el método del Ejemplo 1a. La estequiometría del co-cristal fue confirmada como 2:1 por análisis de la estructura monocristalina.

TABLA 4

Clase	Monoclínica
Grupo Espacial	C 2/c
Longitudes de celda(Å)	a = 40,859(3) b = 5,0750(4) c = 15,7686(11)
Ángulos de celda (°)	α = 90,00 β = 100,4370(10) γ = 90,00
Volumen ($Å^3$)	3215,67
Z	8
Factor R (%)	3,88

En la tabla, a, b, c = longitud de los bordes de la celda unitaria; α, β, γ = ángulos de la celda unitaria; y Z = número de complejos de ciprodinilo y tereftaldehído dioxima (2:1) en la celda unitaria.

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 4,4 ± 0,2, 8,8 ± 0,2, 11,4 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 17,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2, 24,6 ± 0,2, 25,7 ± 0,2 y 28,7 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 5 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o tereftalaldehído dioxima, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 5, es decir, el patrón de polvo de rayos X de difracción comprende valores de ángulo 2θ 4,4 ± 0,2, 8,8 ± 0,2, 11,4 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 13,2 ± 0,2, 17,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,5 ± 0,2, 23,0 ± 0,2, 23,4 ± 0,2, 24,4 ± 0,2, 24,6 ± 0,2, 25,7 ± 0,2, 26,4 ± 0,2 y 28,7 ± 0,2. Todos los picos de la Tabla 5 se derivan de un modelo de difracción de rayos X en polvo que se ha

calculado utilizando datos del co-cristal individual de ciprodinilo-tereftalaldehído dioxima obtenido utilizando el método del Ejemplo 1a. La Tabla 5 también enumera la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 4.

TABLA 5

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

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 4,3 ± 0,2, 8,9 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 17,6 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,3 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 22,3 ± 0,2, 24,4 ± 0,2 y 26,6 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 6 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de otros picos que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o tereftalaldehído dioxima, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 6, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ 4,3 ± 0,2, 8,9 ± 0,2, 11,4 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 13,2 ± 0,2, 17,6 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,3 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,3 ± 0,2, 22,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2, 26,3 ± 0,2, 26,6 ± 0,2 y 28,4 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 6 se derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo de un co-cristal de ciprodinilo- tereftalaldehído dioxima obtenido mediante el método del Ejemplo 1a. La Tabla 6 también enumera la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 5. Los datos de la calorimetría diferencial debarrido [DSC] para el co-cristal se muestran en la Figura 6.

TABLA 6

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

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima. En una

realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima se caracteriza por los parámetros de la celda unitaria de un monocristal de ciprodinilo/dimetilglioxima mostrados en la Tabla 7. Se obtiene este monocristal utilizando el método del Ejemplo 1b. La estequiometría del co-cristal fue confirmada como 2:1 mediante análisis de la estructura del monocristal.

TABLA 7

Clase	Ortorrómbica
Grupo Espacial	P b c a
Longitudes de celda(Å)	a = 7,7768 (9) b = 18,376 (2) c = 21,162 (2)
Ángulos de celda (°)	α = 90,00 β = 90,00 γ = 90,00
Volumen ($Å^3$)	3024,19
Z	8
Factor R (%)	7,39

En la tabla, a, b, c = longitud de los bordes de la celda unitaria; α, β, γ = ángulos de la celda unitaria; y Z = número de complejos de ciprodinilo:dimetilglioxima (2:1) en la celda unitaria.

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 8,4 ± 0,2, 9,6 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 12,7 ± 0,2, 13,0 ± 0,2, 15,8 ± 0,2, 18,9 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 25,8 ± 0,2 y 31,4 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 8 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o dimetilglioxima, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 8, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ de 8,4 ± 0,2, 9,6 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 12,7 ± 0,2, 13,0 ± 0,2, 15,0 ± 0,2, 15,8 ± 0,2, 17,1 ± 0,2, 18,9 ± 0,2, 20,3 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 22,4 ± 0,2, 23,4 ± 0,2, 25,3 ± 0,2, 25,8 ± 0,2, 27,5 ± 0,2 y 31,4 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 8 se derivan de un modelo de difracción de rayos X en polvo que se ha calculado utilizando datos del co-cristal individual de ciprodinilo-dimetilglioxima obtenidos utilizando el método del Ejemplo 1b. La Tabla 8 también muestra la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 7.

TABLA 8

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

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 8,3 ± 0,2, 10,4 ± 0,2, 12,8 ±

0,2, 16,7 ± 0,2, 16,9 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 24,8 ± 0,2, 25,6 ± 0,2 y 30,9 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 9 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o dimetilglioxima, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 9, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ de 8,3 ± 0,2, 9,5 ± 0,2, 10,4 ± 0,2, 12,8 ± 0,2, 14,7 ± 0,2, 15,7 ± 0,2, 16,7 ± 0,2, 16,9 ± 0,2, 18,7 ± 0,2, 19,3 ± 0,2, 20,0 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 23,0 ± 0,2, 24,8 ± 0,2, 25,6 ± 0,2, 27,1 ± 0,2 y 30,9 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 9 se derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo de un co-cristal de ciprodinilo-dimetilglioxima obtenido utilizando el método del Ejemplo 1b. La Tabla 9 también muestra la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 8. Los datos de la calorimetría diferencial de barrido [DSC] para el co-cristal se muestran en la Figura 9.

TABLA 9

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

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y 2,3-naftalendicarboximida. En una realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y 2,3- naftalendicarboximida se caracteriza por los parámetros de la celda unitaria de un monocristal de ciprodinilo/2,3-naftalendicarboximida mostrados en la Tabla 10. Este monocristal se obtuvo utilizando el método de Ejemplo 1d. La estequiometría del co-cristal fue confirmada como 1:1 por análisis de la estructura del monocristal.

TABLA 10

Clase	Monoclínica
Grupo Espacial	C 2/c
Longitudes de celda (Å)	a = 48,549(8) b = 5,6000(9) c = 16,205(3)
Ángulos de células (°)	α = 90,00 β = 107,122(2) γ = 90,00
Volumen ($Å^3$)	4210,46
Z	8
Factor R (%)	4,38

En la tabla, a, b, c = longitud de los bordes de la celda unitaria; α, β, γ = ángulos de la celda unitaria; y Z = número de complejos de ciprodinilo:2,3-naftalendicarboximida (2:1) en la celda unitaria.

En otra realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y 2,3-naftalendicarboximida se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 15,3 ± 0,2, 16,0 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,0 ± 0,2, 23,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2 y 25,4 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de

rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 11 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o 2,3-naftalendicarboximida, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y 2,3-naftalendicarboximida se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 11, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ de 11,5 ± 0,2, 15,3 ± 0,2, 16,0 ± 0,2, 17,3 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 19,3 ± 0,2, 19,9 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,0 ± 0,2, 22,4 ± 0,2, 22,9 ± 0,2, 23,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2, 25,4 ± 0,2, 27,2 ± 0,2 y 27,9 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 11 se derivan de un modelo de difracción de rayos X en polvo que se ha calculado utilizando datos del co-cristal individual de ciprodinilo-2,3-naftalendicarboximida obtenidos utilizando el método del Ejemplo 1d. La Tabla 11 también enumera la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 10.

TABLA 11

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

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo. En una realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,5 ± 0,2, 10,7 ± 0,2, 13,8 ± 0,2, 19,1 ± 0,2, 21,4 ± 0,2, 23,8 ± 0,2, 27,7 ± 0,2 y 30,9 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 12 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 12, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ de 7,5 ± 0,2, 10,7 ± 0,2, 13,8 ± 0,2, 15,6 ± 0,2, 17,1 ± 0,2, 18,6 ± 0,2, 19,1 ± 0,2, 19,9 ± 0,2 , 21,4 ± 0,2, 22,5 ± 0,2, 23,8 ± 0,2, 24,3 ± 0,2, 25,4 ± 0,2, 27,7 ± 0,2, 28,3 ± 0,2, 29,3 ± 0,2, 30,9 ± 0,2 y 32,3 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 12 se derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo de un co-cristal de ciprodinilo-2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo obtenido utilizando el método del Ejemplo 1a. La Tabla 12 también muestra la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 11. Los datos de calorimetría diferencial de barrido [DSC] para el co-cristal se muestran en la Figura 12.

TABLA 12

Pico	2θ	Intensidad
1	7,5	M
2	10,7	M
3	13,8	M
4	15,6	M
5	17,1	M
6	18,6	W
7	19,1	S

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

En una realización de la invención, se proporciona una forma de co-cristal de ciprodinilo y ftalimida. En una realización adicional, la forma de co-cristal de ciprodinilo y ftalimida se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,6 ± 0,2, 11,9 ± 0,2, 13,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 24,2 ± 0,2, 24,5 ± 0,2 y 25,5 ± 0,2. Más preferiblemente, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos estos valores de ángulo 2θ. Estos valores de ángulo 2θ se derivan de los picos del patrón de difracción de rayos X en polvo atribuible exclusivamente al co-cristal; la Tabla 13 comprende estos valores de 2θ, así como los valores de picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción de rayos X en polvo de ciprodinilo y/o ftalimida, así como el co-cristal. En una realización, la forma de co-cristal de ciprodinilo y ftalimida se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en términos de ángulos 2θ, en donde el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende todos los valores de ángulo 2θ enumerados en la Tabla 13, es decir, el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende valores de ángulo 2θ de 7,6 ± 0,2, 9,5 ± 0,2, 11,9 ± 0,2, 13,7 ± 0,2, 15,6 ± 0,2, 17,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,4 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 22,9 ± 0,2, 23,7 ± 0,2, 24,2 ± 0,2, 24,5 ± 0,2, 25,5 ± 0,2, 26,4 ± 0,2 y 27,1 ± 0,2. Todos los picos en la Tabla 13 se derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo de un co-cristal de ciprodinilo-ftalimida obtenidos utilizando el método del Ejemplo 1c. La Tabla 13 también enumera la intensidad de estos picos (fuerte (S), media (M) o débil (W)). El difractograma del que se derivan todas estas posiciones de los picos se muestra en la Figura 13. Los datos de calorimetría diferencial de barrido [DSC] para el co-cristal se muestran en la Figura 14.

TABLA 13

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

Los co-cristales de la presente invención se forman poniendo en contacto el ciprodinilo con el compuesto formador de co-cristales. Esto puede hacerse (i) moliendo dos sólidos juntos; (ii) fundiendo uno o los dos componentes y permitiendo que se recristalicen; y (iiia) solubilizando, o parcialmente solubilizando el ciprodinilo y añadiendo el compuesto formador de co-cristales o (iiib) solubilizando, o parcialmente solubilizando el compuesto formador de co-cristales y añadiendo el ciprodinilo. También puede ser posible solubilizar, o parcialmente solubilizar el ciprodinilo en el compuesto formador de co-cristales, y viceversa. Después se deja que se produzca la cristalización en condiciones adecuadas. Por ejemplo, la cristalización puede requerir la alteración de una propiedad de las disoluciones tales como el pH o la temperatura y puede requerir la concentración de soluto, habitualmente mediante la separación del disolvente y típicamente por secado de la disolución. La separación del disolvente resulta en la concentración de ciprodinilo que aumenta con el tiempo a fin de facilitar la cristalización. En algunos casos, se puede utilizar la irradiación de microondas o tratamiento con ultrasonidos (o ambos, irradiación de microondas y tratamiento

con ultrasonidos) para facilitar la cristalización. Una vez que se forma la fase sólida que comprende los cristales, se puede ensayar como se describe en esta memoria.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un co-cristal de la invención, que comprende

(a) moler, calentar o poner en contacto en disolución ciprodinilo con el compuesto formador de co-cristales, bajo condiciones de cristalización con el fin de formar una fase sólida;

(b) aislar los co-cristales que comprenden ciprodinilo y el compuesto formador de co-cristales.

El compuesto formador de co-cristales para uso en el procedimiento de la invención es como se ha definido anteriormente y tiene al menos un grupo funcional imida y/u oxima y se selecciona de diimida piromelítica, tereftalaldehído dioxima, dimetilglioxima, 2,3-naftalendicarboximida, 2- hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo y ftalimida.

Tal como se utiliza en esta memoria, "co-cristal 'significa un material cristalino que comprende dos o más componentes únicos en una relación estequiométrica, conteniendo cada uno características físicas distintivas tales como estructura, punto de fusión y calor de fusión. Tal como se utiliza en esta memoria, un co-cristal es distinto de una sal cristalina, ya que se compone de componentes neutros y no componentes cargados tal como se encontraría en una sal. El co-cristal puede ser construido a través de varios modos de reconocimiento molecular que incluyen enlaces hidrógeno, el apilamiento π (pi), la formación de complejos de huésped-hospedante y las interacciones de Van-Der-Waals. De las interacciones enumeradas anteriormente, los enlaces hidrógeno son la interacción dominante en la formación del co-cristal, con lo que se forma un enlace no covalente entre un donante de enlaces hidrógeno de uno de los restos y un aceptor de enlaces hidrógeno del otro. Co-cristales preferidas de la presente invención son aquellos en los que se produce el enlace hidrógeno entre el compuesto formador de co-cristales y el ciprodinilo. Se observa que los contactos de múltiples puntos pueden formarse en el cristal. Por ejemplo, dos moléculas de ciprodinilo pueden formar contactos con diferentes grupos funcionales en la misma molécula formadora de co-cristales o, de hecho, puede haber contactos de múltiples puntos entre una sola molécula de ciprodinilo y una sola molécula formadora del co-cristal.

Se observa que el enlace de hidrógeno puede dar lugar a varios diferentes conjuntos intermoleculares y, como tales, los co-cristales de la presente invención pueden existir en una o más formas polimórficas. Un co-cristal polimórfico puede contener cualquier relación molar de ciprodinilo a compuesto formador de co-cristales, pero estará típicamente en el intervalo de 5:1 a 1:5. En sistemas en los que el ciprodinilo o el compuesto formador de co-cristales exhibe isomerismo, una forma polimórfica también puede contener una relación isomérica diferente. Cada una de las formas polimórficas puede estar definida por una o más técnicas analíticas del estado sólido, incluyendo la difracción de rayos X de cristales individuales, la difracción de rayos X de polvo, DSC, Raman o espectroscopía de infrarrojos.

Adecuadamente, la relación molar de ciprodinilo a compuesto formador de co-cristales está en el intervalo de 5:1 a 1:5. Más adecuadamente, la relación molar de ciprodinilo a compuesto formador de co-cristales está en el intervalo de 3:1 a 1:3. Incluso de manera más adecuada, la relación molar de ciprodinilo a compuesto formador de co-cristales está en el intervalo de 2:1 a 1:1.

El ensayo de la fase sólida en cuanto a la presencia de co-cristales del ciprodinilo y el compuesto formador de co-cristales se puede llevar a cabo por métodos convencionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, es conveniente y rutinario utilizar técnicas de difracción de rayos X de polvo para evaluar la presencia de los co-cristales. Esto puede efectuarse mediante la comparación de los espectros de ciprodinilo, el compuesto formador de co-cristales y co-cristales putativos con el fin de establecer si se han formado verdaderos co-cristales. Otras técnicas que se utilizan de una forma análoga incluyen calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y la espectroscopia Raman o de infrarrojos, RMN, cromatografía de gases o HPLC. La difracción de rayos X de un cristal individual es especialmente útil en la identificación de estructuras co-cristalinas.

Los co-cristales de la invención se pueden incorporar fácilmente en composiciones fungicidas (incluyendo composiciones agroquímicas) por medios convencionales. Por consiguiente, la invención también proporciona una composición fungicida que comprende una cantidad fungicidamente eficaz de un co-cristal de la invención tal como se define anteriormente y un diluyente. En una realización, la composición fungicida es una composición agroquímica. Las composiciones agroquímicas que comprenden los co-cristales de la presente invención se pueden utilizar para el control de hongos patógenos de plantas en un cierto número de especies vegetales. Por consiguiente, la invención también proporciona un método de prevenir o controlar una infección por hongos en plantas o material de propagación vegetal, que comprende tratar el material de propagación vegetal o la planta con una cantidad fungicidamente eficaz de una composición agrícola de la invención. Por "material de propagación vegetal" se entienden las semillas de todo tipo (frutos, tubérculos, bulbos, granos, etc.), esquejes, brotes cortados y similares.

En particular, las composiciones agroquímicas de la invención se pueden utilizar para controlar, por ejemplo, *Cochliobolus sativus, Erysiphe* spp., incluyendo *E. graminis, Leptosphaeria nodorum, Puccinia* spp., *Pyrenophora*

teres, Pyrenophora tritici-repentis, Rhynchosporium secalis, Septoria spp, *Mycosphaerella musicola, Mycosphaerella fijiensis* var. *difformis, Sclerotinia homoeocarpa, Rhizoctonia solani, Helminthosporium* spp., incluyendo *Helminthosporium oryzae,* complejo de panoja sucia, *Hemileia vastatrix, Cercospora* spp., *Monilinia* spp., *Podosphaera* spp., *Sphaerotheca* spp., *Tranzschelia* spp., *Tapesia yallundae* y *T. acuformis, Botrytis* spp.,*Alternaria* spp. y *Venturia* spp.

Las composiciones agroquímicas de la presente invención son adecuadas para el control de una enfermedad de este tipo en un cierto número de plantas y su material de propagación, incluyendo, pero no limitado a, los siguientes cultivos diana: cereales (trigo, cebada, centeno, avena, maíz (incluido el maíz de campo, maíz de palomitas y maíz dulce), arroz, sorgo y cultivos relacionados); remolacha (remolacha azucarera y remolacha forrajera); plantas leguminosas (habas, lentejas, guisantes, soja); plantas oleaginosas (colza, mostaza, girasol); plantas de pepino (calabacines, pepinos, melones); plantas de fibra (algodón, lino, cáñamo, yute); verduras (espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, berenjenas, cebollas, pimiento, tomates, patatas, pimentón, quimbombó); cultivos de plantación (plátanos, árboles frutales, árboles de caucho, viveros), plantas ornamentales (flores, arbustos, árboles de hoja ancha y de hoja perenne tales como coníferas); así como otras plantas como vid, bayas de arbusto (tales como arándanos), mora, arándanos, menta, ruibarbo, menta verde, caña de azúcar y hierbas de césped, incluyendo, pero no limitado a, céspedes de estaciones frías (por ejemplo, pasto azul *(Poa L.)* tales como pasto azul de Kentucky *(Poa pratensis* L.), gamilla *(Poa trivialis* L.), pasto azul de Canadá *(Poa compressa* L.) y pasto azul anual *(Poa annua* L.); agrostis *(Agrostis* L.) tales como agrostis reptante *(Agrostis palustris Huds.)*, agrostis colonial (*Agrostis tenuis* Sibth.), agrostis terciopelo (*Agrostis canina* L.) y agrostis gigante (*Agrostis alba* L.); festucas (*Festuca* L.) tales como festuca alta (*Festuca arundinacea* Schreb), festuca de los prados (*Festuca elatior* L.) y festuca roja reptante (*Festuca rubra* L.), festuca roja (*Festuca rubra* var. Commutata Gaud.), festuca ovina (*Festuca ovina* L.) y festuca dura (*Festuca longifolia*); y raigrás (*Lolium* L.) tal como raigrás perenne (*Lolium perenne* L.) y raigrás anual (italiano) (*Lolium multiflorum* Lam.); y céspedes de estación cálida, por ejemplo céspedes bermuda (*Cynodon* L.C. Rich), incluyendo céspedes bermuda híbridos y comunes; céspedes zoysia (*Zoysia Willd.*), céspedes St Augustine (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kuntze) y céspedes centípedos (*Eremochloa ophiuroides* (Munro.) Hack.).

Además, ha de entenderse que "cultivos" incluye aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a las plagas y los plaguicidas, incluyendo herbicidas o clases de herbicidas, como resultado de métodos convencionales de reproducción o de ingeniería genética. La tolerancia a los herbicidas, p. ej., significa una susceptibilidad reducida a los daños provocados por un determinado herbicida en comparación con las razas de cultivos convencionales. Los cultivos pueden ser modificados o criados de manera que sean tolerantes, por ejemplo, a inhibidores de HPPD tales como inhibidores de mesotriona o EPSPS, tales como glifosato.

La tasa a la que se aplica la composición agroquímica de la invención dependerá del tipo particular de hongo a ser controlado, del grado de control requerido y del momento y método de aplicación y puede ser determinada fácilmente por la persona experta en la técnica. En general, las composiciones de la invención pueden aplicarse a una tasa de aplicación de entre 0,005 kilogramos/hectárea (kg/ha) y aproximadamente 5,0 kg/ha, basado en la cantidad total de fungicida activo en la composición. Se prefiere una tasa de aplicación de entre aproximadamente 0,1 kg/ha y aproximadamente 1,5 kg/ha, siendo especialmente preferida una tasa de aplicación de entre aproximadamente 0,3 kg/ha y 0,8 kg/ha.

En la práctica, las composiciones agroquímicas que comprenden los co-cristales de la invención se aplican como una formulación que contiene los diversos coadyuvantes y vehículos conocidos o utilizados en la industria. Pueden, por lo tanto, ser formulados como gránulos, como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como concentrados en suspensión (incluyendo dispersiones en aceite), como polvos o polvos finos, como fluidos, como disoluciones, como suspensiones o emulsiones, suspo-emulsiones o como formas de liberación controlada tales como microcápsulas. Adecuadamente, la composición agroquímica de la invención puede ser formulada como un concentrado en suspensión, una suspo-emulsión o una granulación en húmedo. Estas formulaciones se describen con mayor detalle a continuación y pueden contener tan poco como aproximadamente 0,5% a tanto como aproximadamente 95% o más en peso del ingrediente activo en forma del co-cristal. La cantidad óptima dependerá de la formulación, del equipo de aplicación y de la naturaleza de los hongos patógenos de plantas a controlar.

Los polvos humectables están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otros soportes líquidos. Las partículas contienen el ingrediente activo retenido en una matriz sólida. Matrices sólidas típicas incluyen tierra de batán, arcillas de caolín, sílices y otros sólidos orgánicos o inorgánicos fácilmente humectables. Los polvos humectables contienen normalmente en peso aproximadamente 5% a aproximadamente 95% de ingrediente activo más una pequeña cantidad de humectante, dispersante o agente emulsionante.

Los concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro líquido, y pueden consistir enteramente en el compuesto activo con un agente emulsionante líquido o sólido, o pueden también contener un vehículo líquido tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Durante el uso, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y normalmente se aplican como una pulverización a la zona a tratar. La cantidad de ingrediente activo en peso puede variar de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 95% del concentrado.

Los concentrados en suspensión son formulaciones en las que las partículas sólidas finamente divididas del compuesto activo están suspendidas de forma estable. Las partículas sólidas pueden ser suspendidas en una disolución acuosa o en un aceite (tal como una dispersión en aceite). Formulaciones de este tipo incluyen agentes anti-sedimentación y agentes dispersantes y pueden incluir, además, un agente humectante para mejorar la actividad, así como un anti-espumante y un inhibidor del crecimiento del cristal. Durante el uso, estos concentrados se diluyen en agua y se aplican normalmente como una pulverización a la zona a tratar. La cantidad de ingrediente activo, en peso, puede variar de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 95% del concentrado.

Las formulaciones granulares incluyen tanto materiales extrudidos como partículas relativamente toscas y pueden aplicarse sin dilución a la zona en la que se requiere el control de hongos patógenos de plantas o se dispersa en un tanque de pulverización antes de la aplicación, por ejemplo. Vehículos típicos para formulaciones granulares incluyen arena, tierra de batán, arcilla de atapulgita, arcillas de bentonita, arcilla de montmorillonita, vermiculita, perlita, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofilita, caolín, dolomita, yeso, harina de madera, mazorcas de maíz molidas, cáscaras de cacahuetes molidas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, yeso, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o que pueden ser revestidos con el compuesto activo. Las formulaciones granulares para uso sin dilución contienen normalmente, en peso, aproximadamente 5% a aproximadamente 25% de ingredientes activos que pueden incluir agentes tensioactivos tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno y otras fracciones del petróleo, o aceites vegetales; y/o adhesivos tales como dextrinas, cola o resinas sintéticas. Cuando los gránulos han de ser dispersados en un tanque de pulverización antes de la aplicación, el contenido de ingrediente activo, en peso, puede aumentarse hasta el 80%.

Los polvos finos son mezclas que fluyen libremente del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y soportes.

Las microcápsulas son típicamente gotitas o gránulos del ingrediente activo encerrado en una envuelta porosa inerte que permite el escape del material encerrado al entorno a velocidades controladas. Las gotitas encapsuladas son típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 micras de diámetro. El líquido encerrado constituye típicamente alrededor de 50 a 95% del peso de la cápsula, y puede incluir disolvente además del compuesto activo. Los gránulos encapsulados son generalmente gránulos porosos, sellando membranas porosas las aberturas de los poros de los gránulos, reteniendo la especie activa en forma líquida dentro de los poros del gránulo. Los gránulos varían típicamente desde 1 milímetro hasta 1 centímetro (y preferiblemente de 1 a 2 milímetros) de diámetro. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o formación de perlas, o son de origen natural. Ejemplos de materiales de este tipo son vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla de atapulgita, serrín y carbono granular. Los materiales de la envuelta o de la membrana incluyen cauchos naturales y sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones agroquímicas incluyen disoluciones simples del ingrediente activo en un disolvente en el que es completamente soluble a la concentración deseada tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno y otros disolventes orgánicos. También se pueden utilizar pulverizadores presurizados, en los que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un soporte disolvente dispersante de bajo punto de ebullición.

Muchas de las formulaciones descritas anteriormente incluyen agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Ejemplos de ellos son sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales, alcoholes polihídricos; alcoholes polietoxilados, ésteres y aminas grasas. Estos agentes, cuando se utilizan, comprenden normalmente de 0,1% a 40% en peso de la formulación.

Adyuvantes y soportes agrícolas adecuados que son útiles en la formulación de las composiciones de la invención en los tipos de formulación descritos anteriormente son bien conocidos para los expertos en la técnica. Ejemplos adecuados de las diferentes clases se encuentran en la lista no limitativa que figura a continuación.

Vehículos líquidos que pueden emplearse incluyen agua y disolventes en los que el co-cristal tiene ninguna o limitada solubilidad, p. ej., tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol-metil-éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, pirrolidinona alquilo, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, etilenglicol, etilenglicol-butil-éter, etilenglicol-metil-éter, gamma-butirolactona, glicerol, diacetato de glicerol, monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, metil-isoamilo, metil-isobutil-cetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido

octadecanoico, acetato de octil-amina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, propilenglicol, propilenglicol-monometil-éter, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de mayor peso molecular tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etc. etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidinona, y similares. El agua es generalmente el soporte de elección para la dilución de concentrados.

Soportes sólidos adecuados incluyen talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de batán, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, serrín, harina de cáscara de nueces, lignina y similares.

Una amplia gama de agentes tensioactivos se emplean ventajosamente en dichas composiciones tanto líquidas como sólidas, especialmente las diseñadas para ser diluidas con un soporte antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o poliméricos en carácter y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Agentes tensioactivos típicos incluyen sales de sulfatos de alquilo tales como lauril-sulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonato tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileno tales como nonilfenol-etoxilato C.sub.18; productos de adición de alcohol-óxido de alquileno tales como alcohol tridecílico-etoxilato C.sub.16; jabones tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalensulfonato tales como dibutilnaftalensulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales sulfosuccinato tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias tales como cloruro de lauril-trimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquilfosfato.

Otros adyuvantes comúnmente utilizados en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de la gotita de pulverización, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes de bloqueo de la luz, agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorantes, agentes de extensión, adyuvantes de penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes, agentes de adherencia, y similares.

Además, otros ingredientes o composiciones biocidamente activos se pueden combinar con la composición agroquímica de la presente invención. Por ejemplo, las composiciones pueden contener otros fungicidas, herbicidas, insecticidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas y/o reguladores del crecimiento de las plantas, con el fin de ampliar el espectro de actividad.

Cada una de las formulaciones anteriores se puede preparar como un paquete que contiene los fungicidas junto con otros ingredientes de la formulación (diluyentes, emulsionantes, tensioactivos, etc.). Las formulaciones también se pueden preparar por un método de mezcla de tanque, en el que se obtienen por separado los ingredientes y se combinan en el sitio del cultivador.

Estas formulaciones se pueden aplicar a las zonas en donde se desee el control por métodos convencionales. Las composiciones en polvo fino y líquidas, por ejemplo, se pueden aplicar mediante el uso de espolvoreadores, pulverizadores de escoba y manuales y espolvoreadores. Las formulaciones también pueden aplicarse desde aeroplanos como un polvo o un aerosol o por aplicaciones de mecha de cuerda. Tanto las formulaciones sólidas como líquidas también se pueden aplicar al suelo en el sitio de la planta a ser tratada, permitiendo que el ingrediente activo penetre en la planta a través de las raíces. Las formulaciones de la invención también se pueden utilizar para aplicaciones de desinfección en el material de propagación vegetal para proporcionar protección contra infecciones de hongos en el material de propagación vegetal, así como contra hongos fitopatógenos presentes en el suelo. Convenientemente, el ingrediente activo se puede aplicar a material de propagación vegetal a proteger impregnando el material de propagación vegetal, en particular, las semillas, con una formulación líquida del fungicida o revestimiento con una formulación sólida. En casos especiales, también son posibles otros tipos de aplicación, por ejemplo, el tratamiento específico de esquejes de plantas o ramas que sirven de propagación.

De manera adecuada, las composiciones y formulaciones de la presente invención agroquímicas se aplican antes de desarrollo de la enfermedad. Las tasas y las frecuencias de uso de las formulaciones son las utilizadas convencionalmente en la técnica y dependerán del riesgo de infestación por el patógeno fúngico.

La presente invención se describirá ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitativos y figuras, en donde:

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de diimida piromelítica, (b) calculados a partir de los datos de monocristal de un co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica obtenidos utilizando las técnicas descritas en el Ejemplo 1a, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de diimida piromelítica, (b) co-cristal de ciprodinilo y diimida piromelítica obtenidos utilizando las técnicas descritas en el Ejemplo 1a, (c) forma de ciprodinilo

A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 3 muestra la traza de DSC de (a) diimida piromelítica, (b) co-cristal de ciprodinilo- diimida piromelítica obtenida utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a y (c) forma de ciprodinilo B.

La Figura 4 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de tereftalaldehído dioxima, (b) calculados a partir de los datos de monocristal de un co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 5 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de tereftalaldehído dioxima, (b) calculados a partir de un co-cristal de ciprodinilo y tereftalaldehído dioxima obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 6 muestra las trazas de DSC de (a) tereftalaldehído dioxima, (b) un co-cristal de ciprodinilo-tereftalaldehído dioxima obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a y (c) forma de ciprodinilo B.

La Figura 7 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de dimetilglioxima, (b) calculados a partir de los datos de monocristal de un co-cristal de ciprodinilo y dimetilglioxima obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1b, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 8 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de dimetilglioxima, (b) un co-cristal de ciprodinilo-dimetilglioxima obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1b, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 9 muestra las trazas de DSC de (a) dimetilglioxima (b) co-cristal de ciprodinilo-dimetilglioxima obtenido utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1b y (c) forma ciprodinilo B.

La Figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de 2,3-naftalendicarboximida (b) calculados a partir de los datos de monocristal de un co-cristal de ciprodinilo y 2,3-naftalendicarboximida obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1d, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 11 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo (b) un co-cristal de ciprodinilo-2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 12 muestra las trazas de DSC de (a) 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo, (b) co-cristal de ciprodinilo-2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo obtenido utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1a y (c) forma ciprodinilo B.

La Figura 13 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (a) de ftalimida (b) un co-cristal de ciprodinilo-ftalimida obtenidos utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1c, (c) forma de ciprodinilo A y (d) forma de ciprodinilo B.

La Figura 14 muestra las trazas de DSC de (a) ftalimida (b) co-cristal de ciprodinilo-ftalimida obtenido utilizando la técnica descrita en el Ejemplo 1c y (c) forma de ciprodinilo B.

EJEMPLOS

1a. Preparación de co-cristales de ciprodinilo por enfriamiento

Ciprodinilo y un co-formador (tal como se indica en la Tabla 14 que figura más adelante) se añadieron juntos para producir la mezcla estequiométrica correcta. Se añadió la cantidad tabulados de disolvente y el vial de reacción se calentó a 50°C durante dos horas con agitación para solubilizar. Después, la mezcla se enfrió a 5°C durante 5 horas y se mantuvo durante la noche a 5°C. El producto cristalizado fue aislado por la mañana. El análisis mediante PXRD y DSC confirmó una co-cristalización.

Tabla 14

Sistema co-formador	Masa de ciprodinilo/g	Masa de Co-formador/g	Estequiometría	Disolvente	Volumen de disolvente/ml
Diimida piromelítica	67	32,1	02:01	Metanol	450
Tereftalaldehído-dioxima	40	14,6	02:01	Acetona	350
2-Hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo	1	0,88	01:01	Acetona	2

Los patrones de difracción de rayos X de polvo para los cristales resultantes se muestran en las figuras como se describe anteriormente. Los valores de 2θ de posiciones de los picos seleccionados de los patrones de difracción de rayos X en polvo de estos cristales se muestran en las tablas anteriores.

1b. Preparación de co-cristales de ciprodinilo por irradiación de microondas

Se añadieron ciprodinilo (0,5 g) y dimetilglioxima (0,13 g) para producir una mezcla molar estequiométrica 2:1. Se añadió acetonitrilo (4 ml) y la mezcla resultante se calentó a 150°C utilizando irradiación de microondas (300 W) durante diez minutos. Se aisló el producto cristalino. El análisis mediante PXRD y DSC confirmaron la co-cristalización.

1c. Preparación de co-cristales de ciprodinilo mediante maduración en suspensión

Se añadieron ciprodinilo (2,0 g) y ftalimida (1,3 g) para producir una mezcla molar estequiométrica 1:1. Se añadió etanol (7,5 ml) y la mezcla resultante se calentó a 50°C para asegurar que los sólidos se mantuvieran fuera de la disolución. La mezcla se agitó a 50°C durante cuatro horas y después se dejó durante cuatro horas a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió durante 7 días y después se aisló el producto cristalino. El análisis mediante PXRD y DSC confirmó la co-cristalización.

1d. Preparación de co-cristales de ciprodinilo por evaporación

Se añadieron ciprodinilo (75 mg) y 2,3-naftalendicarboximida (68 mg) para producir una mezcla molar estequiométrica 1:1. Se añadió heptano (500 µl) y la mezcla resultante se calentó a 50°C asegurando que los sólidos se mantuvieran fuera de la disolución. La mezcla se agitó a 50°C durante cuatro horas y después se dejó durante cuatro horas a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió durante 7 días y después se aisló el producto cristalino. Se añadió DMSO (250 µl) junto con 9 mg de co-cristal de siembra (previamente preparado mediante maduración en suspensión en heptano) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante una hora para asegurar la solubilización de todos los componentes. La disolución se dejó evaporar hasta sequedad a lo largo de 1 a 2 semanas y se aisló el producto sólido cristalizado. El análisis mediante PXRD confirmó la co-cristalización.

Los patrones de difracción de rayos X de polvo de los cristales resultantes se muestran en las figuras tal como se describe anteriormente. Los valores de 2θ de posiciones de los picos seleccionados del patrón de difracción de rayos X en polvo de estos cristales se muestran en las tablas anteriores.

2. Estabilidad de co-cristales de ciprodinilo

Suspensiones concentradas que contienen entre 15 y 20% en peso de sólidos del co-cristal de ciprodinilo-diimida piromelítica 2:1 y el co-cristal de ciprodinilo-tereftalaldehído dioxima 2:1 se prepararon en agua y se sembraron con 1% de ciprodinilo y el correspondiente co-formador. Estas suspensiones se dejaron a 0°C y 50°C durante un período de hasta cuatro semanas. Los sólidos aislados a partir de las suspensiones se analizaron mediante DSC para determinar si estaba presente, ya sea como co-cristal o como ciprodinilo + co-formador.

Para ambos co-cristales a 0°C en un período de cuatro semanas se determinó que los sólidos aislados de la suspensión eran co-cristales. Para el sistema de ciprodinilo- diimida piromelítica a 50°C después de tres semanas se determinó que los sólidos aislados de la suspensión eran co-cristales. Para el sistema ciprodinilo-tereftalaldehıdo dioxina a 50°C después de dos semanas se determinó que los sólidos aislados de la suspensión eran co-cristales. Datos adicionales a 50°C no se recogieron para cualquier sistema.

3. Seguridad del cultivo de co-cristales de ciprodinilo

Ciprodinilo formulado como un SC300 se diluyó en 200 L/ha de un alcohol isopropílico al 10% v/v en disolución de pulverización de agua para dar una concentración final de g ingrediente activo/ha de 2400 g/ha, 1200 g/ha, 600 g/ha, 300 g/ha y 150 g/ha. Plantas de trigo de 14 días (cultivar Lona) y cebada (cultivar Regina) se pulverizaron con la disolución utilizando un pulverizador de pista. Después del tratamiento las plantas estaban creciendo en un invernadero a 18°C y 60% de humedad relativa. La fitotoxicidad se evaluó visualmente 7 días después de la aplicación, y se registró como % de daño foliar por maceta.

Co-cristales de ciprodinilo-diimida piromelítica y co-cristales de ciprodinilo-tereftalaldehído dioxima se ensayaron de la misma manera.

La Tabla 15 muestra los resultados para ciprodinilo en sí y los dos co-cristales:

TABLA 15

Formulación	Conc en g ia/ha	% de fito. media (trigo)	% de fito. media (cebada)
Ciprodinilo SC300	2400	2	
	1200	0	40
	600	0	25
	300	0	11

	150		3
Co-cristal de ciprodinilo-diimida piromelítica SC250	2400	0	
	1200	0	4
	600	0	1
	300	0	0
	150		0
Co-cristal de ciprodinilo-tereftaldehído dioxima SC250	2400	0	
	1200	0	11
	600	0	6
	300	0	1
	150		0

Se puede ver claramente que los dos co-cristales reduce cada uno el % de media de fitotoxicidad en plantas de cebada en comparación con la de la ciprodinilo solo. Por lo tanto, esto no sólo significa que el co-cristal permitirá formar formulaciones SC estables de ciprodinilo, las cuales, por sí mismas, disminuirán la fitotoxicidad cuando se compara, por ejemplo, con formulaciones EC, sino que, además, los propios co-cristales mejoran la fitotoxicidad inherente de ciprodinilo en cebada.

REIVINDICACIONES

1. Un co-cristal que comprende un fungicida anilinopirimidina seleccionado entre ciprodinilo y un compuesto formador de co-cristales que tiene al menos un grupo funcional imida y/u oxima, y en el que el compuesto formador de co-cristales se selecciona de diimida piromelítica, tereftalaldehído dioxima, dimetilglioxima, 2,3-naftalenodicarboximida, 2-hidroxiimino-2-fenilacetonitrilo y ftalimida.

2. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es diimida piromelítica.

3. El co-cristal de la reivindicación 2, en donde los parámetros de la celda unitaria son como sigue:

a) clase monoclínica,
b) grupo espacial $P2_1/c$,
c) longitudes de la celda - a = 5,4584(9) Å, b = 17,189(3) Å, c = 16,918(3) Å,
d) ángulos de la celda - α = 90,00, β = 94,973(6), γ = 90,00,
e) volumen 1581,35 $Å^3$,
f) Z = 4,
g) factor R = 4,56%.

4. El co-cristal de la reivindicación 2, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende (a) 7,3 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 11,7 ± 0,2, 18,3 ± 0,2, 21,4 ± 0,2, 26,8 ± 0,2, 28,0 ± 0,2 y 30,2 ± 0,2 o (b) 7,2 ± 0,2, 10,3 ± 0,2, 11,5 ± 0,2, 16,4 ± 0,2, 16,7 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,1 ± 0,2, 23,6 ± 0,2 y 23,9 ± 0,2.

5. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es tereftalaldehído dioxima.

6. El co-cristal de la reivindicación 5, en donde los parámetros de la celda unitaria son como sigue:

a) clase monoclínica,
b) grupo espacial C2/c,
c) longitudes de la celda - a = 40,859(3) Å, b = 5,0750(4) Å, c = 15,7686(11) Å,
d) ángulos de la celda - α = 90,00, β = 100,4370(10), γ = 90,00,
e) volumen 3215,67 $Å^3$,
f) Z = 8,
g) factor R = 3,88%.

7. El co-cristal de la reivindicación 5, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende (a) 4,4 ± 0,2, 8,8 ± 0,2, 11,4 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 17,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2, 24,6 ± 0,2, 25,7 ± 0,2 y 28,7 ± 0,2 o (b) 4,3 ± 0,2, 8,9 ± 0,2, 12,9 ± 0,2, 17,6 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 19,3 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 22,3 ± 0,2, 24,4 ± 0,2 y 26,6 ± 0,2.

8. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es dimetilglioxima.

9. El co-cristal de la reivindicación 8, en donde los parámetros de la celda unitaria son como sigue:

a) clase monoclínica,
b) grupo espacial P b c a,
c) longitudes de la celda - a = 7,7768(9) Å, b = 18,376(2) Å, c = 21,162(2) Å,
d) ángulos de la celda - α = 90,00, β = 90,00, γ = 90,00,
e) volumen 3024,19 $Å^3$,
f) Z = 8,
g) factor R = 7,39%.

10. El co-cristal de la reivindicación 8, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende (a) 8,4 ± 0,2, 9,6 ± 0,2, 10,5 ± 0,2, 12,7 ± 0,2, 13,0 ± 0,2, 15,8 ± 0,2, 18,9 ± 0,2, 20,9 ± 0,2, 25,8 ± 0,2 y 31,4 ± 0,2 o (b) 8,3 ± 0,2, 10,4 ± 0,2, 12,8 ± 0,2, 16,7 ± 0,2, 16,9 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 24,8 ± 0,2, 25,6 ± 0,2 y 30,9 ± 0,2.

11. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es 2,3-naftalendicarboximida.

12. El co-cristal de la reivindicación 11, en donde los parámetros de la celda unitaria son como sigue:

a) clase monoclínica,
b) grupo espacial C 2/c,

c) longitudes de la celda - a = 48,549(8) Å, b = 5,6000(9) Å, c = 16,205(3) Å,
d) ángulos de la celda - α = 90,00, β = 107,122(2), γ = 90,00,
e) volumen 4210,46 $Å^3$,
f) Z = 8,
g) factor R = 4,38%.

13. El co-cristal de la reivindicación 11, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 15,3 ± 0,2, 16,0 ± 0,2, 19,2 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,0 ± 0,2, 23,9 ± 0,2, 24,4 ± 0,2 y 25,4 ± 0,2.

14. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es 2-hidroxiiminio-2-fenilacetonitrilo.

15. El co-cristal de la reivindicación 14, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,5 ± 0,2, 10,7 ± 0,2, 13,8 ± 0,2, 19,1 ± 0,2, 21,4 ± 0,2, 23,8 ± 0,2, 27,7 ± 0,2 y 30,9 ± 0,2.

16. El co-cristal de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de co-cristales es ftalimida.

17. El co-cristal de la reivindicación 16, que tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo expresado en valores de ángulo 2θ, en el que el patrón de difracción de rayos X en polvo comprende al menos tres valores de ángulo 2θ seleccionados del grupo que comprende 7,6 ± 0,2, 11,9 ± 0,2, 13,7 ± 0,2, 19,0 ± 0,2, 20,6 ± 0,2, 21,3 ± 0,2, 22,2 ± 0,2, 24,2 ± 0,2, 24,5 ± 0,2 y 25,5 ± 0,2.

18. Un procedimiento de preparar un co-cristal de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende

(a) moler, calentar o poner en contacto en disolución ciprodinilo con el compuesto formador de co-cristales, bajo condiciones de cristalización con el fin de formar una fase sólida; y

(b) aislar co-cristales que comprenden ciprodinilo y el compuesto formador de co-cristales.

19. Una composición fungicida que comprende el co-cristal de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

20. La composición de la reivindicación 19, que es una composición agroquímica.

21. Un método de prevenir o controlar una infección fúngica en plantas, que comprende tratar la planta con una cantidad fungicidamente eficaz de una composición de la reivindicación 19 ó 20.

FIG. 1

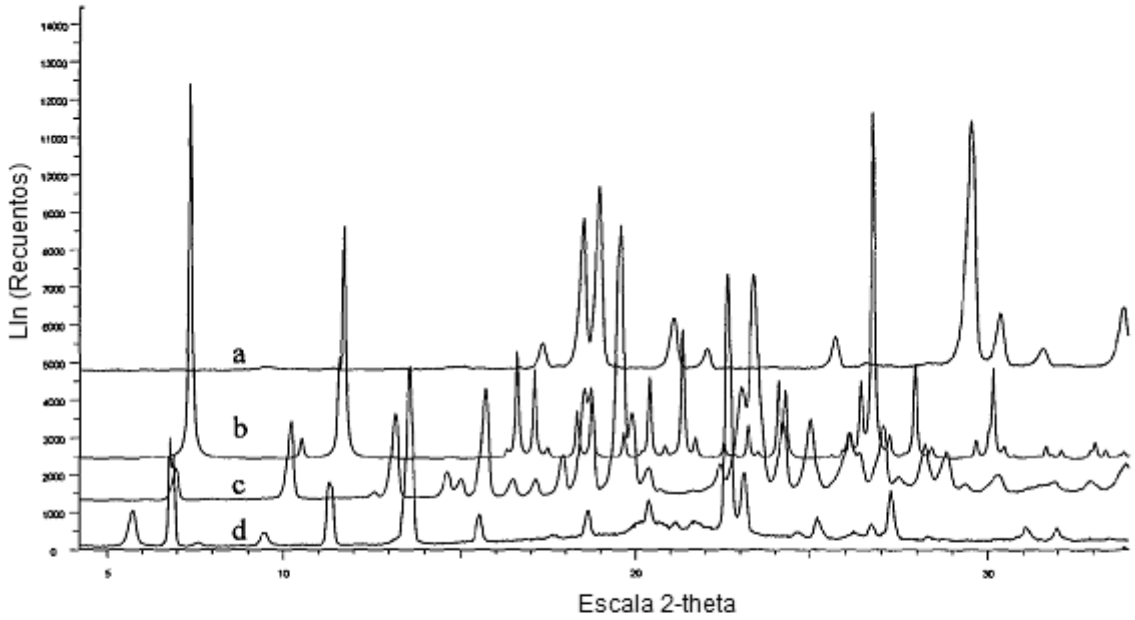


FIG. 2

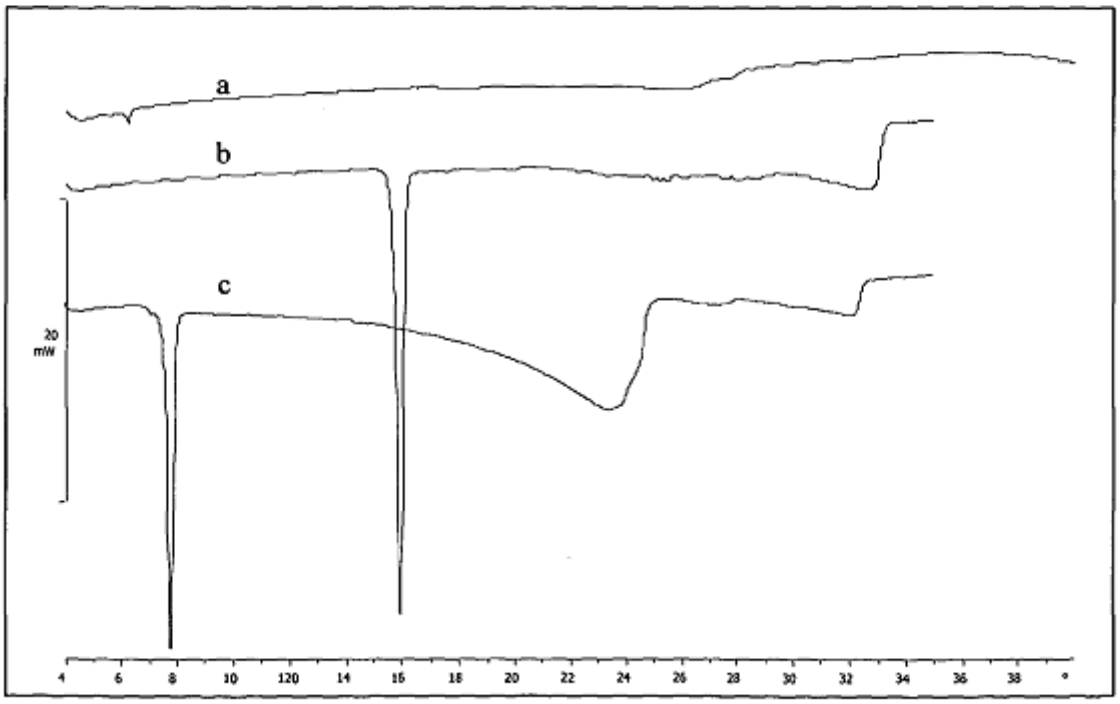


FIG. 3

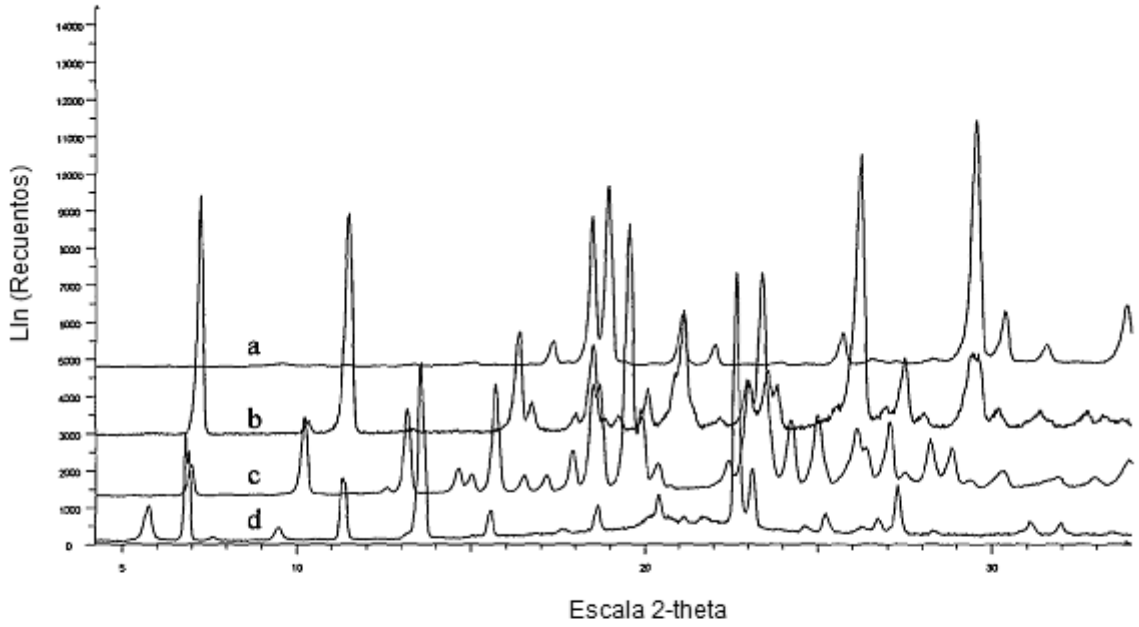

LIn (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2-theta

FIG. 4

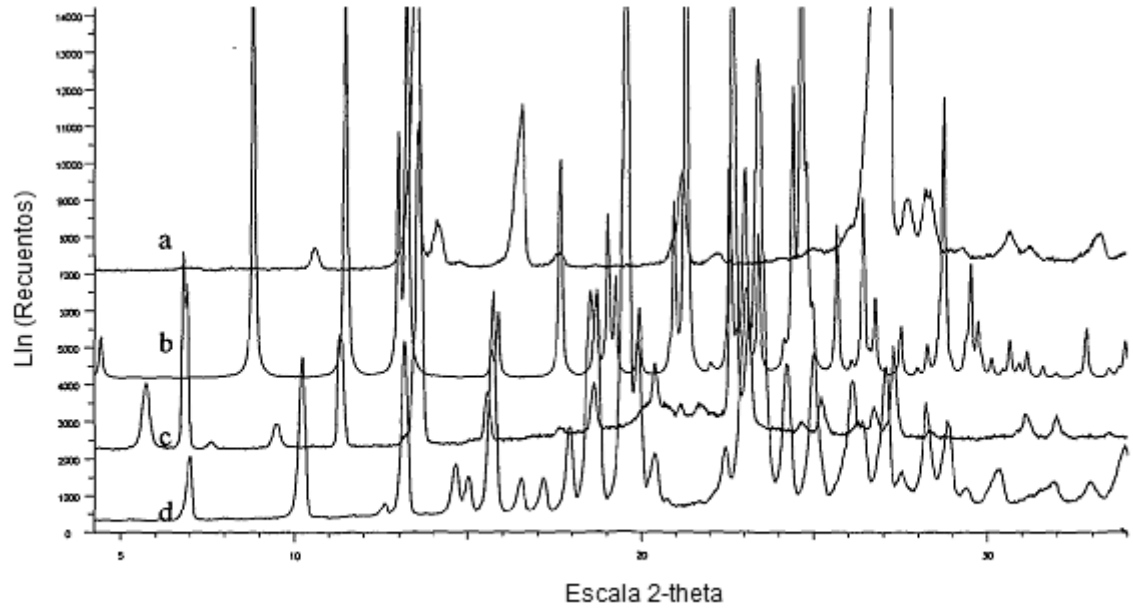

LIn (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2-theta

FIG. 5

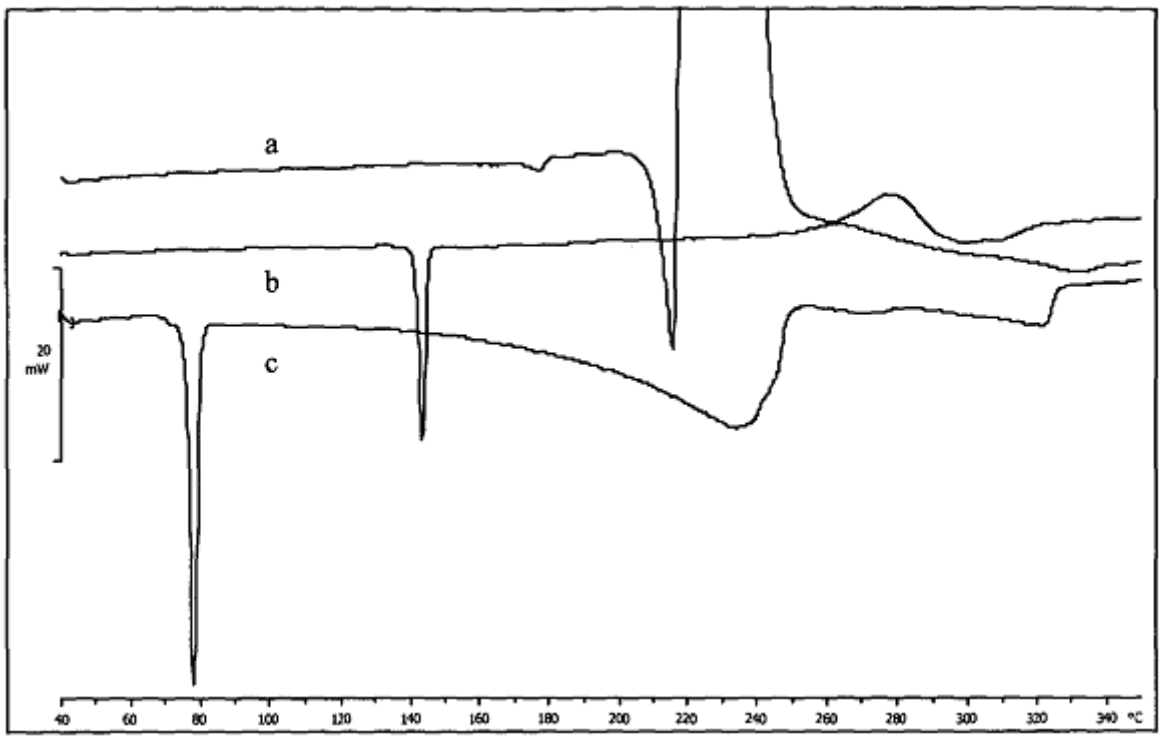

a
b
c
20
mW
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340 °C

FIG. 6

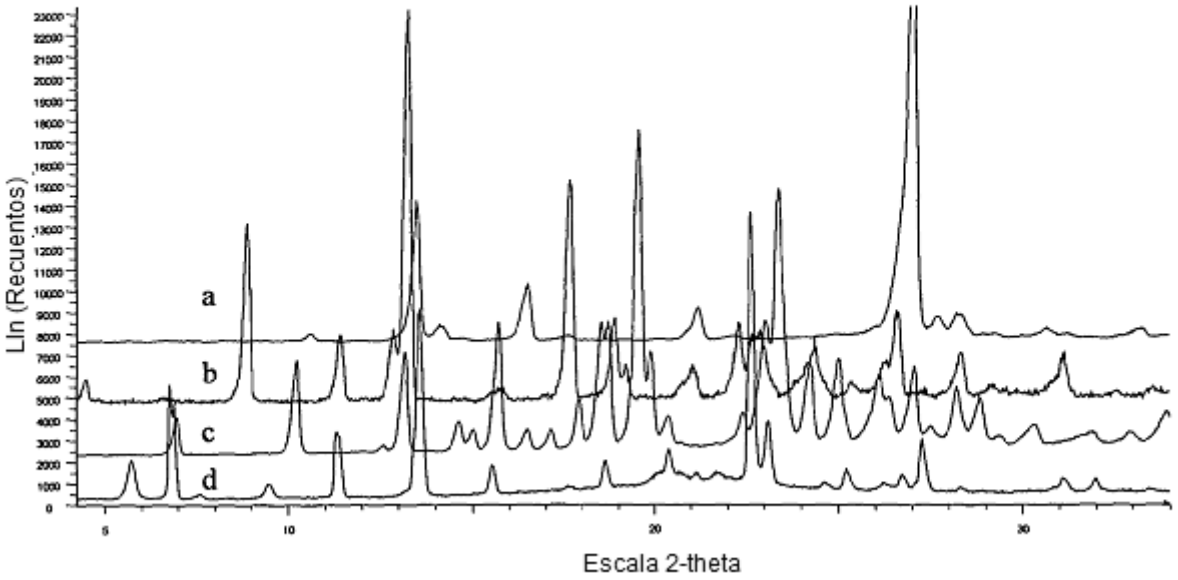

Lin (Recuentos)
a
b
c
d
5
10
20
30
Escala 2-theta

FIG. 7

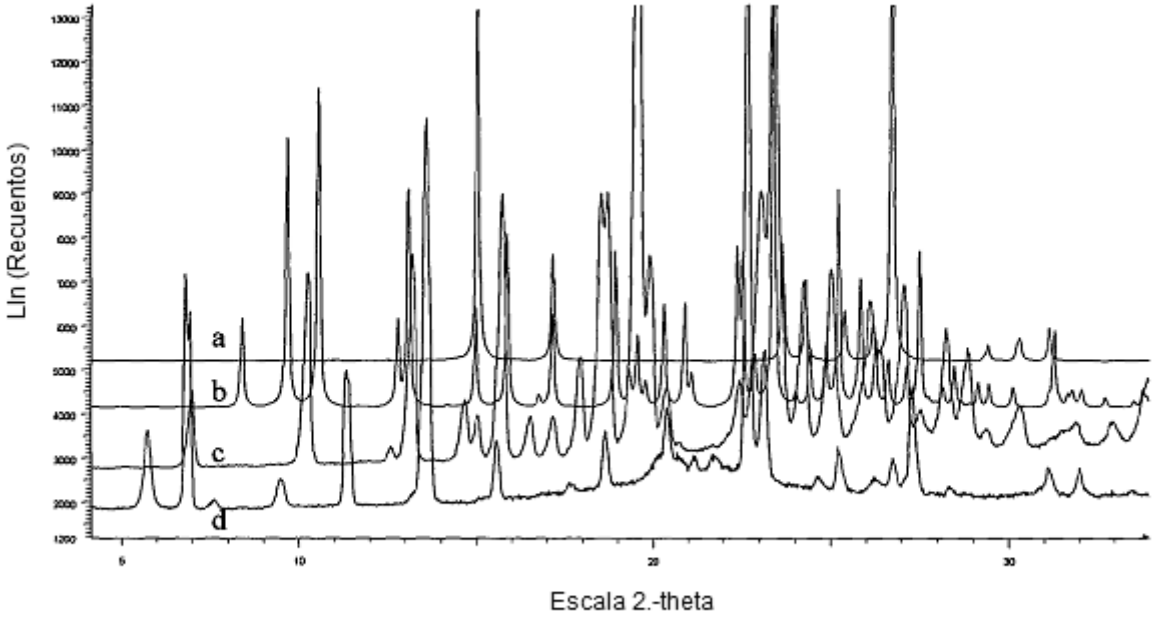

LIn (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2.-theta

FIG. 8

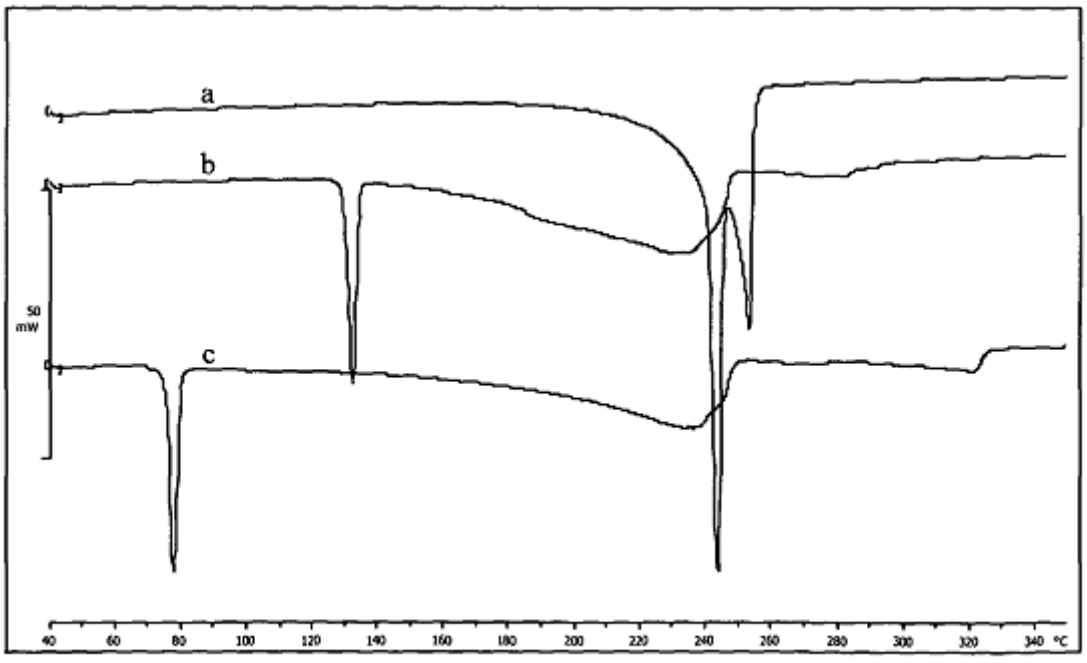

a
b
c
50
mW
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340 °C

FIG. 9

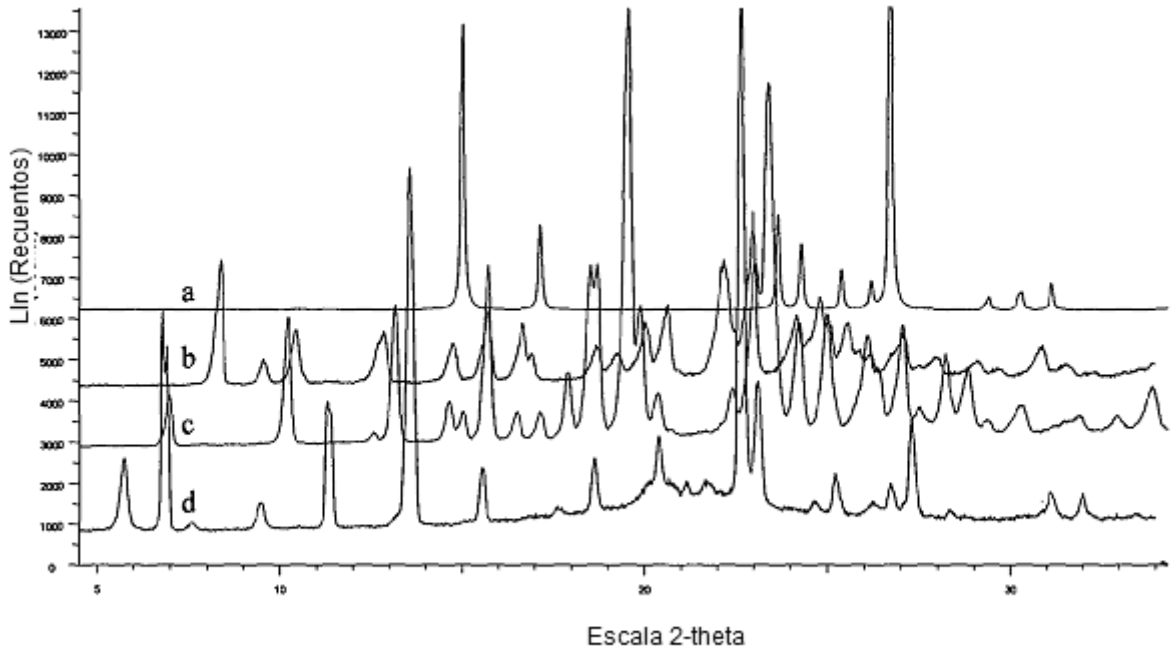

LIn (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2-theta

FIG. 10

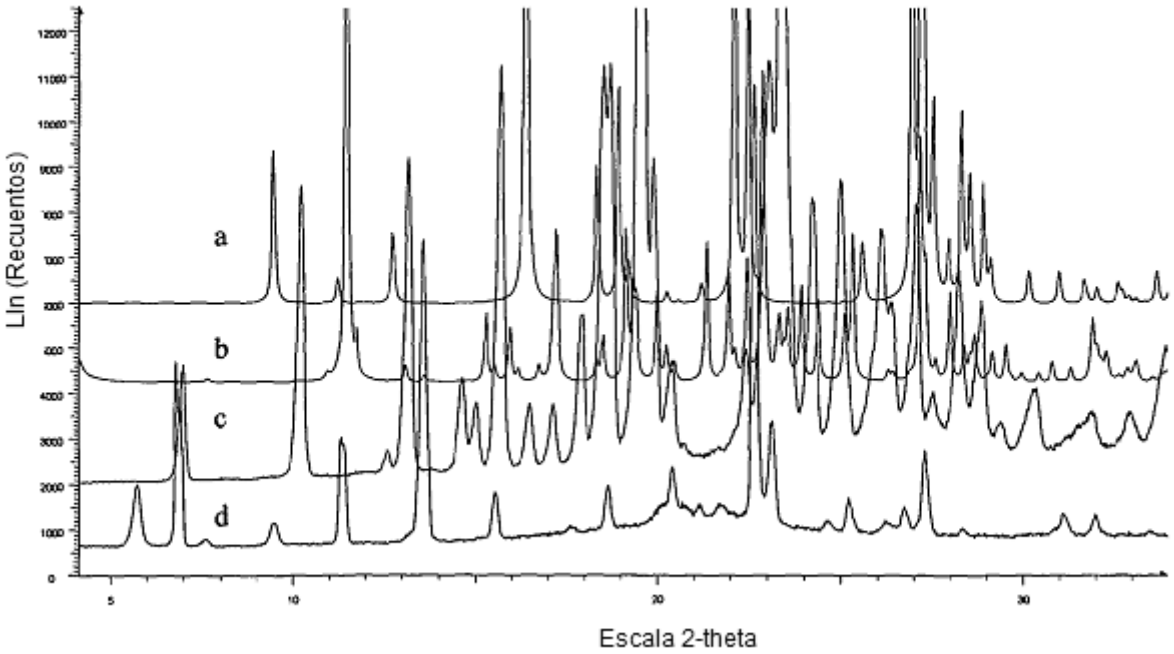

LIn (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2-theta

FIG. 11

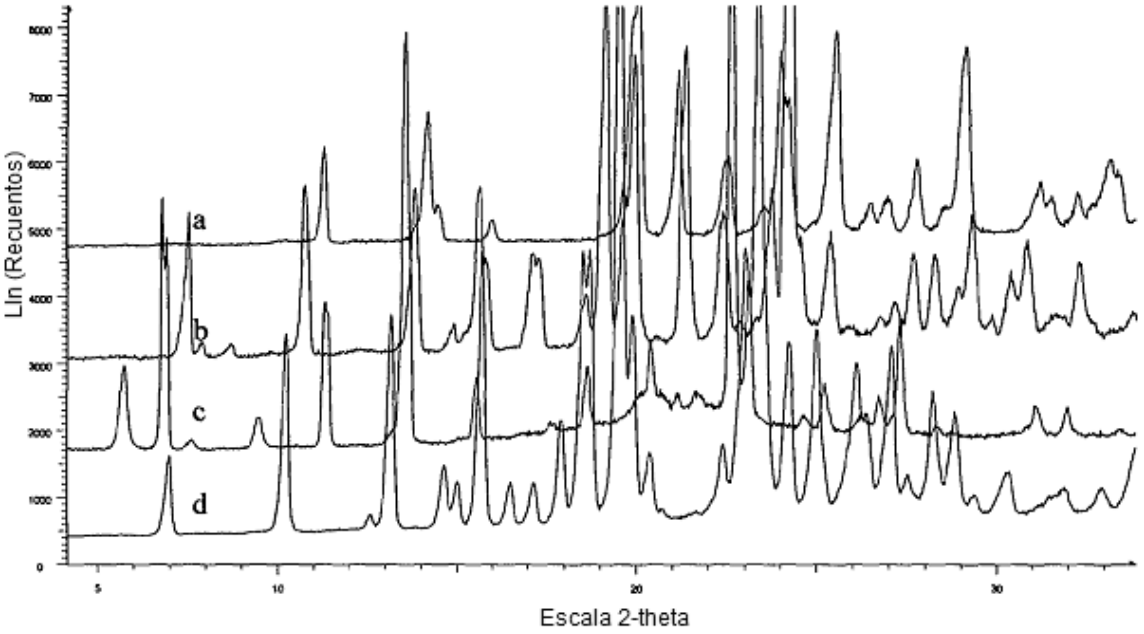


FIG. 12

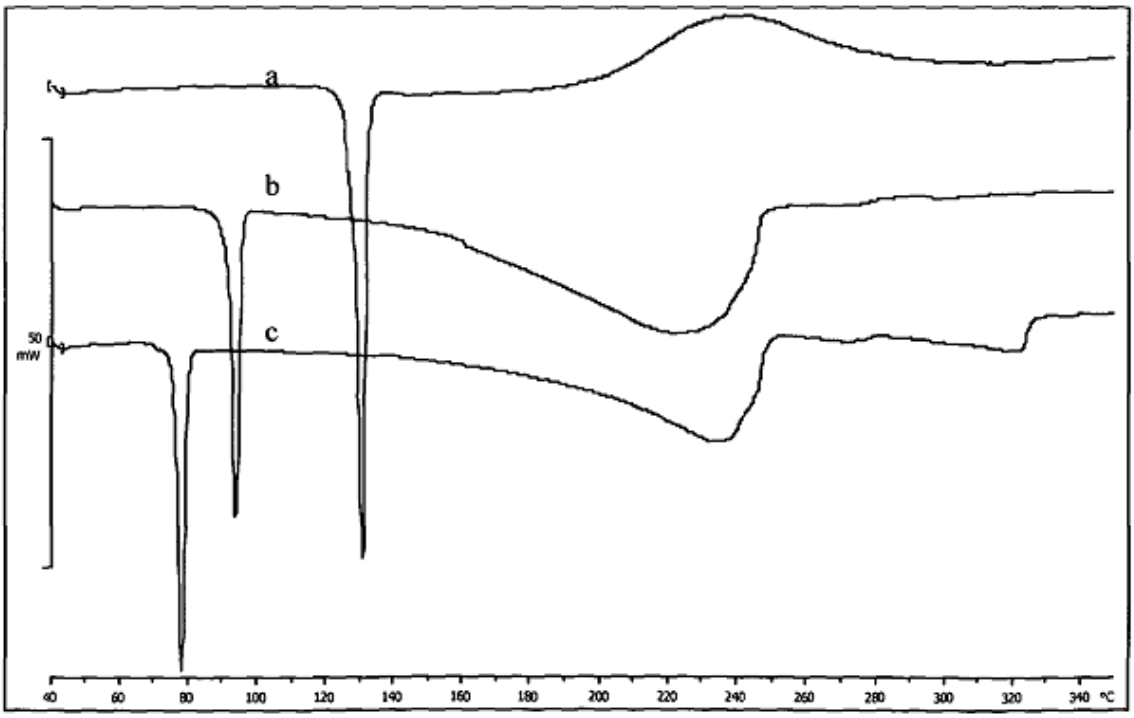


FIG. 13

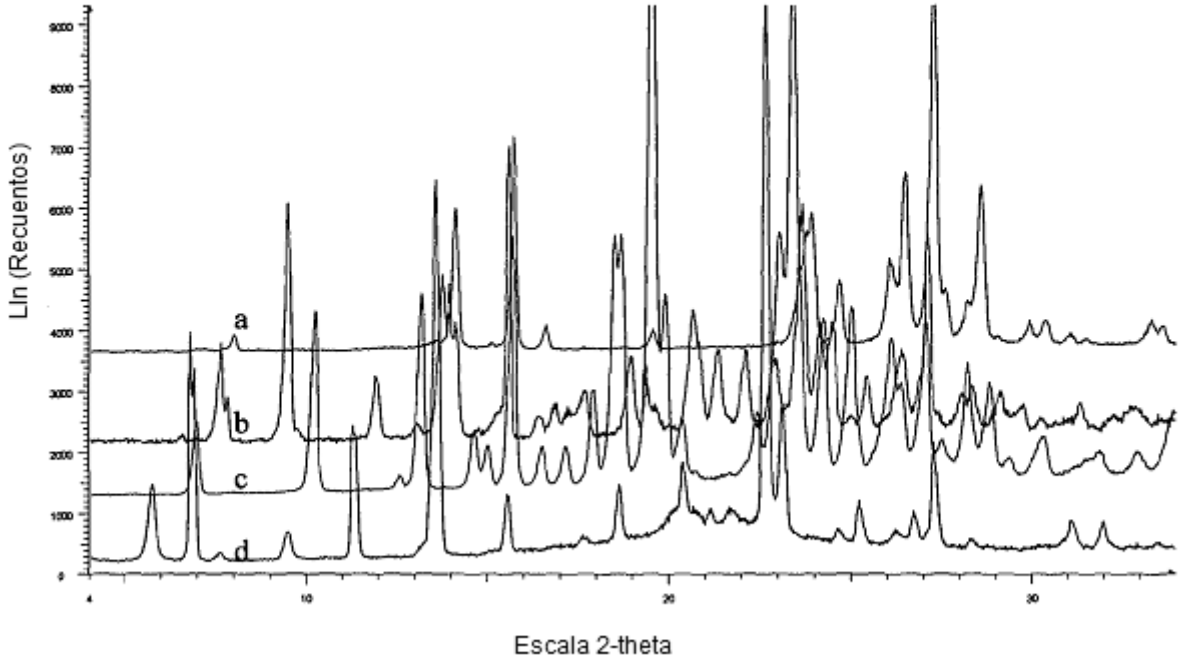
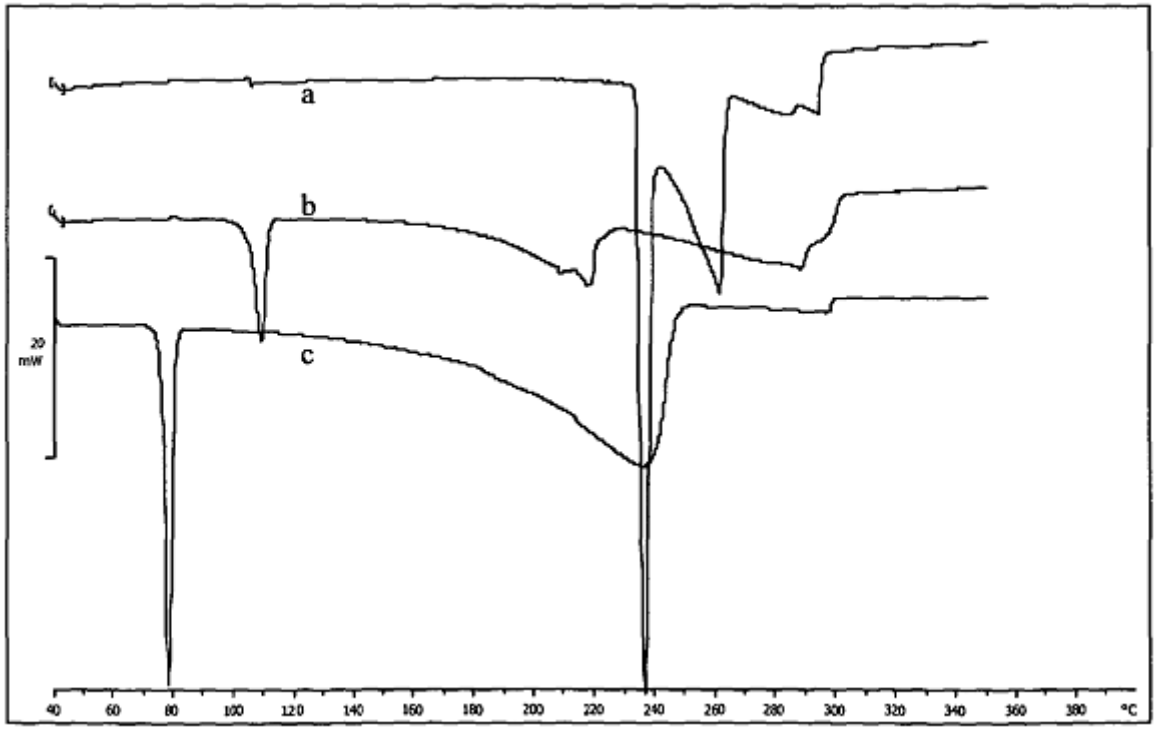

Lin (Recuentos)
a
b
c
d
Escala 2-theta

FIG. 14


a
b
c
20
mW
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
°C