200908882

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：97126520

※ 申請日期：97.7.11

※IPC 分類：C07D 233/54 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

3-(二氟甲基)-1-甲基-N-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1H-吡唑-4-甲醯胺之新穎結晶型

NOVEL CRYSTALLINE FORM OF 3-(DIFLUORMETHYL)-1-METHYL-N -(3',4',5'-TRIFLUOR[1,1'-BIPHENYL]-2-YL)-1H-PYRAZOL-4-CARBOXAMIDE

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

德商巴地斯顏料化工廠

BASF SE

代表人：（中文/英文）

1. 貝蕾爾

   BIELLER

2. 寇斯特

   KOESTER

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國　籍：（中文/英文）

德國　GERMANY

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 海笛 艾密利亞 瑟克席爾
   SAXELL, HEIDI EMILIA
2. 喬臣 迪亞茲
   DIETZ, JOCHEN
3. 賽巴斯坦 彼爾 史密得
   SMIDT, SEBASTIAN PEER
4. 希德瑞克 戴爾曼
   DIELEMAN, CEDRIC

國　籍：（中文/英文）

1. 芬蘭　FINLAND
2. 德國　GERMANY
3. 德國　GERMANY
4. 法國　FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年07月12日；07112393.9

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

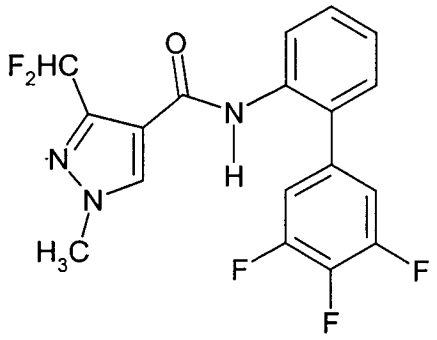
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之新穎結晶型。本發明亦係關於用於產生該結晶型之方法及用於植物保護之含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之該結晶型的調配物。

【先前技術】

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺藉由下式描述：



3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺及用於其產生之通用程序自WO 2006/087343已知。該程序產生呈非晶形固體之化合物。3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺亦揭示於WO 2007/017416中。

為了以工業規模產生活性物質且為了活性物質之調配，在許多狀況下，關於所討論活性物質之結晶改質體(亦描述為結晶型或多晶型物)或溶劑合物之可能存在的知識，

及該等改質體之特定性質及用於其製備之方法的知識具有決定性重要性。一定範圍之活性物質可以若干不同結晶存在，而亦以非晶形改質體存在。多態現象為在該等狀況下使用之術語。多晶型物為化合物之固體、結晶相，其藉由固體中分子之特定、均勻堆積及排列而自所關注化合物之其他多晶型物表徵。儘管全球頂尖科研小組正進行努力，活性物質之結晶改質體之可能存在或性質仍為不可預測的且因此不可預見。

同一活性物質之不同改質體可具有不同性質。該等性質包括溶解度、蒸氣壓、溶解速率、抵抗相變成不同改質體之穩定性、在研磨期間之穩定性、懸浮穩定性、光學及機械性質、吸濕性、晶體形式及尺寸、過濾性、密度、熔點、對分解之穩定性、色彩及有時甚至化學反應性或生物活性。

【發明內容】

申請者自己對於藉由結晶將3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺轉化成結晶固體之嘗試首先產生非晶形產物或此後稱為晶型A之結晶改質體，其僅可困難地操作且其調配穩定性及抵抗相變之穩定性未受控制且不令人滿意。

現已驚人地發現，藉由適合方法，3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之一種先前未知之結晶、穩定改質體以高純度獲得，其不顯示迄今為止已知之非晶形化合物或結晶型A之缺點。該

新穎改質體此後描述為晶型B。

另外，本發明之結晶型B比先前已知之非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺及其結晶型A更易操作，主要因為在其特定產生期間，晶型B以離散晶體或微晶形式獲得。與非晶形化合物、結晶型A或該等形式之任何形式之混合物相比較，純晶型B顯示關於向另一改質體之轉化之增加的穩定性。術語"純晶型B"應理解為意謂，以3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之總量計，所討論之改質體之比例為至少90 wt.%且尤其至少95 wt.%。

因此，本發明之第一目標係關於3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B。目標亦為3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺，其至少90 wt.%由結晶型B組成。

【實施方式】

結晶型B

根據本發明之新穎結晶型B可藉由X射線粉末繞射術基於其繞射圖來識別。因此，在25℃下，使用Cu-Kα輻射(1.54178 Å)記錄之X射線粉末繞射圖(圖1)展示在下表中以2θ值或以平面間距d表示之反射中之至少4個、常常至少6個、尤其至少8個及特別所有反射：

表1.結晶型B之X射線繞射圖之2θ及d間距值。

2θ	D [Å]
6.2±0.2	14.27±0.07
9.2±0.2	9.62±0.07
12.1±0.2	7.32±0.05
13.2±0.2	6.70±0.05
14.9±0.2	5.92±0.04
17.0±0.2	5.20±0.03
17.7±0.2	5.00±0.02
18.6±0.2	4.76±0.02
22.0±0.2	4.03±0.02
23.1±0.2	3.84± 0.02
26.7±0.2	3.33±0.02
27.6±0.2	3.23±0.02
30.5±0.2	2.93±0.02

結晶型B具有針狀晶體慣態。單位晶胞參數及晶體結構可藉由單晶結構量測來確定。結晶型B顯示具有空間群Pbca之單斜晶系。結晶學資料(在(-173)℃下量測)及大多數重要參數概括於表2中。不對稱單元之圖及堆積視圖另外描述於圖2中。

表2：結晶型B之結晶學資料及參數

參數	結晶型B
晶系	斜方晶系
空間群	Pbca
a	12.7270(9) Å
b	9.2220(8) Å
c	28.4050(1) Å
α	90

參數	結晶型B
β	90
γ	90
體積	3333.8(4) $Å^3$
Z	8
密度(計算值)	1.519 g/cm^3
R^1 ; ωR^2	0.058, 0.149
波長	1,54178 Å

a,b,c=單位晶胞軸

α,β,γ=單位晶胞角度

Z=單位晶胞中之分子數量

另外，如圖3中所示，結晶型B亦顯示在約1639 cm^{-1}及3256 cm^{-1}處具有特徵峰之紅外(IR)光譜。該等峰分別為羰基拉伸振動及N-H之拉伸振動。

另外，如圖4中所示，結晶型B顯示在149℃及160℃之區域中具有特徵熔融吸熱之熱分析圖。在差示掃描熱量測定量測中(圖4)，熔融吸熱開始時測定之熔點通常落在約155℃至158℃之範圍中，尤其在156℃至157℃之範圍中。在此表示之值涉及藉由差示掃描熱量測定DSC(開口鋁盤，加熱速率2 K/min)測定之值。結晶型B之熔化熱落在90 J/g之範圍中。

應注意，在3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之固態形式狀況下，DSC量測且特別傳統熔點量測不應在識別所得固態形式或結晶改

質體中單獨使用。即，視加熱速率及其他量測參數以及量測資料之偵測技術而定，非晶態及結晶型A之熔點及DSC量測可被誤解，引起晶型B之錯誤識別。

根據本發明之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B的產生藉由自3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-*H*-吡唑-4-甲醯胺於適合有機溶劑中之溶液結晶來實現。用於晶型B之結晶之適合溶劑為醇，如甲醇、乙醇及2-丙醇；乙酸；環醚，如四氫呋喃；非質子性溶劑，如乙腈、硝基甲烷、二甲亞碸、甲基乙基酮、二乙酮及甲基異丁基酮；以及芳族溶劑，如吡啶、1,2-二氯苯及甲苯。

為此，在第一步驟i)中，製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺於上述有機溶劑之一中之溶液，且隨後在第二步驟ii)中，實現化合物之結晶。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺於用於結晶之溶液中之濃度自然地視溶劑之性質及溶液溫度而定且常常落在100 g/l至800 g/l之範圍中。適合條件可由熟習此項技術者藉由常規實驗來確定。

較佳地，用於結晶之溶液含有純度為至少85%、常常至少90%、尤其至少95%之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺，亦即，以溶解之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-

基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺計，不為有機溶劑之有機雜質之含量不超過15 wt.%、常常不超過10 wt.%且尤其不超過5 wt.%。

用於結晶之溶液較佳基本上不含不同於上述彼等溶劑之溶劑。在該情況下，"基本上不含"意謂以溶劑之總量計，其他溶劑在含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶液中之濃度不超過10 wt.%、常常不超過5 wt.%。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶液可(例如)藉由以下方法來製備：

(1) 3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(較佳呈不同於結晶型B之形式)溶解於上述有機溶劑之一中，或

(2) 由化學反應及必要時在移除試劑及/或副產物後將反應混合物轉移至根據本發明適合之有機溶劑中，製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-*H*-吡唑-4-甲醯胺。

為了製備溶液，基本上可使用任何已知形式之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺。較佳地，使用非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺或不同結晶改質體之混合物或非晶形及結晶3-(二氟甲基)-1-甲基-N-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-

甲醯胺之混合物。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶解通常在20℃至130℃範圍內之溫度下實現。在本發明之一較佳實施例中，3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶解在高溫下，尤其在至少50℃下實現，且自然地，用於溶解之溫度應不超過溶劑之沸點。溶解常常在50℃至130℃範圍內之溫度下實現。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶液亦可藉由將藉由化學反應獲得之反應混合物(含有該化合物)(必要時在移除試劑及/或副產物後)轉移至根據本發明適合之有機溶劑中來製備。此可以如下方式實現：在至少部分地(較佳至少50 wt.%)由適於結晶之溶劑組成的有機溶劑或溶劑混合物中執行反應，且必要時執行處理，在該處理期間，移除存在之過量試劑及任何觸媒及存在之任何不適合溶劑。藉由該化合物之適合前驅物之化學反應製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺的溶液可藉由類似於開始表示之現有技術中所述之方法來實現，因此對其進行完全參考。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B之結晶可(例如)如下實現

- 藉由冷卻含有溶解之化合物之溶液，
- 藉由將降溶解度溶劑添加至含有溶解之3-(二氟甲基)-1-

甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶液中，尤其藉由添加非極性有機溶劑或藉由添加水，

- 藉由緩慢濃縮含有溶解之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之飽和溶液且在環境壓力或減壓(1013毫巴至200毫巴)下蒸發溶劑，在開始結晶之前使溶液過飽和至少10分鐘，較佳30分鐘，或
- 上述量測之組合。

通常進行結晶直至至少80 wt.%、較佳至少90 wt.%之所用3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺結晶出來。

在冷卻結晶中，起始溫度通常在50℃與130℃之間，較佳在80℃與110℃之間且特別在75℃與90℃之間。起始溫度不可比溶劑之沸點高。終點溫度在70℃與(-20)℃之間，較佳為60℃至0℃且特別為0℃至30℃。冷卻速率在20℃/小時與0.1℃/小時之間，較佳為15℃/小時至2℃/小時且特別為10℃/小時至5℃/小時。

晶型B之結晶可藉由用晶型B之晶種接種來促進或加速，例如藉由在結晶之前或期間添加晶型B之晶種來促進或加速。

若在結晶期間添加晶種，則以溶解之甲醯胺計，其量通常為0.001 wt.%至10 wt.%，常常為0.005 wt.%至5 wt.%，尤其為0.01 wt.%至1 wt.%且特別為0.05 wt.%至0.5 wt.%。

若結晶在晶型B之晶種存在下執行，則該等晶種較佳僅在已達到3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺於所討論溶劑中之飽和濃度時之溫度下添加，亦即，在3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之溶解量在所討論溶劑中形成飽和溶液之溫度下或在低於該溫度下添加。熟習此項技術者可在常規實驗中確定在溶劑中之飽和濃度之溫度依賴性。

或者，結晶亦可藉由添加非極性溶劑或藉由添加水來實現，以用於溶解3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之極性有機溶劑或溶劑混合物的體積計，非極性溶劑或水為(例如)5 vol.%至100 vol.%，尤其為20 vol.%至80 vol.%且特別為30 vol.%至60 vol.%。非極性溶劑之添加或水之添加較佳經延長之時期，例如經30分鐘至3小時之時期，尤其經40分鐘至2.5小時之時期來實現。此常常以如下方式進行：添加非極性溶劑或水直至結晶之可辨別開始且隨後保留因此獲得之混合物歷時一定時間，該時間期間進行晶型B之結晶。必要時，隨後可冷卻混合物以完成結晶。

詳言之，可組合非極性溶劑之添加或水之添加與晶種之添加。

非極性溶劑之添加可以純非極性溶劑形式或以非極性溶劑與用於溶解之溶劑之混合物形式來實現。非極性溶劑之實例為具有較佳5至10個碳原子之脂族及環脂族烴，諸如

戊烷、己烷、環戊烷、環己烷、異己烷、庚烷、環庚烷、辛烷、癸烷或其混合物。

晶型B與結晶產物之分離，亦即，晶型B自母液之分離藉由用於自液體分離固體組分之常用技術，例如藉由過濾、離心或藉由傾析來實現。通常，(例如)用用於結晶之溶劑，用水或用用於結晶之有機溶劑與水之混合物來洗滌所分離固體。洗滌可在一或多個步驟中實現，用水之洗滌常常用於最後一個洗滌步驟。洗滌通常在低於30℃，常常低於25℃且尤其低於20℃之溫度下實現，以保持儘可能小的有價值產物之損失。接著，可乾燥所獲得之結晶型B且隨後供應於進一步處理。然而常常，洗滌後獲得之濕潤活性物質，尤其用水濕潤之活性物質將直接供應於進一步處理。

除自溶液結晶外，3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B亦可僅僅藉由加熱非晶形化合物、其結晶型A、該等兩種形式之混合物以及晶型B與任何或所有先前已知之形式之混合物來達成。該方法在80℃至154℃，較佳100℃至140℃且特別105℃至120℃之溫度下進行至少30分鐘、較佳約1小時。反應壓力可為約正常壓力(1013 mbar)至5 mbar。較佳地，採取1013 mbar至200 mbar，特別800 mbar至400 mbar之壓力。在該狀況下，相轉變大多經由藉由較低壓力促進之昇華來發生。

藉助於根據本發明之結晶，以通常至少90 wt.%、常常94 wt.%、尤其至少96 wt.%之甲醯胺含量獲得結晶型B。以3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之總量計，晶型B之含量通常為至少90%且常常為至少96%。

用於產生結晶型B之粗3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之製備可藉由WO 2006/087343中所述之方法來實現。

用於製備結晶型B之起始物質可為3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之任何形式，包括非晶形形式、結晶型A及結晶型B。

與對晶型B之結晶之研究及發現相關，詳細表徵非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺及其結晶型A。不同於結晶型B，晶型A及非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺不可穩定調配。

晶型A

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型A可藉由X射線粉末繞射術基於其繞射圖(圖5)來識別。因此，在25℃下，使用Cu-Kα輻射(1.54178 Å)記錄之X射線粉末繞射圖展示在下表中以2θ值或以平面間距d表示之反射中之至少3個、常常至少5個且特別所有反射：

表3.結晶型A之X射線繞射圖之2θ及d間距值。

2θ	d [Å]
9.4±0.2	9.38±0.07
10.1±0.2	8.78±0.06
12.2±0.2	7.28±0.05
16.0±0.2	5.52±0.05
16.8±0.2	5.27±0.05
21.7±0.2	4.10±0.03
23.0±0.2	3.87±0.03
25.5±0.2	3.49±0.02
29.8±0.2	2.99±0.02
32.8±0.2	2.72±0.02

結晶型A具有塊狀晶體慣態。單位晶胞參數及晶體結構可藉由單晶結構量測來確定。晶型A顯示具有空間群P2(1)/c之單斜晶系。結晶資料(在(-173)℃下量測)及大多數重要參數概括於表4中。不對稱單元之圖及堆積視圖另外描述於圖6中。

表4：結晶型A之結晶學資料及參數

參數	晶型A
晶系	單斜晶系
空間群	P2(1)/c
a	11.639(2) Å
b	17.067(2) Å
c	8.5951(1) Å
α	90
β	108.95(1)°
γ	90
體積	-1614.8 $Å^3$

參數	晶型A
Z	4
密度(計算值)	1.57 g/cm^3
R^1 ; ωR^2	0.087, 0.184
波長	1.54178 Å

a,b,c=單位晶胞軸

α,β,γ=單位晶胞角度

Z=單位晶胞中之分子數量

另外，如圖7中所示，晶型A亦顯示在約1659 cm^{-1}、3138 cm^{-1}及3426 cm^{-1}處具有特徵峰之紅外(IR)光譜。該等峰分別為羰基拉伸振動(1659 cm^{-1})及N-H之拉伸振動(3138 cm^{-1}及3426 cm^{-1})。

晶型A之熔點量測為複雜的且極易不正確地產生為結晶型B之熔點值。此係由於在晶型A之塊狀晶體之熔融過程期間，相轉變發生且在DSC(差示掃描熱量測定)量測中，晶型A之熔融吸熱易藉由與新識別晶型B之相轉變及結晶有關之放熱而遮蔽。加熱速率為該等系統中之關鍵參數且在不同加熱速率下獲得廣泛不同之DSC迹線(參見圖8、圖9及圖10)。在極低加熱速率(2℃/min)下，晶型A至晶型B之熔融及相轉變不可偵測且基本上僅描述晶型B之熔融峰。在較快加熱速率下(參見圖9及圖10)，晶型A之熔融吸熱變得可見且可明顯見於圖10中，其中加熱速率為10℃/min。在圖10中，晶型A之熔融接著晶型B之結晶及最終晶型B之熔融。影響晶型A之DSC量測之品質的其他實驗因素包括

樣本質量、粒徑、雜質之存在、結晶粒子之形狀及各種多晶型物之核或種子之存在(亦參見J. Bernstein, Polymorphism in Molecular Crystals, IUCR Monographs of crystallography, Oxford University Press, 2002，第104-111頁)。

晶型A顯示在138℃及145℃之區域中具有特徵熔融峰之熱分析圖。峰最大值通常落在142℃至144℃之範圍中。熔融峰開始時測定之熔點通常落在約142℃至144℃之範圍中。在此表示之值涉及藉由差示熱量測定(差示掃描熱量測定：DSC，開口鋁盤，加熱速率10 K/min)測定之值。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型A可藉由自如二氯甲烷、甲苯及一氯苯之溶劑快速蒸發結晶或藉由自相同溶劑快速冷卻結晶來製備。

用於製備晶型A之起始物質可為3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之任何形式，包括非晶形形式、結晶型A及結晶型B。

非晶形甲醯胺

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之非晶形形式可藉由(例如)X射線粉末繞射來表徵。在X射線粉末繞射圖中，非晶形形式僅給出背景信號，而無對結晶材料而言典型之顯著信號。

在另一態樣中，非晶形形式在室溫下緩慢轉化成結晶型A或通常轉化成晶型A與晶型B之混合物。該轉化可不易控

制，但該轉化可藉由使用升高之儲存溫度而經引導朝向晶型B。相轉變可見於(例如)DSC量測中或熱台顯微鏡下。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之非晶形形式可藉由沈澱或蒸發不純材料(純度小於70%)或熔融任何其結晶型且將熔體冷卻降溫至室溫來製備。在加熱期間，非晶形形式結晶成晶型A或晶型B或該等兩種晶型之混合物。轉化可藉由加熱或高濕氣含量或直接與溶劑接觸來加速。

在典型熔點量測中，非晶形形式至結晶型A或B之一或至該等兩種晶型之混合物的轉化在95度至130度之間發生(參見圖10及圖11)。相似於結晶型A之DSC量測，非晶形形式之DSC量測高度地視量測參數而定。在對熔點量測而言典型之加熱速率(10℃/min，參見圖11)下，結晶過程之峰最大值(例如)在約115℃處。在視覺或自動熔點量測中，該點可被誤解為熔點。誤解之風險因以下事實而高度提昇：3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之非晶形形式易在該溫度下昇華，得到類似熔融之視覺效應。

該描述連同結晶型A之熱行為描述證明，熱方法及熔點量測不可用以決定性地展示在室溫下實際存在之改質體。當熱方法用於表徵3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之固態形式時，關鍵的是亦使用比較方法(例如粉末繞射或FT IR光譜測定法)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之非晶形形式亦可經由溶液結晶獲得，特別是若存在雜質，則如此獲得。

用於製備非晶形形式之起始物質可為3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之任何形式，包括結晶型A及結晶型B以及非晶形形式自身。

晶型A及晶型B與非晶形甲醯胺之混合物

結晶型B有時以與晶型A之混合物形式出現(圖14)。然而，該等混合物不利於調配目的。藉由使用用晶型B之晶體接種，可顯著促進晶型B(例如)在甲苯中之形成。

圖示之詳述描述

以下說明及實例用以說明本發明且不應視為限制。

圖1展示結晶型B之特徵X射線粉末繞射圖。晶型B之X射線繞射圖係在25℃下用Bruker-AXS Co. D-5000繞射計以反射式在2θ=2°-40°之範圍內以0.02°之步長使用Cu-Kα輻射(1.54178 Å)來記錄。

圖2展示晶型B之單晶結構之圖。不對稱單元描述在左側且晶體堆積描述在右側。結晶型B之X射線繞射資料在PX束線下以同步加速器SLS(Villingen, Switzerland)收集。結構藉由使用直接方法解答，將其改進且藉由使用Fourier技術用SHELX軟體包(G. M. Sheldrick, SHELX-97, University of Goettingen, 1997)擴展。

圖3展示結晶型B之FT IR-光譜。樣本製備為KBr小球且

在FT IR-光譜儀(例如，Nicolet Magna)中以透射模式(T=25℃；32次掃描；解析度4 cm^{-1})記錄光譜。

圖4展示晶型B之DSC迹線，熔融吸熱之最大值在約157℃處，其係使用Mettler Co. Mettler Toledo DSC 25以10℃/min之加熱速率在30℃至200℃之範圍內量測。樣本重量為5 mg至10 mg。

圖5展示結晶型A之X射線粉末繞射圖。晶型A之X射線繞射圖係在25℃下用Bruker-AXS Co. D-5000繞射計以反射式在$2\theta=2^{\circ}$-40°之範圍內以0.02°之步長使用Cu-Kα輻射(1.54178 Å)來記錄。

圖6展示結晶型A之單晶結構之圖。不對稱單元描述在左側且晶體堆積描述在右側。結晶型A之X射線繞射資料係在Bruker AXS CCD偵側器上使用石墨-單色化Cu-Kα輻射(1.54178 Å)來收集。結構藉由使用直接方法解答，將其改進且藉由使用Fourier技術用SHELX軟體包(G. M. Sheldrick, SHELX-97, University of Goettingen, 1997)擴展。

圖7展示結晶型A之FT IR-光譜。樣本製備為KBr小球且在FT IR-光譜儀(例如，Nicolet Magna)中以透射模式(T=25℃；32次掃描；解析度4 cm^{-1})記錄光譜。

圖8、圖9及圖10展示晶型A之兩種顯著不同DSC迹線。圖8為用2℃/min加熱速率之量測且僅展示在約156℃處之熔融。在該圖中，晶型A之熔融實際上經晶型B之同時結晶所遮蔽。然而，晶型A之熔融可已在5℃/min量測(圖9)中偵

測到且極好地在10℃/min量測(圖10)中偵測到。後者在約145℃處展示晶型A之熔融吸熱，其接著為晶型B之瞬間結晶放熱且最終為晶型B之熔融吸熱。DSC迹線係用Mettler Co. Mettler Toledo DSC 25以2 K/min、5 K/min及10 K/min之加熱速率在30℃至200℃之範圍內量測。樣本重量為5 mg至10 mg。

圖11及圖12展示非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之DSC-熱分析圖，加熱速率分別為2 K/min及10 K/min。圖11先在約100-120℃處展示非晶形化合物至結晶型A、晶型B或該等兩種晶型之混合物之結晶放熱。晶型A之熔融峰不可見，而晶型B之熔融峰存在。由於結晶型A至晶型B之可能的相轉變及在緩慢加熱速率下之遮蔽效應(參見圖7及圖8之描述)，關於存在之結晶型之結論不可能僅基於該量測。在圖12中(12 K/min之加熱速率)，可見非晶形形式之結晶。其後，DSC相似於晶型A在加熱速率為10 K/min下之彼DSC，先得到晶型A之熔融，接著晶型B之結晶且隨後晶型B之熔融。DSC迹線係用Mettler Co. Mettler Toledo DSC 25以10 K/min之加熱速率在25℃至140℃之範圍內量測。樣本重量為5 mg至10 mg。

圖13展示結晶型A及B之混合物之X射線粉末繞射圖。晶型A及B之混合物之X射線繞射圖係在25℃下用Bruker-AXS Co. D-5000繞射計以反射式在2θ=2°-40°之範圍內以0.02°之步長使用Cu-Kα輻射(1.54178 Å)來記錄。

圖14展示非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之加熱實驗之熱台顯微圖。該加熱實驗在非晶形膜(圖中之黑色部分)上以5℃/min之加熱速率來執行。在圖示之時間時，溫度為115℃。可明顯看見非晶形形式至晶型A及晶型B之同時結晶。量測在Mettler熱台上進行。

圖15展示用晶型A之調配物測試(調配物I)及用晶型B之調配物測試(調配物II)的顯微照片。

本發明藉由以下實例進一步說明。

實例1

藉由自反應混合物結晶製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B：

將9.55 kg 3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基-胺(I)溶於51.4 kg甲苯中且添加6 kg吡啶。在45℃下攪拌混合物，且在1小時期間添加8.3 kg 3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-羰基氯(II)。由於反應之放熱性質，溫度升高至55℃。反應後，接著在55℃下攪拌1小時。在85℃下，依序用16公升鹽酸(5%)、14公升碳酸氫鈉(8%)及接著14公升去離子水萃取3次。以每小時10℃之速率，將所得於甲苯中之透明溶液自85℃冷卻至0℃。在75℃左右，先觀察到混濁，且分別在75℃及73℃下，各接種10 g 3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(III)(>98%晶型B)晶種。在0℃下，經處理過濾器過濾所得

漿液，且在0℃下，用10 kg甲苯洗滌濾餅。在80℃及20 mbar下，在乾燥箱中乾燥12小時後，分離出13.5 kg純度>99.5%(GC、HPLC、NMR)之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(III)。使用粉末繞射術(PXRD)及傅立葉轉換固態紅外光譜法(Fourier-Transform solid state infrared spectrometry，FT-IR)，證明材料由>98%之晶型B組成。

實例2

藉由在冷卻下自有機溶劑結晶製備結晶型B：

在85℃下，在測試容器中，將615 g之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺溶解在2,5 L之沸騰甲苯中。將溶液自85℃冷卻至25℃，加熱速率為每小時1℃。不進行攪拌。藉由傾析分離長針狀晶體(晶體長度平均1-2 cm)。單晶X射線結構量測展示，晶體改質體為晶型B。

實例3

藉由蒸發法自有機溶劑結晶製備結晶型B：

在測試容器中，在接近於溶劑之沸點下，製備約1 g之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(純度>95%)於甲醇中之飽和溶液。將測試容器置放於室溫下，蓋上穿孔之蓋，使溶劑緩慢蒸發。以該方式，在2週內獲得呈晶體形式之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺，將晶體分離且藉由X射線粉末繞射術(XRD)及差示掃描熱量

測定(DSC)來分析。基於特徵反射，識別出晶型B。亦可在乙醇、2-丙醇、乙酸、四氫呋喃、乙腈、硝基甲烷、二甲亞碸、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、吡啶及甲苯中重複相同實驗，產生晶型B。

實例4

藉由利用蒸發自有機溶劑結晶製備結晶型B：

在100℃下，在圓底燒瓶中，將1 g之晶型A溶於20 ml之苯乙酮中。藉由在溶液表面應用氮氣流使溶劑蒸發。所有溶劑均蒸發之後，藉由粉末繞射術(XRD)分析結晶樣本為晶型B。亦可用1,2-二氯苯及二乙酮進行相同實驗。

實例5

藉由加熱製備純晶型B：

在115℃下，在800 mbar下，在烘箱中，將2 kg根據X射線粉末繞射術含有>10%晶型A之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺加熱16小時。分析(藉由PXRD及DSC)所得固體為>98%純晶型B。

實例6

藉由加熱製備純晶型B：

在110℃下，在正常壓力下，在烘箱中將1 g純晶型A加熱24小時。分析(藉由X射線繞射及DSC)所得固體為>98%純晶型B。

比較實例7

藉由在減壓下自甲苯及一氯苯結晶製備晶型A(不根據本發明)：

在100℃下，在圓底燒瓶中，將5 g之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(純度>95 %)溶於50 ml之一氯苯中。在70℃下，藉由標準實驗室旋轉蒸發器將溶劑減壓蒸發。所有溶劑均蒸發之後，藉由X射線粉末繞射術(XRD)分析所得固體。基於特徵反射，識別出結晶型A。

比較實例8

藉由自二氯甲烷結晶製備晶型A(不根據本發明)：

在約35℃下，在小玻璃管中，將200 mg之晶型A溶於3 ml之二氯甲烷中。在30℃下，在正常壓力下使溶劑蒸發。實驗產生塊狀晶體，吾人藉由單晶X射線量測確認其為晶型A之晶體。

比較實例9

製備非晶形甲醯胺：

在160℃之溫度下，將1 g結晶型A之樣本置放於烘箱中之圓底燒瓶中歷時20分鐘。隨後使3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之熔體達到室溫且使其冷卻。產生非晶形膜狀材料，在粉末繞射量測中未得到繞射圖案。

產生為晶型A及B之混合物之比較實驗

比較實例10：

在室溫下，製備約300 mg之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺(純度>95%)於乙醚中之飽和溶液。在30℃下，自開口玻璃管使

溶劑蒸發。藉由粉末X射線繞射術分析所得結晶材料為晶型A及B之混合物(對於特徵XRD參見圖10)。

比較實例11：

自甲苯進行相似於實例10之實驗。溶劑蒸發花若干天，其後分析固體結晶樣本。根據粉末X射線繞射術，其含有晶型A及B之混合物。

實例12及13

證明晶型B之穩定性之漿液實例：

在30℃下，將3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之所討論形式或不同形式之混合物懸浮於水中。保持混合物在該溫度下且用磁性攪拌器攪拌。

實例12：該等條件下1天後，非晶形形式已轉化(基於XRD分析)成晶型B。

實例13：該等條件下2天後，結晶型A已轉化(基於XRD分析)成晶型B。

實例14及15

證明結晶型B之穩定性之調配物實例：

藉由調配根據實例1及2之晶型A或晶型B且以沈積形式、粒徑生長及結晶改質體之改變分析調配物穩定性來測試結晶型之穩定性。

實例14

含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型A之SC調配物：

製備具有表5中所述之組成之SC調配物I。

表5：SC調配物I之組成

組分	名稱	量%-w/w
活性成分	結晶型A	15
分散劑1	EO-PO嵌段共聚物	3
濕潤劑	萘磺酸甲醛縮合物，Na鹽	4
增稠劑	三仙膠	2
防凍劑	丙二醇	2
消泡劑	以典型矽為主之消泡劑，如來自Wacker之Silfoam型	0.5
防腐劑	經取代之異噻唑啉-3-酮	0.2
溶劑	水	73.8

將剩餘水量置放至適合容器中。將活性成分、濕潤劑、分散劑、防腐劑、防凍劑與水混合。向彼製劑中添加活性成分及消泡劑之部分。隨後，在珠粒研磨機(如來自Bachofen, Switzerland之Dyno-Mill型)中，用足以確保有效研磨效率之球負載研磨混合物。將冷卻裝置連接於珠粒研磨機以確保在研磨程序期間適當冷卻裝置。當獲得所要粒徑分布(用Malvern Mastersizer 2000量測)時，終止研磨。在攪拌下向組合物中添加剩餘量之消泡劑以及增稠劑以確保組分均質分布。

實例15

含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B之SC調配物：

如實例14下所述，但使用晶型B製備相似SC調配物(調配

物II)。

表6：SC調配物II之組成

組分	名稱	量%-w/w
活性成分	結晶型B	15
分散劑1	EO-PO嵌段共聚物	3
濕潤劑	萘磺酸甲醛縮合物	4
增稠劑	三仙膠	2
防凍劑	丙二醇	2
消泡劑	以典型矽為主之消泡劑，如來自Wacker之Silfoam型	0.5
防腐劑	經取代之異噻唑啉-3-酮	0.2
溶劑	水	73.8

調配物之評估：

在40℃下儲存一週後，評估所獲得調配物之穩定性。在40℃下儲存之前及之後獲取調配物之顯微圖以例證粒徑改變。使用在圓錐圓筒中之調配物於水中之2%稀釋液評估分散穩定性。靜止2小時後，記錄沈積體積。收集沈積物且使用DSC及粉末繞射繞射術分析以表徵固體沈積物(因此得到沈積中存在之沈積物量及結晶改質體之證據)。表7以及圖15中之結果明顯證明，與具有晶型B之實例15之調配物比較，具有晶型A之實例14之調配物不穩定且具有顯著更多沈積及微晶尺寸之生長。

另外，可藉由DSC及PXRD量測展示，經歷相轉變之經調配晶型A已完全轉化成晶型B之針狀晶體。晶型A至晶型B之轉化引起活性成分於調配物中完全結晶。此實際上極

為不利且引起在應用期間阻塞噴嘴及活性成分於調配物中非均質分布。

就沈積、粒徑以及結晶改質體而言，具有晶型B作為起始物質之實例15之調配物情況相反。

表7：調配物分析

儲存後之分散穩定性		
	調配物實例14	調配物實例15
分散穩定性(2%，靜止2 h)	微量沈積物	微量沈積物
粒徑分布(Malvern)		
< 2 μm [1)]	61.3%	54.06%
100% < [2)]	96.8 μm	65.23 μm
儲存後之分散穩定性		
分散穩定性(2%，靜止2 h)	0.4 ml沈積物	微量沈積物
粒徑分布(Malvern)		
< 2 μm [1)]	30.86%	52.21%
100% < [2)]	440.1 μm	67.45 μm

[1)] 2 μm以下之粒子的% w/w

[2)] 最大粒徑

殺真菌組合物及結晶型B之用途

正如非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺及其結晶型A一樣，晶型B適合作為殺真菌劑。然而，關於其操作及特別調配性質，其優於該非晶形形式及晶型A。本發明因此亦係關於含有結晶型B以及常用於植物保護劑之調配之調配助劑的植物保護劑，尤其呈水性懸浮濃縮物(所謂SC)或非水性懸浮濃

縮物(所謂OD)形式之植物保護劑，及呈可分散於水中之粉末(所謂WP)及顆粒(所謂WG)形式之植物保護劑。

本發明亦係關於用於抗擊非所要植物生長之方法，其特徵在於在植物、其生境及/或在種子上使用較佳呈適合活性物質製劑之結晶型B。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B顯示抵抗廣譜植物病原性真菌，尤其來自子囊菌(*Ascomycetes*)、半知菌(*Deuteromycetes*)、擔子菌(*Basidiomycetes*)及卵菌綱(*Peronosporomycetes*)(同義詞卵菌綱(*Oomycetes*))及不完全菌真菌(Fungi imperfecti)之植物病原性真菌之極好活性。

其中一些具有全身活性且可以葉殺真菌劑、以種子拌藥殺真菌劑及以土壤殺真菌劑用於作物保護。

對於控制各種農作物(諸如小麥、黑麥、大麥、黑小麥、燕麥、水稻、玉米、草、香蕉、棉花、大豆、咖啡、甘蔗、葡萄藤、水果及裝飾性植物及蔬菜，諸如黃瓜、豆、番茄、馬鈴薯及葫蘆)上以及該等植物種子上之大量真菌而言，晶型B尤其重要。其亦可用於由於包括遺傳工程化方法之育種而對於抵抗藉由昆蟲或真菌或除草劑應用之攻擊有耐力之作物中。此外，其適於控制尤其攻擊葡萄藤之木質部或根部之葡萄座腔菌種(Botryosphaeria species)、柱孢種(Cylindrocarpon)、葡萄枝枯病菌(Eutypa lata)、新叢赤殼菌(Neonectria liriodendri)及毛韌革菌(Stereum hirsutum)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制蔬菜、油菜籽、甜菜、水果、水稻、大豆及馬鈴薯(例如馬鈴薯交鏈孢菌(*A. solani*)或互格交鏈孢菌(*A. alternata*))及番茄(例如馬鈴薯交鏈孢菌或互格交鏈孢菌)上之交鏈孢菌種(*Alternaria* species)及小麥上之交鏈孢菌屬(*Alternaria ssp.*)(耳黑)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制甜菜及蔬菜上之絲囊黴菌種(*Aphanomyces* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類及蔬菜上之殼二孢菌種(*Ascochyta species*)，例如小麥上之小麥裾葉炫f菌(*Ascochyta tritici*)(葉斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米(例如玉蜀黍長蠕孢(*D. Maydis*))、穀類、水稻及草地上之平臍蠕孢菌種(*Bipolaris* species)及內臍蠕孢菌種(*Drechslera* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類(例如小麥或大麥)上之布氏白粉菌(*Blumeria graminis*)(白粉菌(powdery mildew))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制草莓、蔬菜、花、

葡萄藤及小麥(耳黴病)上之灰黴菌(*Botrytis cinerea*)(灰黴病(gray mold))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制萵苣上之萵苣霜黴病(*Bremia lactucae*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米、水稻、甜菜上之尾孢菌種(*Cercospora* species)及(例如)大豆上之大豆灰斑病菌(*Cercospora sojina*)(葉斑病)或大豆紫斑病菌(*Cercospora kikuchii*)(葉斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥上之草本枝孢菌(*Cladosporium herbarum*)(耳黑)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米、穀類(例如，麥類斑點病菌(*Cochliobolus sativus*))及水稻(例如，稻胡麻葉腐病菌(*Cochliobolus miyabeanus*))上之旋孢腔菌種(*Cochliobolus* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制棉花上之炭疽病菌種(*Colletotricum* species)及(例如)大豆上之大豆炭疽病菌(*Colletotrichum truncatum*)(*Antracnose*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之

(*corynespora cassiicola*)(葉斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之白紋羽菌(*Dematophora necatrix*)(根/莖腐病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之大豆莖潰瘍病菌(*Diaporthe phaseolorum*)(莖疾病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米、穀類、水稻及草地上、大麥上(例如，大麥網斑內臍蠕孢(*D. teres*))及小麥上(例如，小麥網斑內臍蠕孢(*D. tritici-repentis*))之內臍蠕孢菌種(*Drechslera* species)、核腔菌種(*Pyrenophora* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制藉由厚垣褐枝頂孢(*Phaeoacremonium chlamydosporium*)、寄生瓶黴菌(*Ph. Aleophilum*)及斑孔木層孔菌(*Formitipora punctata*，*同義詞Phellinus punctatus*)引起之葡萄藤埃斯卡(Esca)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄黑豆病菌(*Elsinoe ampelina*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥上之附球菌屬(*Epicoccum spp.*)(耳黑)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米上之突臍蠕孢菌種(*Exserohilum* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制黃瓜上之二孢白粉菌(*Erysiphe cichoracearum*)及瓜類白粉病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制各種植物上之鐮孢菌種(*Fusarium* species)及輪黴菌種(*Verticillium* species)：例如，穀類(例如小麥或大麥)上之禾穀鐮孢菌(*F. graminearum*)或黃色鐮孢菌(*F. culmorum*)(根腐病)，或例如，番茄上之尖孢鐮孢菌(*F. oxysporum*)及大豆上之腐皮鐮刀菌(*Fusarium solani*)(莖疾病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類(例如小麥或大麥)上之禾頂囊殼菌(*Gaeumanomyces graminis*)(根黑)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類及水稻上之赤黴菌種(*Gibberella* species)(例如藤倉赤黴(*Gibberella fujikuroi*))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤及其他植物上之葡萄晚腐病菌(*Glomerella cingulata*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制水稻上之格蘭染色複合體(*Grainstaining complex*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄黑腐病菌(*Guignardia budwelli*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米及水稻上之長蠕孢種(*Helminthosporium species*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄褐斑病菌(*Isariopsis clavispora*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之菜豆殼球孢(*Macrophomina phaseolina*)(根/莖腐病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類(例如小麥或大麥)上之紅色雪腐病菌(*Michrodochium nivale*)(雪腐病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之大豆白粉病(*Microsphaera diffusa*)(白粉病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類、香蕉及花生上之小球殼菌種(*Mycosphaerella species*)，諸如小麥上之

禾生球腔菌(*M. graminicola*)或香蕉上之香蕉黑條葉斑病菌(*M. fijiensis*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制甘藍菜(例如，芸苔霜黴菌(*P. brassicae*))、球莖植物(例如洋蔥霜黴菌(*P. destructor*))上之霜黴菌種(*Peronospora* species)及例如大豆上之毛豆露菌病菌(*Peronospora manshurica*)(露菌病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之豆薯層鏽菌(*Phakopsara pachyrhizi*)(大豆銹病)及邁博姆層鏽菌(*Phakopsara meibomiae*)(大豆銹病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之大豆莖褐腐病菌(*Phialophora gregata*)(莖疾病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制向日葵、葡萄藤(例如葡萄擬莖點黴(*P. viticola*))及大豆(例如菜豆疫黴(*Phomopsis phaseoli*))上之擬莖點黴菌種(*Phomopsis* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制各種植物上之疫黴菌種(*Phytophthora* species)，例如，甜椒上之辣椒疫黴(*P. capsici*)、大豆上之大豆疫黴根腐病(*Phytophthora megasperma*)(葉/莖腐病)、馬鈴薯及番茄上之致病疫黴

(*Phytophthora infestans*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄生單軸黴(*Plasmopara viticola*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制蘋果上之蘋果白澀病菌(*Podosphaera leucotricha*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類(小麥或大麥)上之小麥基腐病菌(*Pseudocercosporella herpotrichoides*)眼斑)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制各種植物上之假霜黴屬(*Pseudoperonospora*)，例如黃瓜上之黃瓜假霜黴(*P. cubensis*)或蛇麻子上之啤酒花假霜黴(*P. humili*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄角斑葉焦病菌(*Pseudopezicula tracheiphilai*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制各種植物上之柄鏽菌種(*Puccinia* species)，例如穀類(例如小麥或大麥)上之小麥柄鏽菌(*P. triticina*)、小麥條鏽菌(*P. striformins*)、大麥柄鏽菌(*P. hordei*)或禾柄鏽菌(*P. graminis*)或蘆筍上之柄鏽菌種(例如蘆筍柄鏽菌(*P. asparagi*))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥上之稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*)、稻紋病菌(*Corticium sasakii*)、帚梗柱孢(*Sarocladium oryzae*)、稻葉鞘腐敗病(*S. attenuatum*)、偃麥草核菌(*Pyrenophora tritici-repentis*)(葉斑病)或大麥上之大麥網斑病菌(*Pyrenophora teres*)(網斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制水稻上之稻黑腫病菌(*Entyloma oryzae*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制草地及穀類上之稻瘟病病菌(*Pyricularia grisea*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制草地、水稻、玉米、小麥、棉花、油菜籽、向日葵、甜菜、植物及其他植物上之腐黴菌屬(*Pythium spp.*)(例如，終極腐黴菌(*P. ultiumum*)或瓜果腐黴菌(*P. aphanidermatum*))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大麥上之柱隔孢(*Ramularia collo-cygni*)(柱隔孢屬(*Ramularia*)/曬斑複合體(sunburn complex)/生理葉斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制棉花、水稻、馬鈴

薯、草地、玉米、油菜籽、馬鈴薯、甜菜、蔬菜及各種植物上之絲核菌種(*Rhizoctonia* species)，例如大豆上之立枯絲核菌(*Rhizoctonia solani*)(根/莖腐病)或小麥或大麥上之禾穀絲核菌(*Rhizoctonia cerealis*)(紋枯病(sharp eyspot))。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大麥(葉斑病)、黑麥及黑小麥上之大麥雲紋病菌(*Rhynchosporium secalis*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制油菜籽及向日葵上之菌核菌種(*Sclerotinia* species)及(例如)大豆上之核盤菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)(莖疾病)或白絹病菌(*Sclerotinia rolfsii*)(莖疾病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆上之褐紋病菌(*Septoria glycines*)(葉斑病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥上之小麥殼針孢(*Septoria tritici*)(葉殼針孢屬(leaf septoria))及穎枯殼針孢(*Stagonospora nodorum*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制葡萄藤上之葡萄白粉菌(*Erysiphe necator*，同義詞*Uncinula necator*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米及草地上之刺

球腔菌種(*Setospaeria* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制玉米上之玉米絲黑穗病菌(*Sphacelotheca reilinia*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥上之穎枯殼針孢(耳殼針孢屬)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制大豆及棉花上之根串珠黴菌種(*Thievaliopsis* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類上之腥黑穗病菌種(*Tilletia* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制小麥或大麥上之麥類雪腐褐色小粒菌核病菌(*Typhula incarnata*)(雪腐病)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制穀類、玉米(例如玉米黍黑粉菌(*U. maydis*))及甘蔗上之黑穗病菌種(*Ustilago* species)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B適於控制蘋果(例如蘋果黑星菌(*V. inaequalis*))及梨上之黑星菌種(*Venturia* species)(痂)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B亦適於在材料(例如木材、紙、塗料分散液、纖維或織品)保護及儲存產品之保護中控制有害真菌。在木材保護中，以下有害真菌尤其值得注意：子囊菌，諸如長喙黴屬(*Ophiostoma spp.*)、長喙殼屬(*Ceratocystis spp.*)、出芽短梗黴(*Aureobasidium pullulans*)、擬莖點黴屬(*Sclerophoma spp.*)、毛殼菌屬(*Chaetomium spp.*)、腐殖菌屬(*Humicola spp.*)、石座菌屬(*Petriella spp.*)、毛束黴屬(*Trichurus spp.*)；擔子菌，諸如粉孢革菌屬(*Coniophora spp.*)、革蓋菌屬(*Coriolus spp.*)、褐褶菌屬(*Gloeophyllum spp.*)、香菇屬(*Lentinus spp.*)、側耳屬(*Pleurotus spp.*)、茯苓屬(*Poria spp.*)、蠐龍介屬(*Serpula spp.*)及乾酪菌屬(*Tyromyces spp.*)；半知菌，諸如麴黴屬(*Aspergillus spp.*)、芽枝黴屬(*Cladosporium spp.*)、青黴屬(*Penicillium spp.*)、木黴屬(*Trichoderma spp.*)、交鏈孢屬(*Alternaria spp.*)、擬青黴屬(*Paecilomyces spp.*)；及接合菌(*Zygomycetes*)，諸如毛黴屬(*Mucor spp.*)；另外，在材料保護中，注意以下酵母菌：念珠菌屬(*Candida spp.*)及釀酒酵母菌(*Saccharomyces cerevisae*)。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B藉由用殺真菌有效量之活性化合物處理真菌或欲保護以抵抗真菌攻擊之植物、種子或材料或土壤來使用。可在材料、植物或種子受真菌感染之前及之後應用。

因此，本發明另外提供控制植物病原性真菌之方法，其中用有效量之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B處理真菌或欲保護以抵抗真菌攻擊之材料、植物、土壤或種子。

本發明另外提供用於控制植物病原性真菌之組合物，該組合物包含3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B及至少一種固體或液體載劑。

殺真菌組合物通常包含在0.1重量%與95重量%之間，較佳在0.5重量%與90重量%之間的活性化合物。

當用於作物保護時，視所要效應種類而定，施用率為每公頃0.01 kg與2.0 kg之間的活性化合物。

在種子處理中，所需活性化合物之量通常為1至1000 g/100 kg種子，較佳5至100 g/100 kg種子。

當用於材料或儲存產品保護時，活性化合物之施用率視應用區域類型及所要效應而定。材料之保護中通常所用之量為(例如)每立方公尺之經處理材料，0.001 g至2 kg，較佳0.005 g至1 kg之活性化合物。

3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B可轉化成慣例調配物，例如溶液、乳液、懸浮液、微塵、散劑、糊狀物及顆粒。應用形式視特定目的而定；在各狀況下，應確保根據本發明之化合物之精細及均勻分布。

調配物以已知方式製備，例如藉由以溶劑及/或載劑(若需要則使用乳化劑及分散劑)增量活性化合物來製備。適於該目的之溶劑/助劑基本上為：

- 芳族溶劑(例如Solvesso產品，二甲苯)、石蠟(例如礦物油餾份)、醇(例如甲醇、丁醇、戊醇、苄醇)、酮(例如環己酮、γ-丁內酯)、吡咯啶酮(N-甲基吡咯啶酮、N-辛基吡咯啶酮)、乙酸酯(乙二醇二乙酸酯)、乙二醇、脂肪酸二甲醯胺、脂肪酸及脂肪酸酯。原則上亦可使用溶劑混合物。
- 載劑，諸如經研磨之天然礦物(例如高嶺土、黏土、滑石、白堊)及經研磨之合成礦物(例如細粉狀矽石、矽酸鹽)；乳化劑，諸如非離子及陰離子乳化劑(例如聚環氧乙烷脂肪醇醚、烷基磺酸酯及芳基磺酸酯)；及分散劑，諸如木質素亞硫酸鹽廢液及甲基纖維素。

適於用作界面活性劑的為木質磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、二丁基萘磺酸之鹼金屬、鹼土金屬及銨鹽，烷基芳基磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基磺酸酯、脂肪醇硫酸酯、脂肪酸及硫酸化之脂肪醇乙二醇醚，此外，磺化萘及萘衍生物與甲醛之縮合物、萘或萘磺酸與苯酚及甲醛之縮合物、聚環氧乙烷辛基苯基醚、乙氧基化異辛基酚、辛基酚、壬基酚、烷基苯基聚乙二醇醚、三丁基苯基聚乙二醇醚、三硬脂醯基苯基聚乙二醇醚、烷基芳基聚醚醇、醇及脂肪醇氧化乙烯縮合物、乙氧基化蓖麻油、聚環氧乙烷烷基醚、乙氧基化聚氧化丙烯、月桂醇聚乙二醇醚乙縮醛、山梨醇

酯、木質素亞硫酸鹽廢液及甲基纖維素。

適於製備直接可噴霧溶液、乳液、糊狀物或油分散液的為中至高沸點之礦物油餾分，諸如煤油或柴油，此外，煤焦油及植物油或動物油，脂族烴，環烴及芳族烴，例如甲苯、二甲苯、石蠟、四氫萘、烷基化萘或其衍生物，甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，環己醇，環己酮，異佛爾酮，強極性溶劑，例如二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮及水。

散劑、用於撒布之材料及可微塵化產品可藉由將活性物質與固體載劑混合或相伴研磨而製備。

顆粒，例如經塗佈顆粒、浸漬顆粒及均勻顆粒可藉由將活性化合物與固體載劑結合而製備。固體載劑之實例為礦物土，諸如矽膠、矽酸鹽、滑石、高嶺土、美國活性白土、石灰石、石灰、白堊、紅玄武土、黃土、黏土、白雲石、矽藻土、硫酸鈣、硫酸鎂、氧化鎂、經研磨之合成物質、肥料(諸如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、尿素)，及植物源產物，諸如穀粉、樹皮粉、木粉及堅果殼粉，纖維素粉末及其他固體載劑。

一般而言，調配物包含0.01重量%至95重量%，較佳0.1重量%至90重量%之活性化合物。活性化合物以90%至100%，較佳95%至100%(根據NMR光譜)之純度來使用。

本發明之一較佳實施例係關於晶型B之液體調配物。

除固體活性物質相外，該等調配物具有至少一個液相，其中3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺以晶型B以分散之精細粒子形式存

在。可能的液相基本上為水及晶型B僅微溶或不可溶於其中之彼等有機溶劑，例如晶型B在25℃及1013 mbar下於其中之溶解度不超過1 wt.%，尤其不超過0.1 wt.%且特別不超過0.01 wt.%之彼等有機溶劑。

根據第一較佳實施例，液相由水及水性溶劑(亦即，溶劑混合物)組成，除水外，該等溶劑混合物亦含有以水及溶劑之總量計，至多20 wt.%，然而較佳不超過10 wt.%之一或多種可與水混溶之有機溶劑，例如可與水混溶之醚，諸如四氫呋喃、甲基乙二醇、甲基二甘醇；烷醇，諸如異丙醇，或多元醇，諸如二醇、甘油、二乙二醇、丙二醇及其類似物。該等調配物在下文亦稱為懸浮液濃縮物(SC)。

該等懸浮液濃縮物含有呈晶型B之呈細粉狀微粒形式之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺，其中晶型B之粒子懸浮於水相中。活性物質粒子之尺寸(亦即，90 wt.%之活性物質粒子不超過之尺寸)在此通常低於30 μm，尤其低於20 μm。有利地，在根據本發明之SC中，至少40 wt.%且尤其至少60 wt.%之粒子具有低於2 μm之直徑。

在該等SC中，以懸浮液濃縮物之總重量計，活性物質之量(亦即，甲醯胺及(必要時)其他活性物質之總量)通常落在10 wt.%至70 wt.%之範圍內，尤其在20 wt.%至50 wt.%之範圍內。

除活性物質外，水性懸浮液濃縮物通常含有表面活性物質以及(必要時)消泡劑、增稠劑(=流變學改質劑)、防凍

劑、穩定劑(殺生物劑)、用於調整pH之藥劑及防結塊劑。

可能的表面活性物質為先前所述之表面活性物質。較佳地，根據本發明之水性植物保護劑含有先前所述之陰離子界面活性劑之至少一者及(必要時)一或多種非離子性界面活性劑，必要時，將其與保護膠體組合。以根據本發明之水性SC之總重量計，表面活性物質之量通常為1 wt.%至50 wt.%，尤其2 wt.%至30 wt.%。較佳地，表面活性物質包括至少一種陰離子性表面活性物質及至少一種非離子性表面活性物質，且陰離子性表面活性物質與非離子性表面活性物質之比例通常落在10:1至1:10之範圍內。

關於消泡劑、增稠劑、防凍劑及殺生物劑之性質及量，上文所述同樣適用。

必要時，根據本發明之水性SC可含有用於pH調節之緩衝劑。緩衝劑之實例為諸如磷酸、硼酸、乙酸、丙酸、檸檬酸、反丁烯二酸、酒石酸、乙二酸及琥珀酸之弱無機或有機酸之鹼金屬鹽。

根據第一較佳實施例，液相由非水性有機溶劑組成，3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B在25℃及1013 mbar下於其中之溶解度不超過1 wt.%，尤其不超過0.1 wt.%且特別不超過0.01 wt.%。該等溶劑尤其包括脂族烴及環脂族烴及油，尤其植物源之彼等油，以及飽和或不飽和脂肪酸或脂肪酸混合物之C_1-C_4烷酯，尤其甲酯，例如油酸甲酯、硬脂酸甲酯及菜子油甲酯，以及石蠟礦物油及其類似物。因此，本發明

亦係關於呈非水性懸浮液濃縮物形式之用於植物保護之藥劑，其在下文亦稱為OD(油-分散液)。該等OD含有呈細粉狀微粒形式之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B，其中晶型B之粒子懸浮於非水性相中。活性物質粒子之尺寸(亦即，90 wt.%之活性物質粒子不超過之尺寸)在此通常低於30 μm，尤其低於20 μm。有利地，在非水性懸浮液濃縮物中，至少40 wt.%且尤其至少60 wt.%之粒子具有低於2 μm之直徑。

在該等OD中，以非水性懸浮液濃縮物之總重量計，活性物質之量(亦即，甲醯胺及(必要時)其他活性物質之總量)通常落在10 wt.%至70 wt.%之範圍內，尤其在20 wt.%至50 wt.%之範圍內。

除活性物質及液體載劑外，非水性懸浮液濃縮物通常含有表面活性物質以及(必要時)消泡劑、改質流變學之藥劑及穩定劑(殺生物劑)。

可能的表面活性物質較佳為先前所述之陰離子性及非離子性界面活性劑。以根據本發明之非水性SC之總重量計，表面活性物質之量通常為1 wt.%至30 wt.%，尤其2 wt.%至20 wt.%。較佳地，表面活性物質包括至少一種陰離子性表面活性物質及至少一種非離子性表面活性物質，且陰離子性表面活性物質與非離子性表面活性物質之比例通常落在10:1至1:10之範圍內。

根據本發明之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-

二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B亦可調配為固體植物保護劑。該等固體植物保護劑包括散劑、散布劑及微塵劑，以及水可分散散劑及顆粒，例如經塗佈、浸漬及均質之顆粒。該等調配物可藉由將3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B與固體載劑及(必要時)其他添加劑(尤其表面活性物質)一起混合或同時研磨來產生。顆粒可藉由將活性物質與固體載劑結合來產生。固體載劑為礦物土，諸如矽酸、矽膠、矽酸鹽、滑石、高嶺土、石灰石、石灰、白堊、紅玄武土、黃土、黏土、白雲石、矽藻土、硫酸鈣及硫酸鎂、氧化鎂、經研磨之塑膠、肥料(諸如硫酸銨、磷酸銨、硝酸銨、尿素)，及植物產品，諸如穀粉、樹皮粉、木粉或堅果殼粉，纖維素粉末或其他固體載劑。固體調配物亦可必要時在聚合或無機乾燥助劑存在下及必要時在固體載劑存在下，藉由噴霧乾燥來產生。為產生3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B之固體調配物，適合採用擠壓方法、流化床造粒、噴霧造粒及類似之技術。

可能的表面活性物質為先前所述之界面活性劑及保護性膠體。以根據本發明之固體調配物之總重量計，表面活性物質之量通常為1 wt.%至30 wt.%，尤其2 wt.%至20 wt.%。

在該等固體調配物中，以非水性懸浮液濃縮物之總重量計，活性物質之量(亦即，甲醯胺及(必要時)其他活性物質

之總量)通常落在10 wt.%至70 wt.%之範圍內，尤其在20 wt.%至50 wt.%之範圍內。

以下調配物實例說明該等製劑之產生：

I. 可分散散劑：

20重量份之晶型B與3重量份之二異丁基萘磺酸之鈉鹽、17重量份之來自亞硫酸鹽廢液之木質素磺酸的鈉鹽及60重量份之粉末矽膠充分混合且在錘磨機中研磨。以該方式，獲得含有晶型B之水可分散散劑。

II. 塵劑

5重量份之晶型B與95重量份之細粉狀高嶺土混合。以該方式，獲得含有5 wt.%之晶型B之微塵劑。

III. 水性懸浮液濃縮物：

20重量份之晶型B與2重量份之十二烷基苯磺酸之鈣鹽、8重量份之脂肪醇聚乙二醇醚、2重量份之苯酚磺酸脲醛縮合物之鈉鹽及68重量份之石蠟礦物油密切混合。獲得晶型B之穩定、非水性懸浮液濃縮物。

IV. 水性懸浮液濃縮物：

攪拌器球磨機中，在添加10重量份之分散劑及濕潤劑及70重量份之石蠟礦物油之情況下，將20重量份之晶型B研磨成精細活性物質懸浮液。獲得晶型B之穩定、非水性懸浮液濃縮物。在水中稀釋後，獲得活性物質之穩定懸浮液。調配物中之活性物質含量為20 wt.%。

V. 性懸浮液濃縮物：

在17重量份之聚(乙二醇)(丙二醇)嵌段共聚物、2重量份之苯酚磺酸甲醛縮合物及約1重量份之其他添加劑(增稠劑、消泡劑)於7重量份之丙二醇及63重量份之水之混合物中的溶液中，將10重量份之晶型B調配為水性懸浮液濃縮物。

VI. 性懸浮液濃縮物：

攪拌球磨機中，在添加10重量份之分散劑及濕潤劑及70重量份之水之情況下，將20重量份之晶型B研磨成精細活性物質懸浮液。在水中稀釋後，獲得活性物質之穩定懸浮液。調配物中之活性物質含量為20 wt.%。

VII. 可分散及水溶性顆粒

添加50重量份之分散劑及濕潤劑之情況下，將50重量份之晶型B精細研磨，且借助於工業裝置(例如擠出機、噴霧塔、流體化床)調配為水可分散或水溶性顆粒。在水中稀釋後，獲得活性物質之穩定分散液或溶液。調配物具有50 wt.%之活性物質含量。

VIII. 可分散及水溶性散劑

轉子-定子研磨機中，在添加25重量份之分散劑及濕潤劑以及矽膠之情況下，將75重量份之晶型B研磨。在水中稀釋後，獲得活性物質之穩定分散液或溶液。調配物之活性物質含量為75 wt.%。

IX. 膠調配物：

球磨機中，將20重量份之晶型B、10重量份之分散

劑、1重量份之膠凝劑及70重量份之水或有機溶劑研磨成精細懸浮液。在水中稀釋後，獲得穩定懸浮液。調配物之活性物質含量為20 wt.%。

X. 接可使用之顆粒(GR、FG、GG、MG)

0.5重量份之晶型B精細研磨且與99.5重量份之載劑組合。此處之普通方法為擠壓、噴霧乾燥或流體化床。因此獲得具有0.5 wt.%活性物質含量之用於直接應用之顆粒。

懸浮液(FS)、微塵(DS)、水可分散及水溶性散劑(WS、SS)通常用於處理種子。該等調配物可以未經稀釋或較佳經稀釋形式應用於種子。應用可在播種之前進行。

活性化合物可藉助於噴霧、霧化、微塵化、撒布或灌注而以其調配物形式或自其製備之使用形式來使用，例如以可直接噴霧之溶液、散劑、懸浮液或分散液、乳液、油分散液、糊狀物、可微塵化產品、撒布用材料或顆粒形式來使用。使用形式完全視所欲目的而定；在各狀況下，欲確保根據本發明之活性化合物之最精細可能分布。

水性使用形式可藉由添加水而自糊狀物或可濕潤散劑(可噴霧散劑、油分散液)製備。為製備乳液、糊狀物或油分散液，可藉助於濕潤劑、增黏劑、分散劑或乳化劑將原狀或溶解於油或溶劑中之物質在水中均質化。或者，可能製備包含活性物質、濕潤劑、增黏劑、分散劑或乳化劑及(適當時)溶劑或油之濃縮物，且該等濃縮物適於以水稀釋。

即用型製劑中活性化合物之濃度可在相對廣之範圍內變化。一般而言，其為0.0001%至10%，較佳0.01%至1%。

活性化合物亦可成功地用於超低容量方法(ULV)，可能藉由該方法施用包含超過95重量%活性化合物之調配物，或甚至可能施用無添加劑之活性化合物。

(適當時)直至立即使用之前(槽式混合)，可將各種類型之油、濕潤劑、佐劑、除草劑、殺真菌劑、其他殺蟲劑或殺菌劑添加至活性化合物中。該等組合物可與根據本發明之組合物以1:100至100:1，較佳1:10至10:1之重量比混合。

以下為在該情況下尤其適合作為佐劑之物質：有機改質之聚矽氧烷，例如Break Thru S 240®；醇烷氧化物，例如Atplus 245®、Atplus MBA 1303®、Plurafac LF 300®及Lutensol ON 30®；EO-PO嵌段共聚物，例如Pluronic RPE 2035®及Genapol B®；醇乙氧化物，例如Lutensol XP 80®；及二辛基磺基琥珀酸鈉，例如Leophen RA®。

呈作為殺真菌劑之應用形式之3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺的晶型B亦可連同其他活性化合物，例如連同除草劑、殺昆蟲劑、生長調節劑、殺真菌劑或連同肥料一起存在。當將該等化合物或包含其之組合物與一或多種其他活性化合物，尤其殺真菌劑混合時，在許多狀況下可能(例如)擴大活性範圍或防止抗性發展。在許多狀況下，獲得協同效應。

本發明另外提供3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟

[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之晶型B與至少一種其他殺真菌、殺昆蟲、除草及/或生長調節活性化合物之組合。

根據本發明之化合物可與其一起應用之殺真菌劑的以下清單意欲說明可能之組合，但並非對其限制：

嗜毬果傘素(strobilurins)

亞托敏(azoxystrobin)、地莫菌胺(dimoxystrobin)、烯肟菌酯(enestroburin)、氟氧菌胺(fluoxastrobin)、克收欣(kresoxim-methyl)、苯氧菌胺(metominostrobin)、啶氧菌胺(picoxystrobin)、百克敏(pyraclostrobin)、三氟敏(trifloxystrobin)、奧瑞菌胺(orysastrobin)、(2-氯-5-[1-(3-甲基苄氧基亞胺基)乙基]苄基)胺基甲酸甲酯、(2-氯-5-[1-(6-甲基吡啶-2-基甲氧基亞胺基)乙基]苄基)胺基甲酸甲酯及2-(鄰-(2,5-二甲基苯氧基亞甲基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸甲酯；

羧醯胺

- 苯胺類：苯霜靈(benalaxyl)、麥鏽靈(benodanil)、博克利(boscalid)、萎鏽靈(carboxin)、滅鏽胺(mepronil)、甲呋醯胺(fenfuram)、環醯菌胺(fenhexamid)、氟多寧(flutolanil)、福拉比(furametpyr)、滅達樂(metalaxyl)、呋醯胺(ofurace)、毆殺斯(oxadixyl)、氧化萎鏽靈(oxycarboxin)、吡噻菌胺(penthiopyrad)、噻氟菌胺(thifluzamide)、汰敵寧(tiadinil)、N-(4'-溴聯苯-2-基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲醯胺、N-(4'-三氟甲基聯苯-2-

基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲醯胺、N-(4'-氯-3'-氟聯苯-2-基)-4-二氟甲基-2-甲基噻唑-5-甲醯胺、N-(3',4'-二氯-4-氟聯苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-甲醯胺、N-(3',4'-二氯-5-氟聯苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-甲醯胺、N-(2-氰基苯基)-3,4-二氯異噻唑-5-甲醯胺；

- 羧酸醯嗎啉：達滅芬(dimethomorph)、氟嗎啉(flumorph)；
- 苄醯胺類：氟美醯胺(flumetover)、氟吡醯菌胺(fluopicolide)(吡考苯紮(picobenzamid))、氯苯醯胺(zoxamide)；
- 其他羧醯胺類：加普胺(carpropamid)、二氯西莫(diclocymet)、雙炔醯菌胺(mandipropamid)、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-甲烷磺醯基胺基-3-甲基丁醯胺、N-(2-(4-[3-(4-氯苯基)丙-2-炔氧基]-3-甲氧基苯基)乙基)-2-乙烷磺醯基胺基-3-甲基丁醯胺；

唑類

- 三唑類：比多農(bitertanol)、溴克唑(bromuconazole)、環克唑(cyproconazole)、苯醚甲環唑(difenoconazole)、達克利(diniconazole)、抑黴唑(enilconazole)、氟環唑(epoxiconazole)、芬克唑(fenbuconazole)、護矽得(flusilazole)、氟喹唑(fluquinconazole)、粉唑醇(flutriafol)、己唑醇(hexaconazole)、易胺唑(imibenconazole)、依普克唑(ipconazole)、葉菌唑

(metconazole)、邁克尼(myclobutanil)、平克唑(penconazole)、普克利(propiconazole)、丙硫醇克唑(prothioconazole)、矽氟唑(simeconazole)、得克利(tebuconazole)、氟醚唑(tetraconazole)、三泰隆(triadimenol)、三泰芬(triadimefon)、環菌唑(triticonazole)；

- 咪唑類：賽座滅(cyazofamid)、依滅列(imazalil)、稻瘟酯(pefurazoate)、撲克拉(prochloraz)、賽福唑(triflumizole)；
- 苯并咪唑類：免賴得(benomyl)、貝芬替(carbendazim)、麥穗靈(fuberidazole)、噻苯咪唑(thiabendazole)；
- 其他：乙噻博胺(ethaboxam)、依得利(etridiazole)、惡黴靈(hymexazole)；

含氮雜環基化合物

- 吡啶類：扶吉胺(fluazinam)、比芬諾(pyrifenox)、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基異噁唑啶-3-基]-吡啶；
- 嘧啶類：乙嘧酚磺酸酯(bupirimate)、嘧菌環胺(cyprodinil)、嘧菌胨(ferimzone)、芬瑞莫(fenarimol)、嘧菌胺(mepanipyrim)、氟苯嘧啶醇(nuarimol)、嘧黴胺(pyrimethanil)；
- 哌嗪類：賽福寧(triforine)；
- 吡咯類：護汰寧(fludioxonil)、拌種咯(fenpiclonil)；
- 嗎啉類：阿迪嗎啉(aldimorph)、嗎菌靈(dodemorph)、粉鏽啉(fenpropimorph)、三得芬(tridemorph)；

- 二甲醯亞胺：依普同(iprodione)、撲滅寧(procymidone)、免克寧(vinclozolin)；
- 其他：酸化苯并噻二唑-S-甲酯(acibenzolar-S-methyl)、敵菌靈(anilazine)、蓋普丹(captan)、四氯丹(captafol)、邁隆(dazomet)、噠菌清(diclomezine)、禾草靈(fenoxanil)、福爾培(folpet)、芬普比定(fenpropidin)、汎惡同(famoxadone)、芬奈米同(fenamidone)、辛噻酮(octhilinone)、噻菌靈(probenazole)、普奎那茲(proquinazid)、百快隆(pyroquilon)、奎諾克西芬(quinoxyfen)、三賽唑(tricyclazole)、5-氯-7-(4-甲基哌啶-1-基)-6-(2,4,6-三氟苯基)-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶、6-(3,4-二氯苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-(4-第三丁基苯基)-5-甲基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲基-6-辛基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-2,7-二胺、6-乙基-5-辛基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-辛基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-乙基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-辛基-5-丙基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-甲氧基甲基-6-辛基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、6-辛基-5-三氟甲基-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、5-三氟甲基-6-(3,5,5-三甲基己基)-[1,2,4]三唑幷[1,5-a]嘧啶-7-基胺、2-丁氧基-6-碘-3-丙基咣烯-4-

酮、N,N-二甲基-3-(3-溴-6-氟-2-甲基吲哚-1-磺醯基)-[1,2,4]三唑-1-磺醯胺；

胺基甲酸酯及二硫基胺基甲酸酯

- 硫基胺基甲酸酯類：福美鐵(ferbam)、錳粉克(mancozeb)、錳乃浦(maneb)、免得爛(metiram)、威百畝(metam)、甲基鋅乃浦(propineb)、得恩地(thiram)、鋅乃浦(zineb)、益穗(ziram)；
- 胺基甲酸酯類：乙黴威(diethofencarb)、氟苯噻瓦利(flubenthiavalicarb)、纈黴威(iprovalicarb)、霜黴威(propamocarb)、3-(4-氯苯基)-3-(2-異丙氧基羰基胺基-3-甲基丁醯基胺基)-丙酸甲酯、N-(1-(1-(4-氰基苯基)乙烷磺醯基)丁-2-基)-胺基甲酸4-氟苯基酯；

其他殺真菌劑

- 胍類：多寧(dodine)、雙胍辛胺(iminoctadine)、雙胍辛胺(guazatine)；
- 抗生素：春日黴素(kasugamycin)、多氧菌素(polyoxins)、鏈黴素(streptomycin)、維利黴素A(validamycin A)；
- 有機金屬化合物：三苯醋錫鹽(fentin salts)；
- 含硫雜環基化合物：稻瘟靈(isoprothiolane)、腈硫醌(dithianon)；
- 有機磷化合物：護粒松(edifenphos)、福賽得(fosetyl)、乙磷鋁(fosetyl-aluminum)、丙基喜樂松(iprobenfos)、白粉松(pyrazophos)、脫克松(tolclofos-methyl)、亞磷酸及

其鹽；

- 有機氯化合物：甲基多保淨(thiophanate-methyl)、四氯異苯腈(chlorothalonil)、益發靈(dichlofluanid)、益洛寧(tolylfluanid)、磺菌胺(flusulfamide)、酞內酯、六氯苯、賓克隆(pencycuron)、奎脫辛(quintozene)；
- 硝基苯基衍生物：百螨克(binapacryl)、白粉克(dinocap)、大脫螨(dinobuton)；
- 無機活性化合物：波爾多混合液(Bordeaux mixture)、醋酸銅、氫氧化銅、氯氧化銅(copper oxychloride)、鹼式硫酸銅、硫；
- 其他：螺環菌胺(spiroxamine)、噻芬胺(cyflufenamid)、霜脲氰(cymoxanil)、美曲芬諾(metrafenone)。

通常已知上述活性化合物、其製備及其抵抗有害真菌之作用(參考：http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html)；其為市售的。同樣已知根據IUPAC命名之化合物、其製備及其殺真菌作用[參考EP-A 226 917；EP-A 10 28 125；EP-A 10 35 122；EP-A 12 01 648；WO 98/46608；WO 99/24413；WO 03/14103；WO 03/053145；WO 03/066609；WO 04/049804及WO 07/012598]。

【圖式簡單說明】

圖1為結晶型B之X射線粉末繞射圖。

圖2為結晶型B之單晶X射線結構。

圖3為結晶型B之FT紅外光譜。

圖4為結晶型B之差示掃描熱量測定(DSC)熱分析圖。

圖5為結晶型A之X射線粉末繞射圖。

圖6為結晶型A之單晶X射線結構。

圖7為結晶型A之FT紅外光譜。

圖8、圖9及圖10為加熱速率分別為2℃/min、5℃/min及10℃/min時結晶型A之差示掃描熱量測定(DSC)熱分析圖。

圖11及圖12為加熱速率分別為2℃/min及10℃/min時非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之差示掃描熱量測定(DSC)熱分析圖。

圖13為非晶形3-(二氟甲基)-1-甲基-N-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺向其結晶型A及B之轉化之熱台顯微影像(加熱速率5℃/min)。

圖14為結晶型A及B之混合物之X射線粉末繞射圖。

圖15為用結晶型A之調配物測試(調配物I)及用結晶型B之調配物測試(調配物II)的顯微照片。

五、中文發明摘要：

本發明係關於3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之新穎結晶型。本發明亦係關於用於產生該結晶型之方法及用於植物保護之含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之該結晶型的調配物。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a new crystalline form of 3-(Difluormethyl)-1-methyl-*N*-(3',4',5'-trifluor[1,1'-biphenyl]-2-yl)-1*H*-pyrazol-4-carboxamide. The invention also relates to processes for the production of this crystalline form and formulations for plant protection which contain the crystalline form of 3-(Difluormethyl)-1-methyl-*N*-(3',4',5'-trifluor[1,1'-biphenyl]-2-yl)-1*H*-pyrazol-4-carboxamide.

十、申請專利範圍：

1. 一種3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B，在X射線粉末繞射圖中，在25℃及Cu-Kα輻射下，其顯示以下以2θ值表示之反射中之至少3個：6.2±0.2°、9.2±0.2°、13.2±0.2°、14.9±0.2°、17.7±0.2°、18.6±0.2°、23.1±0.2°、27.6°±0.2°、30.5±0.2°。

2. 一種3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之結晶型B，其特徵在於包含據傅立葉轉換紅外光譜學在波長3256 cm^{-1}及1639 cm^{-1}處之特性吸收譜帶。

3. 如請求項1之結晶型B，其中3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之含量為至少94 wt.%。

4. 一種3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺，其由至少90 wt.%之結晶型B組成。

5. 一種產生如請求項1或2之結晶型B之方法，其包含：

   i) 在50℃至130℃下，製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺於有機溶劑中之溶液，該有機溶劑係選自甲醇、乙醇、2-丙醇、環醚、乙酸、非質子性溶劑及芳族溶劑，

   ii) 以20℃/小時與0.1℃/小時之間的速率將該溶液冷卻至

70℃與(-20)℃之間的溫度，及

iii) 自母液分離晶型B。

6. 一種產生如請求項1或2之結晶型B之方法，其包含：

i) 在50℃至130℃下，製備3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺於有機溶劑中之溶液，該有機溶劑係選自甲醇、乙醇、2-丙醇、環醚、乙酸、非質子性溶劑及芳族溶劑，

ii) 經40分鐘至2.5小時之時期添加降溶解度溶劑至該溶液中，

iii) 自母液分離晶型B。

7. 一種產生如請求項1或2之結晶型B之方法，其包含在80℃至154℃下加熱非晶形化合物、其結晶型A、該非晶形形式與晶型A之混合物或晶型B與該非晶形形式或晶型A之混合物。

8. 一種含有3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺之植物保護劑，其由至少90 wt.%之如請求項1之結晶型B及一或多種常用於調配植物保護劑之添加劑組成。

9. 如請求項8之植物保護劑，其係呈水性懸浮液濃縮物形式。

10. 如請求項8之植物保護劑，其係呈非水性懸浮液濃縮物形式。

11. 如請求項8之植物保護劑，其係呈可分散於水中之散劑

或顆粒形式。

12. 一種用於抗擊非所要植物生長之方法，其中在植物、其生境及/或種子上施用由至少90 wt.%之如請求項1或2之結晶型B組成的3-(二氟甲基)-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟[1,1'-二苯基]-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲醯胺。

十一、圖式：

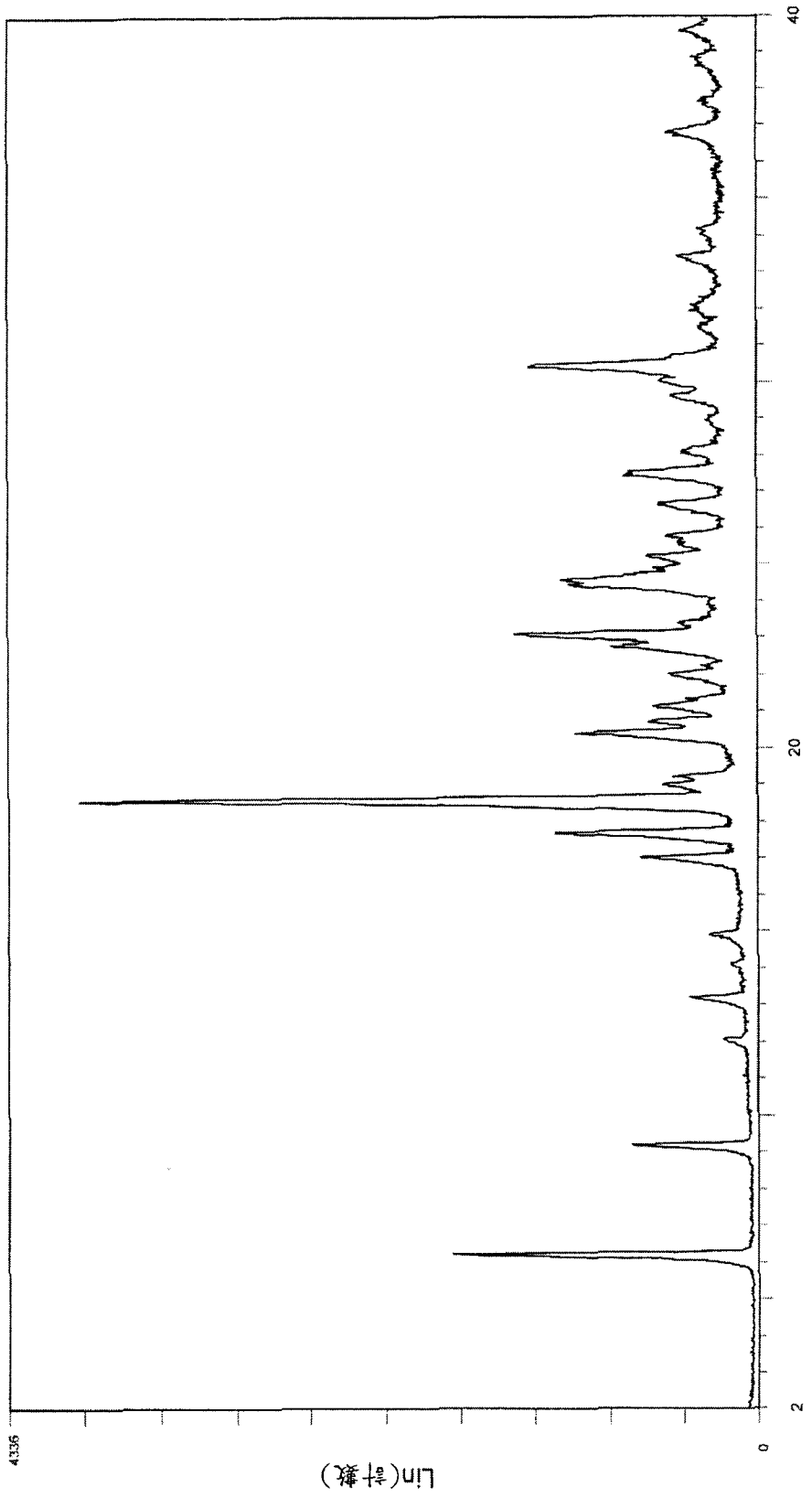


圖 1

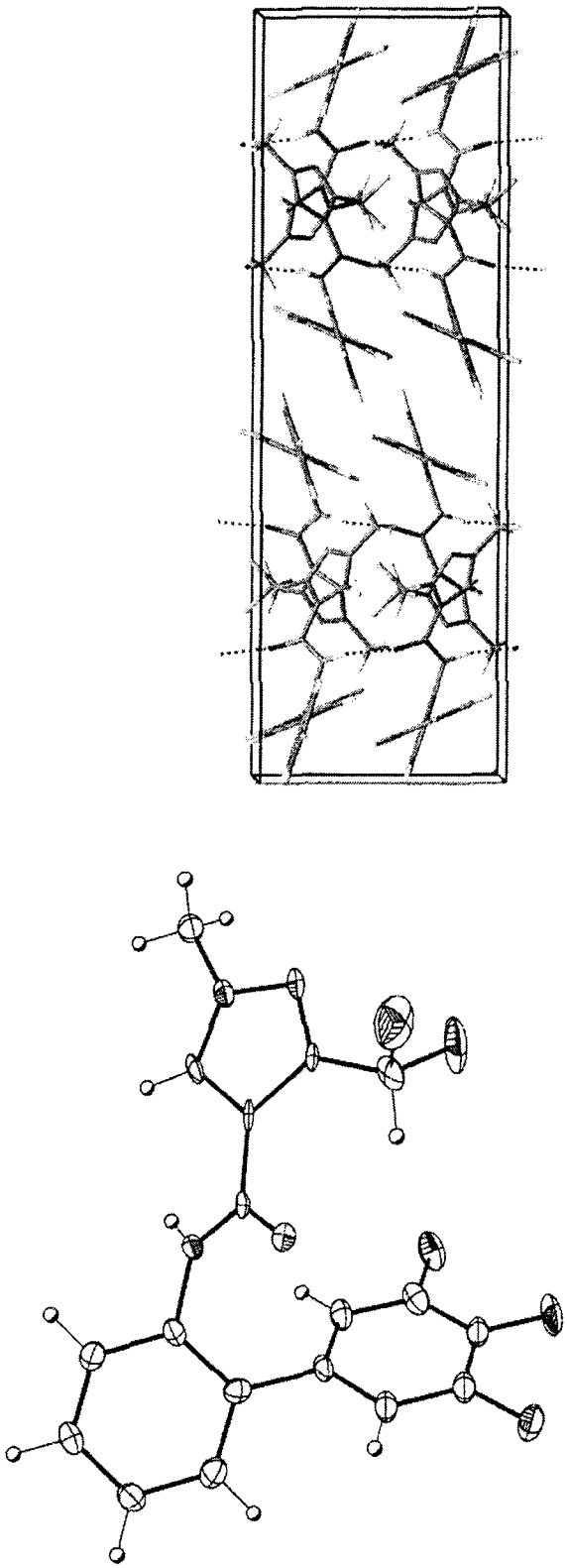


圖2

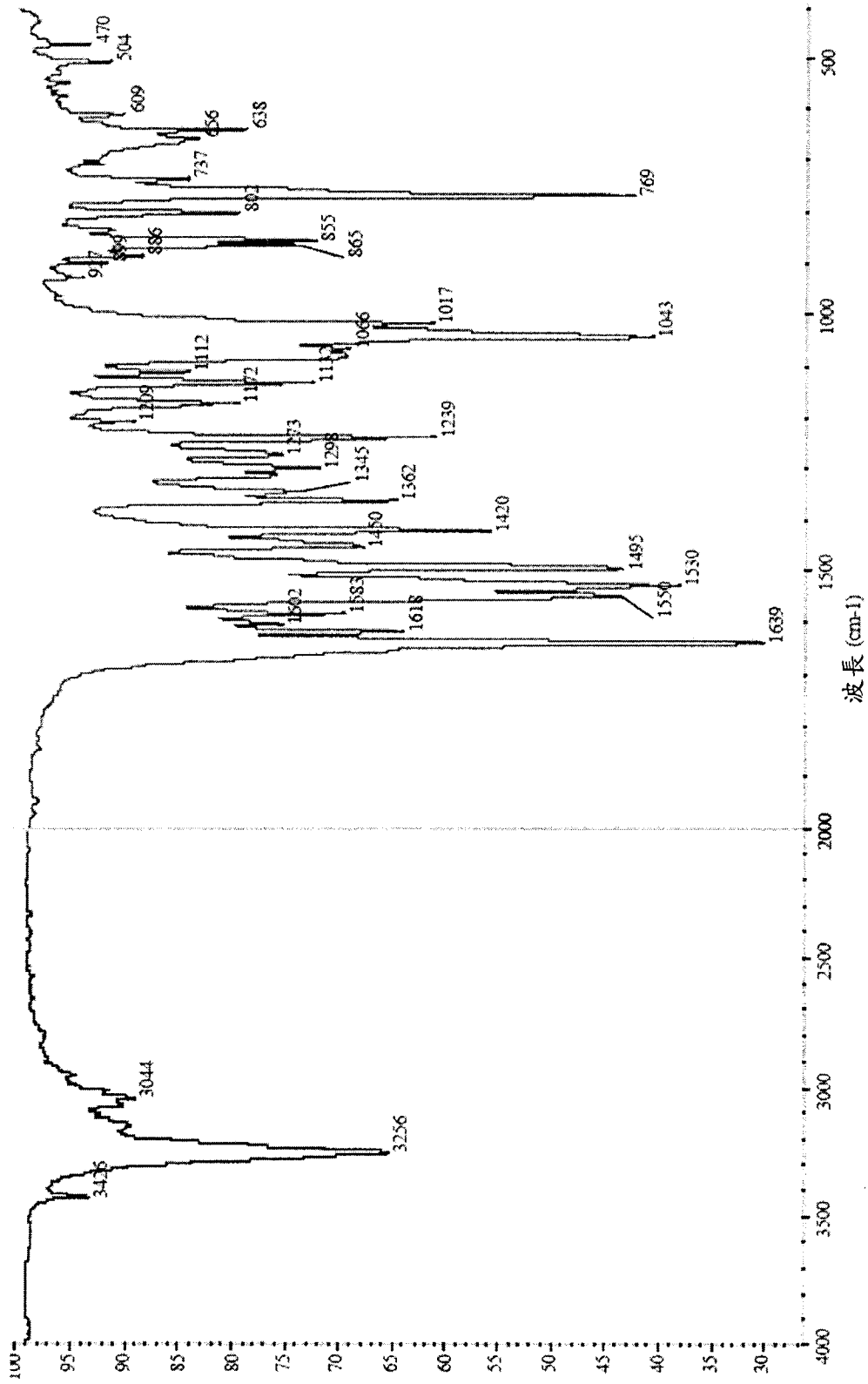

100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波長 (cm-1)
3256
3044
1639
1618
1583
1550
1495
1420
1362
1345
1298
1239
1043
1017
769
737
638
609
504
470

圖3

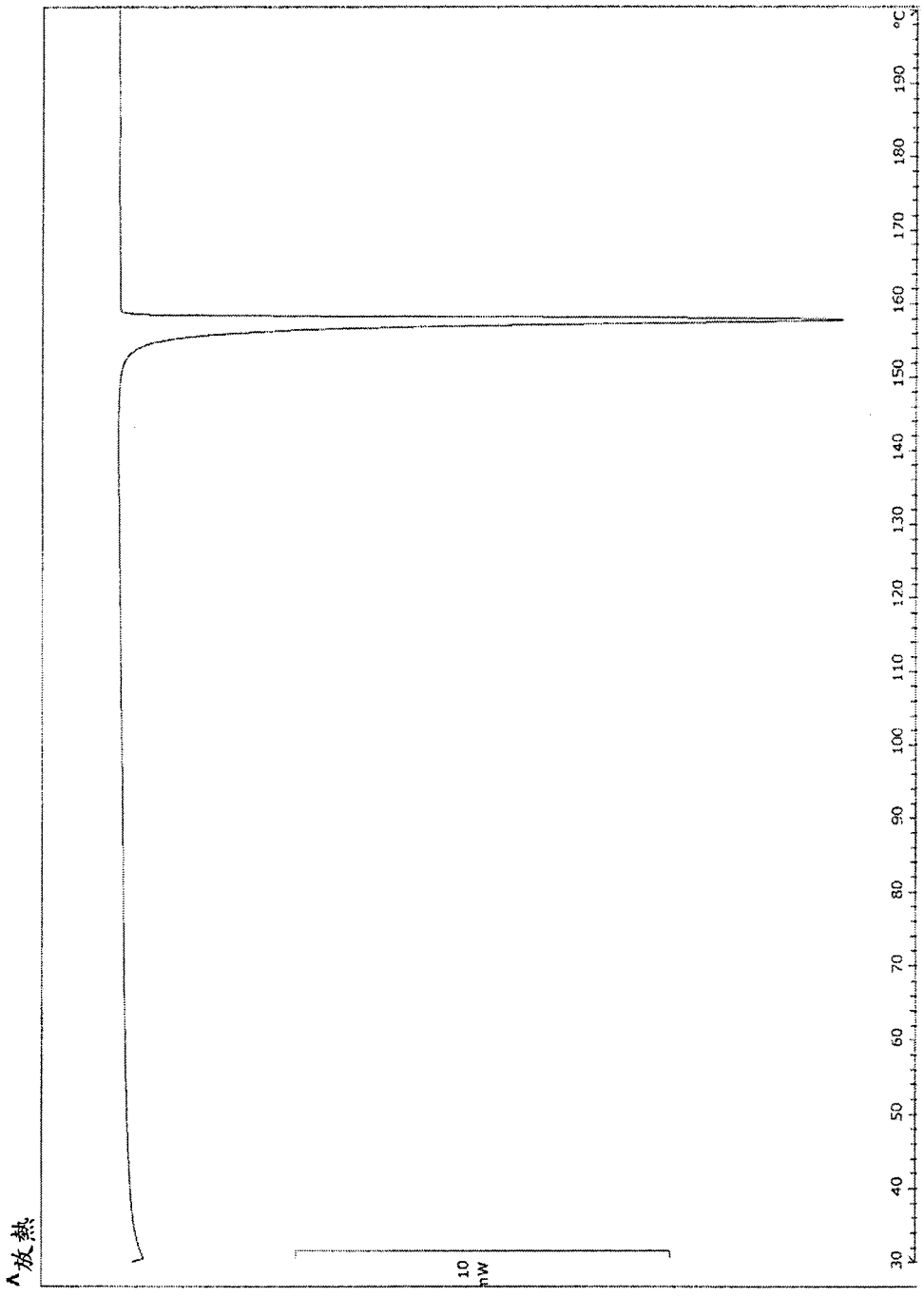

放熱
10
mW
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
°C

圖4

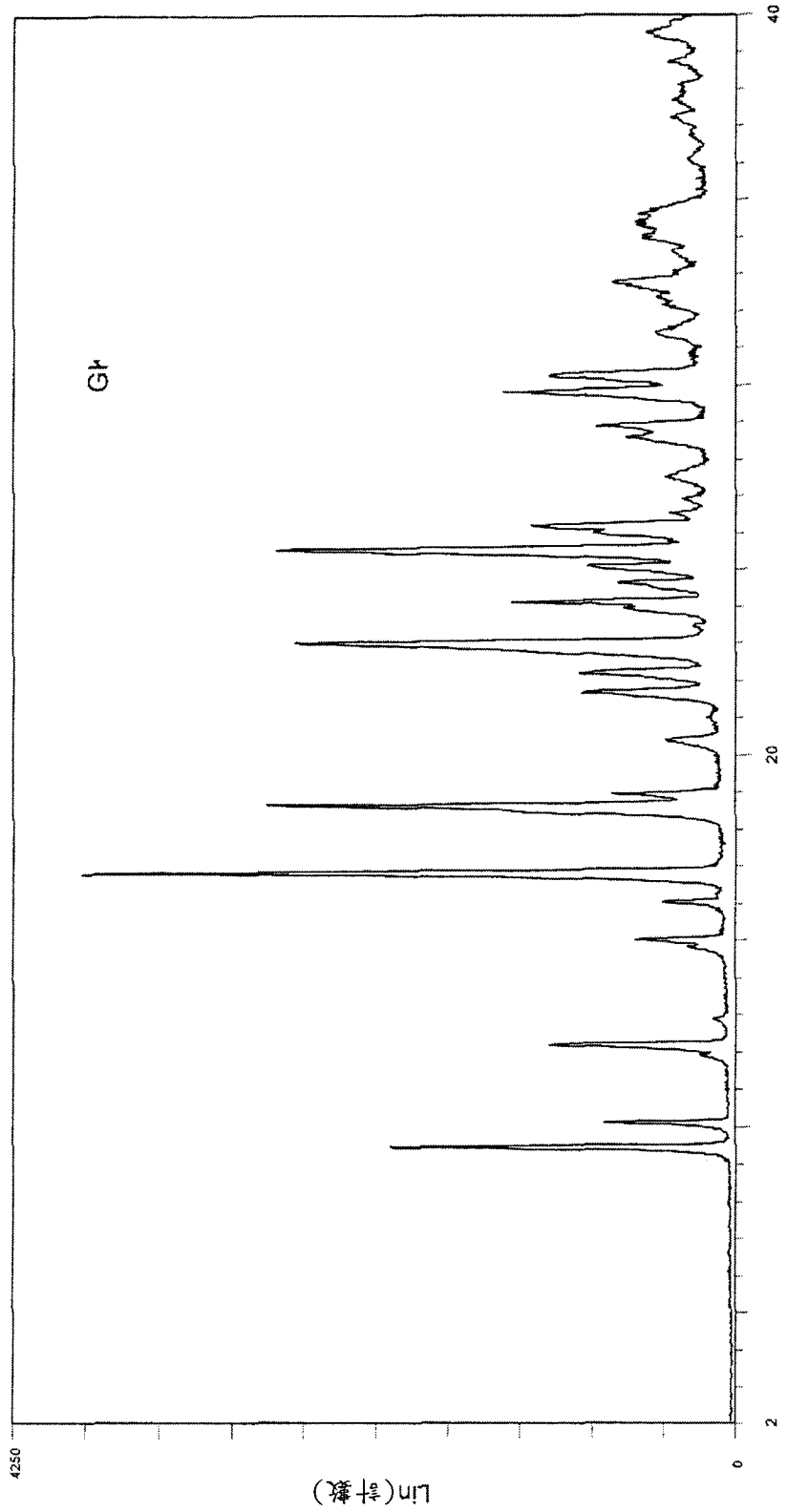


圖5

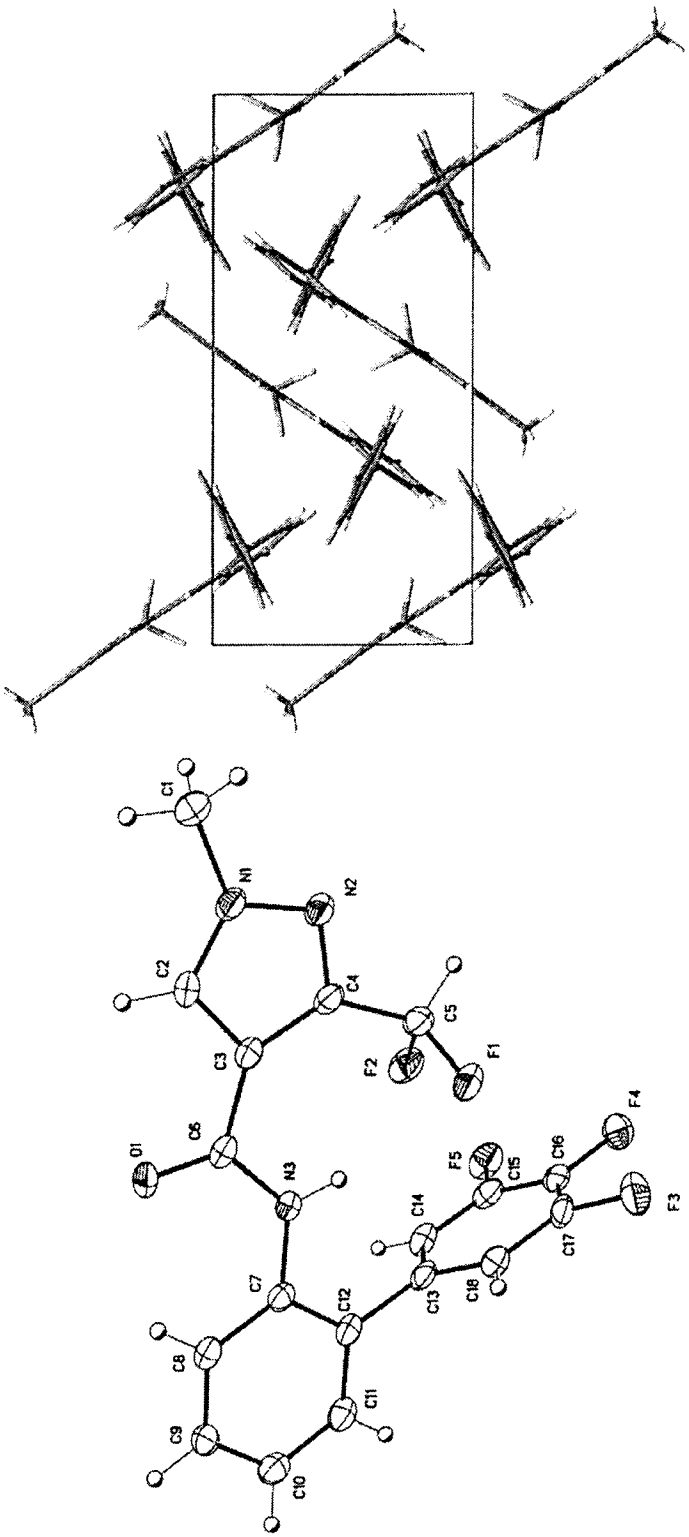

C1
N1
N2
C2
C4
C5
C3
F2
F1
O1
C6
N3
F5
C15
C16
F4
F3
C14
C17
C7
C12
C13
C18
C8
C11
C9
C10

圖6

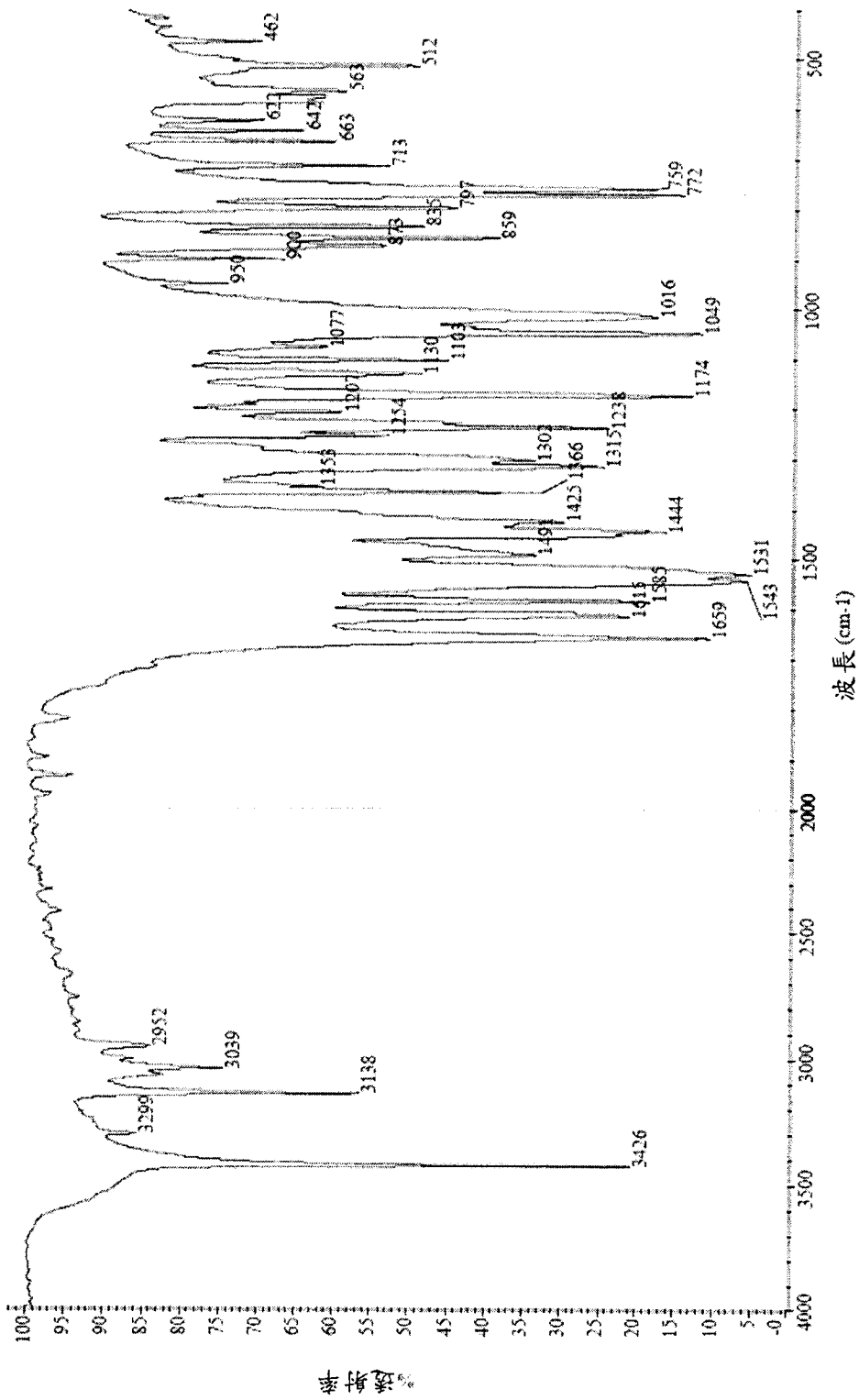

%透射率
波長(cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
3426
3299
3138
3039
2952
1659
1543
1531
1444
1425
1315
1238
1174
1049
1016
1077
1007
859
772
759
713
663
642
617
563
512
462

圖7

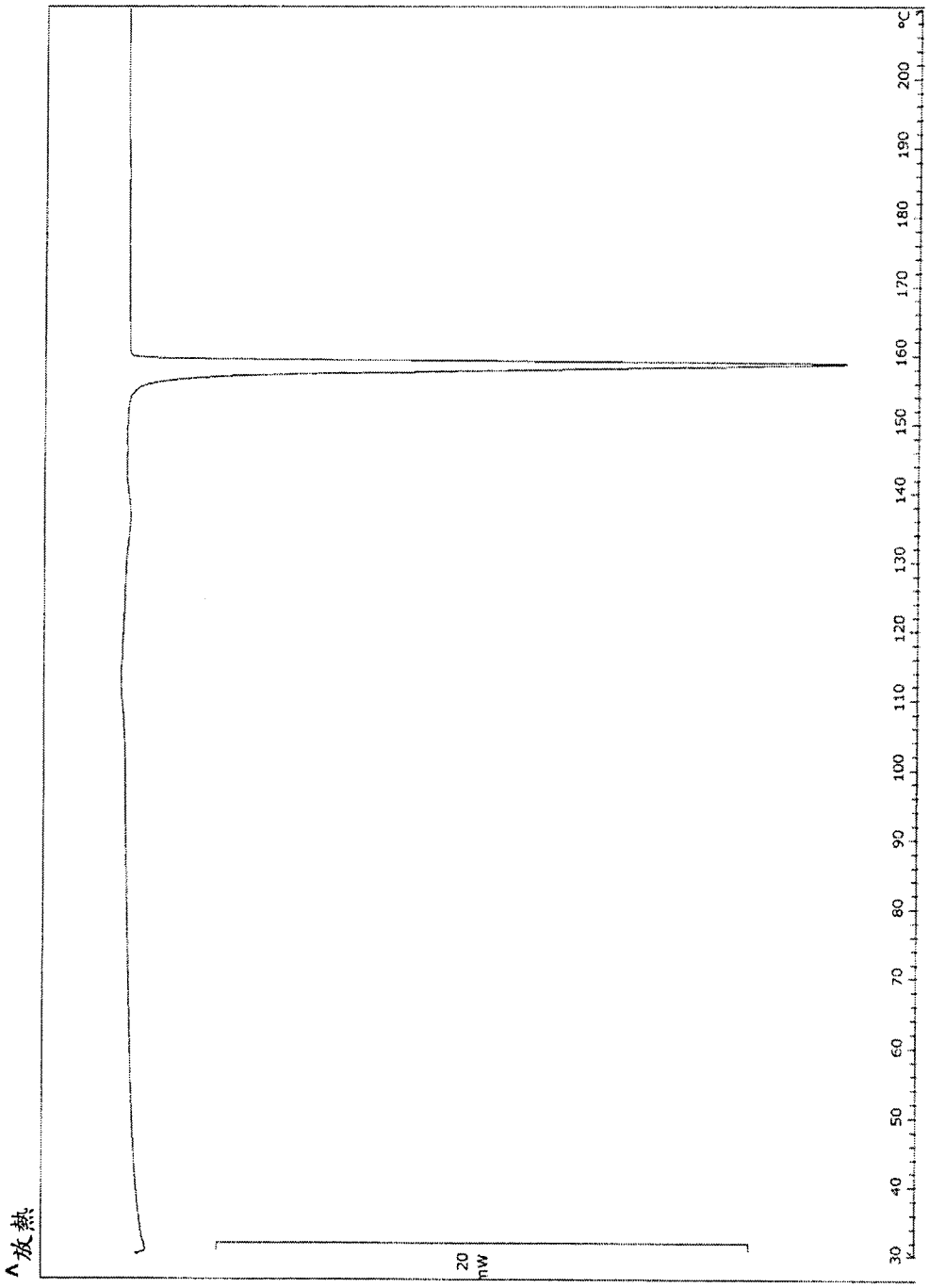

^放熱
20
mW
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
°C

圖8

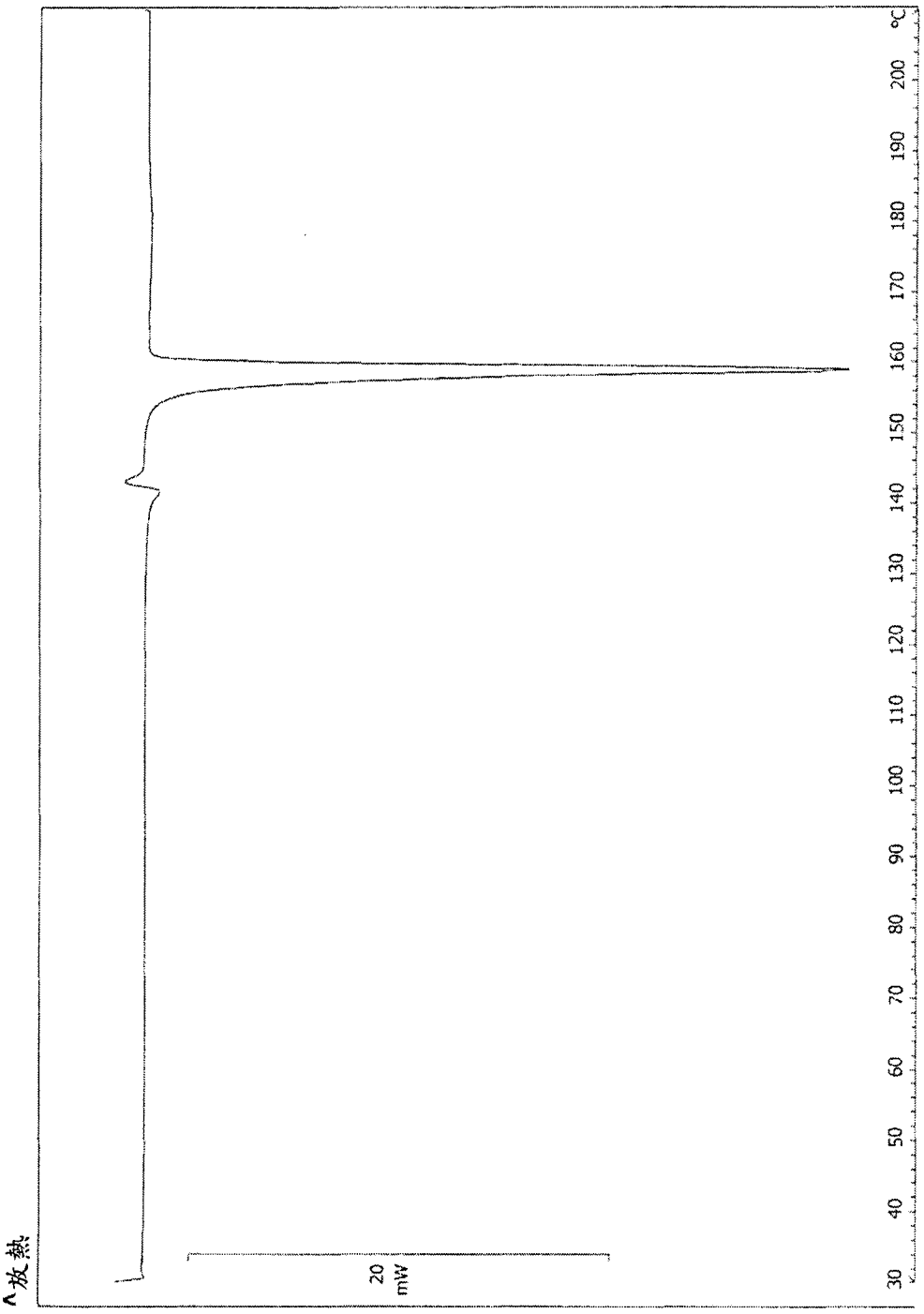

^放熱
20
mW
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
°C

圖9

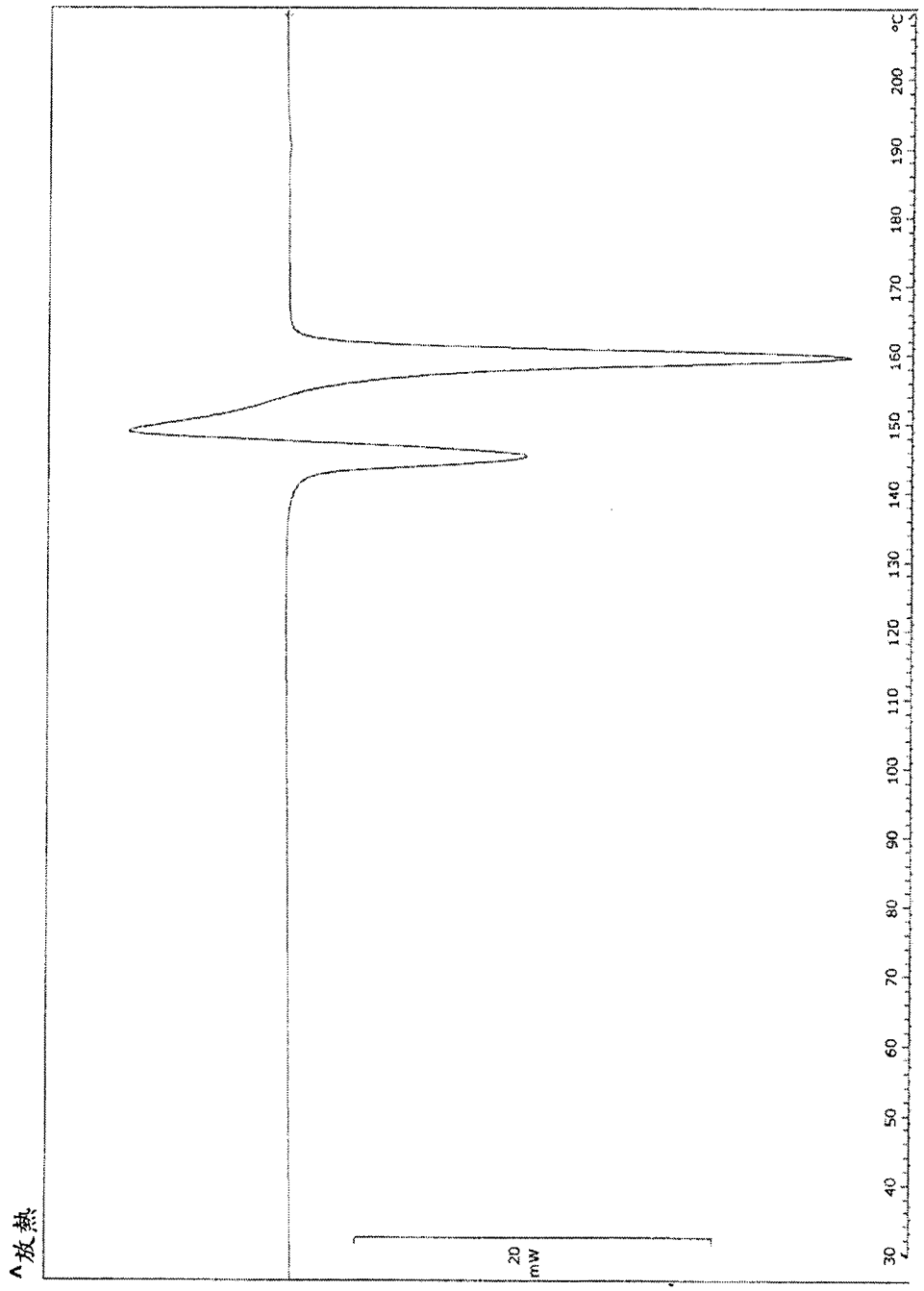

^放熱
20
mW
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
°C

圖10

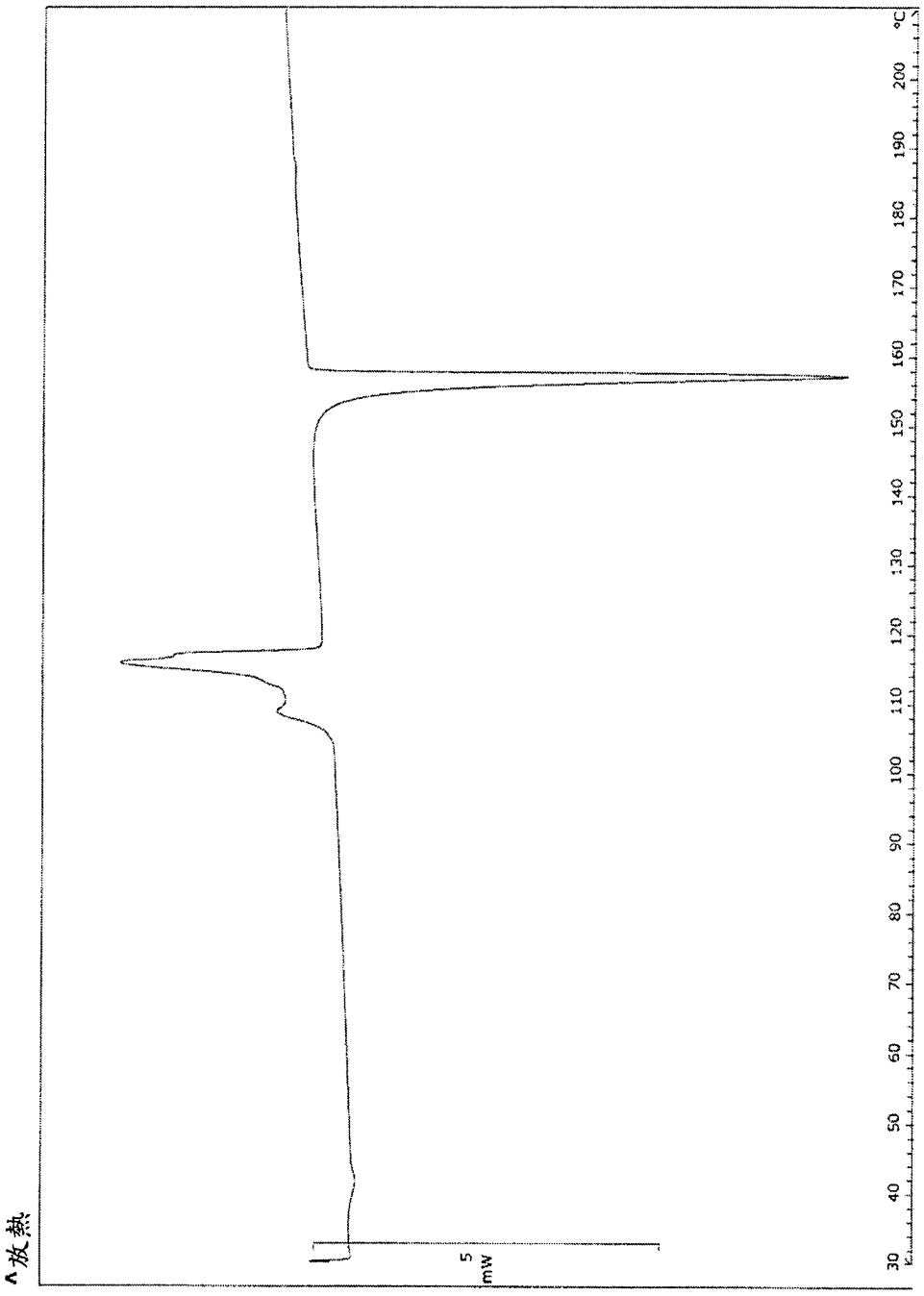

^放熱
5
mW
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
°C

圖11

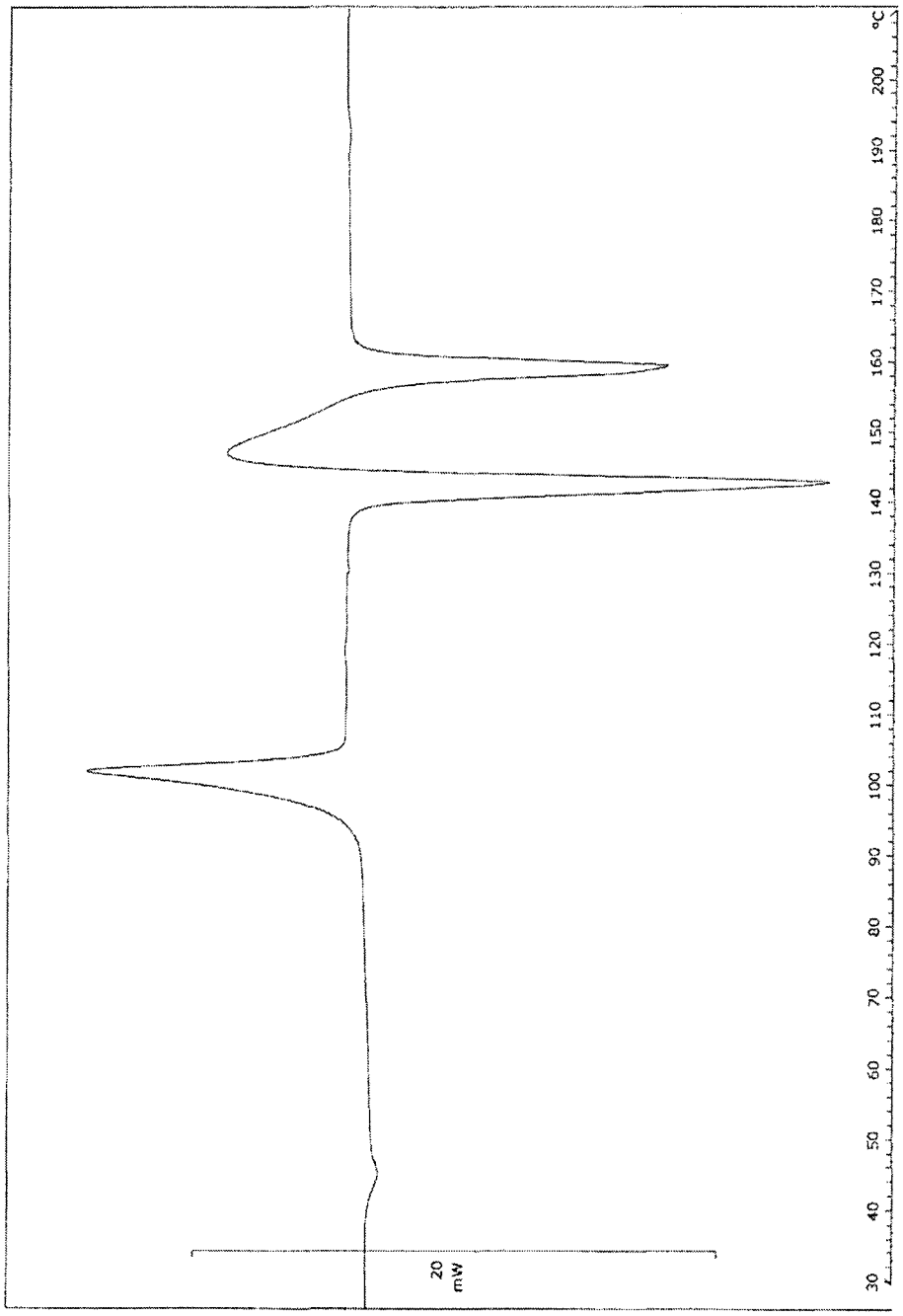

°C
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
mW

圖12

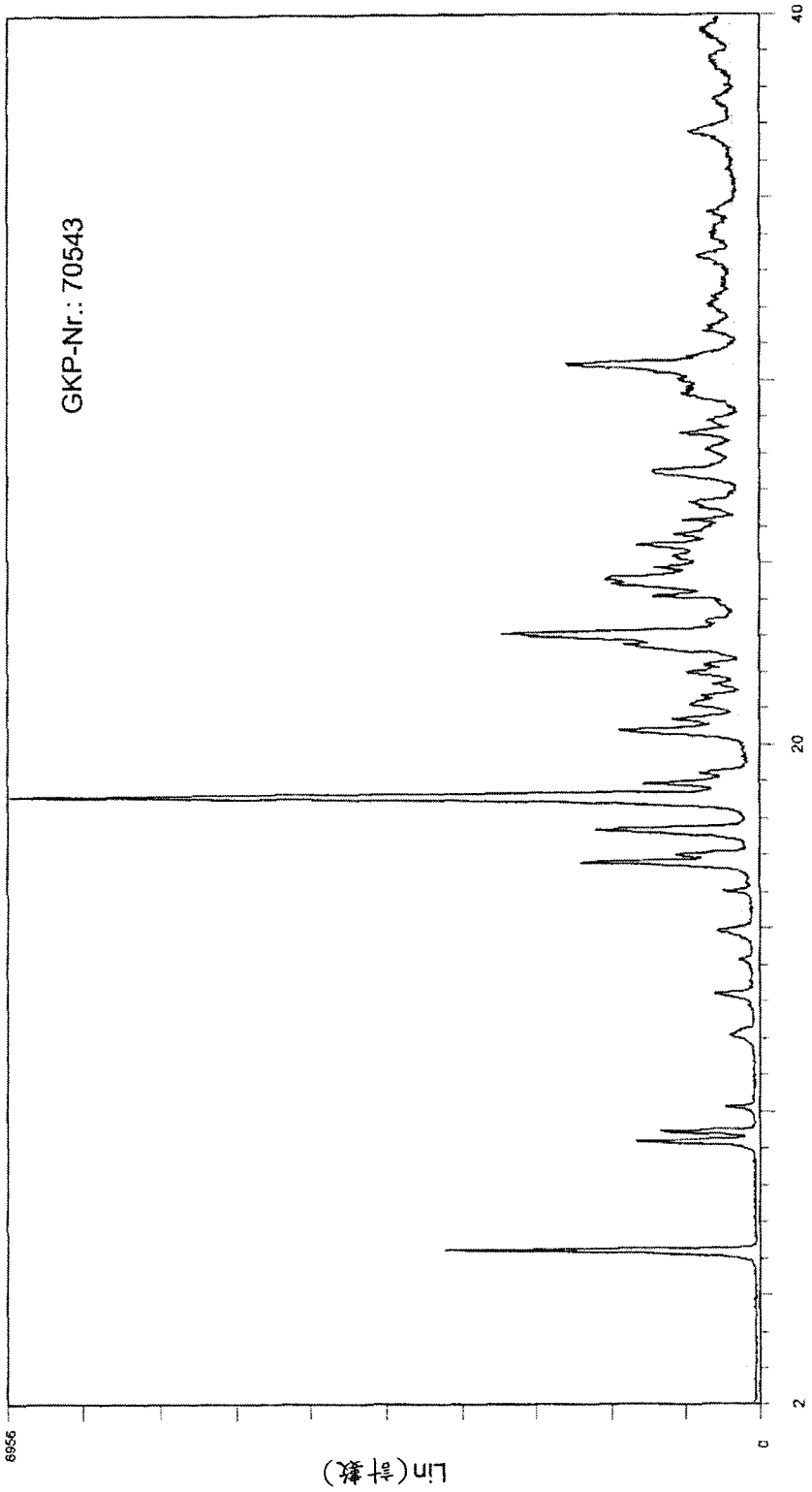


圖14

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（無元件符號說明）

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

