



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718715-7 A2



(22) Data de Depósito: 05/11/2007

(43) Data da Publicação: 26/11/2013

(RPI 2238)

(51) Int.Cl.:

A01N 47/02

A01N 25/00

A01P 7/00

(54) Título: MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV DE FIPRONIL, FIPRONIL SÓLIDO, PROCESSOS PARA PREPARAR AS MODIFICAÇÕES CRISTALINAS IV, V E I, MISTURA PESTICIDA OU PARASITICIDA SINERGÍSTICA, COMPOSIÇÃO PESTICIDA OU PARASITICIDA, USO DA MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV OU DO FIPRONIL SÓLIDO, OU DA MISTURA, OU DA COMPOSIÇÃO, MÉTODOS PARA CONTROLAR PRAGAS, PARA PROTEGER UMA PLANTA DA INFESTAÇÃO E ATAQUE POR PRAGAS, PARA PROTEGER SEMENTE E PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS, SEMENTE, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 10/11/2006 EP 06023435.8

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Claude Taranta, Gautam R. Desiraju, Gerhard Cox, Heidi Emilia Saxell, Peter Erk, Prashant M. Bhatt, Rahul Banerjee, Thomas Kröhl

(74) Procurador(es): CAROLINA NAKATA

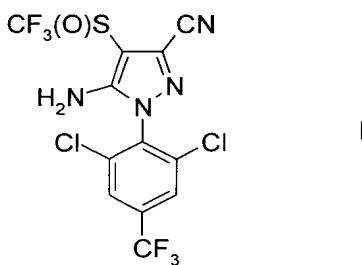
(86) Pedido Internacional: PCT EP2007061898 de 05/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/055884 de 15/05/2008

“MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV DE FIPRONIL, FIPRONIL SÓLIDO, PROCESSOS PARA PREPARAR AS MODIFICAÇÕES CRISTALINAS IV, V E I, MISTURA PESTICIDA OU PARASITICIDA SINERGÍSTICA, COMPOSIÇÃO PESTICIDA OU PARASITICIDA, USO DA
 5 MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV OU DO FIPRONIL SÓLIDO, OU DA MISTURA, OU DA COMPOSIÇÃO, MÉTODOS PARA CONTROLAR PRAGAS, PARA PROTEGER UMA PLANTA DA INFESTAÇÃO E ATAQUE POR PRAGAS, PARA PROTEGER SEMENTE E PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS
 10 CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS, SEMENTE, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS”

A presente invenção diz respeito a uma modificação cristalina inédita de fipronil, a um processo para a preparação do mesmo, às misturas e composições pesticidas e parasiticidas compreendendo a dita modificação cristalina e ao seu uso para combater pragas e parasitas.

Fipronil (fórmula I) é um composto ativo para controlar certos insetos e pragas acarídeas, e parasitas.



Vários processos para a preparação de fipronil foram descritos, no geral e em detalhe. Documentos que dão procedimentos de preparação detalhados são, por exemplo, EP 295 117; EP 460 940; EP 484 165; EP 668 269; EP 967 206; EP 1 331 222; EP 1 374 061; US 5 631 381; CN 1374298; ou J. of Heibei University of Science e Technology, Vol. 25 (2), Sum 69
 25 (2004), Dok. Serial No. 1008-1542 (2004) 02-0018-03.

Caracterização do material de fipronil obtido pelos processos descritos na tecnologia anterior é normalmente feita por análise de RMN-1H e/ ou medição do ponto de fusão. Os pontos de fusão descritos são na faixa de 187°C a 203°C, a maioria na faixa de 195°C a 203°C. No Pesticidal Manual, 13^a edição (2003), British Crop Protection Council, p.433, fipronil é descrito como um sólido branco com um ponto de fusão de 200 a 201°C, com fipronil técnico tendo um ponto de fusão de 195,5°C a 203°C. Observações de diferentes formas cristalinas de fipronil não foram descritas, deixando sozinha qualquer caracterização de uma certa modificação cristalina ou um procedimento de preparação para obter uma certa modificação cristalina.

Para a preparação e formulação em grande escala de um composto de mercado, tal como fipronil, é de crucial importância conhecer se diferentes modificações cristalinas (também frequentemente referidos como polimorfos ou nos casos de inclusão de solvente na treliça do cristal, pseudopolimorfos) de um composto existem, como elas podem ser obtidas, e quais são as propriedades características. Modificações cristalinas de um composto podem ter propriedades muito diferentes, por exemplo, com relação à solubilidade, taxa de dissolução, estabilidade de suspensão, estabilidade durante a moagem, pressão de vapor, propriedades óticas e mecânicas, higroscopicidade, tamanho do cristal, propriedades de filtração, dissecação, densidade, ponto de fusão, estabilidade de degradação, estabilidade contra transformação de fases em outras modificações cristalinas, cor, e ainda reatividade química.

Por exemplo, diferentes modificações cristalinas frequentemente se manifestam em diferentes formas dos cristais, tais como agulhas ou placas. Isto é relevante para, por exemplo, uma etapa de filtração no procedimento de preparação. Em tais misturas de diferentes modificações cristalinas placas tipicamente coagularão os poros de um filtro levando a perda de tempo e produto e trabalho de limpeza tedioso e caro. Também, uma

modificação cristalina estando presente como placas e uma modificação cristalina estando presente como agulhas podem ter densidades aparentes significativamente diferentes que têm implicações para armazenamento e empacotamento. Um outro aspecto relevante, especialmente na produção de pesticidas, é quer a modificação cristalina esteja presente como um pó fino que pode produzir pós nocivos, quer como cristais maiores sem pó. Diferentes modificações de fipronil têm diferentes densidades aparentes e misturas de razões imprevisíveis destes criam os problemas mencionados anteriormente no armazenamento e embalagem.

Contra este fundamento, foi um objetivo da presente invenção encontrar e caracterizar uma modificação cristalina inédita de fipronil.

Um objetivo adicional foi encontrar procedimentos de preparação para a modificação cristalina inédita que reprodutivelmente dá a modificação cristalina.

Um outro objetivo da invenção foi encontrar procedimentos de preparação que dão a modificação cristalina inédita IV em um alto rendimento.

Ainda um outro objetivo da invenção foi encontrar procedimentos de preparação que dão a modificação cristalina inédita essencialmente excluindo outras formas de modificação cristalina (isto é, em mais de 80% em peso). Isto garante reprodutibilidade e estabilidade em todos os aspectos da produção, transporte, armazenamento e uso da forma de estado sólido correspondente.

Um objetivo adicional da invenção é usar modificação IV para seletivamente preparar a modificação cristalina V ou I puramente a partir da modificação IV. Modificações V e I são descritas nos pedidos de patente co-pendentes.

Desta maneira, uma modificação cristalina inédita de fipronil, um processo para sua preparação, misturas e composições pesticidas e

parasitocidas compreendendo-as e seu uso para combater pragas e parasitas foi encontrada. A modificação cristalina inédita de fipronil é definida como “modificação cristalina inédita IV”, “modificação cristalina IV” ou “modificação IV” em todo este pedido de patente.

5 A modificação cristalina inédita IV mostra uma taxa de solubilidade e dissolução acentuadamente alta na maioria dos solventes, que fornece uma excelente biodisponibilidade de fipronil. No processo de produção e formulação, a “modificação IV” é menos pó que, por exemplo, modificação V, e mostra uma menor tendência a carga eletrostática.

10 Também, acima de tudo surpreendentemente, 3 outras modificações cristalinas de fipronil foram encontradas, que são submetidas a pedidos de patente co-pendentes. Especialmente surpreendente foi que a modificação cristalina IV presente de fipronil não se funde, ao contrário se submete a uma transformação de fase durante aquecimento em duas formas I
15 e V mais estáveis e/ou uma mistura delas e, assim, em uma medição de ponto de fusão típica darão os pontos de fusão destas formas I e V ou misturas delas. Modificação cristalina I tem um ponto de fusão muito similar à segunda modificação cristalina V (da forma descrita nos pedidos de patente co-pendentes), ambos os pontos de fusão caindo na faixa dos dados de pontos de
20 fusão na tecnologia anterior (isto é, 195 a 203°C). Além disso, uma modificação cristalina II adicional de fipronil, da forma descrita em um pedido de patente co-pendente, também se submete a uma transformação de fase quando aquecida. As formas sólidas de fipronil assim são parte de um cenário de cristalização muito complexo. Pode-se concluir que os dados de
25 pontos de fusão na literatura de nenhuma maneira indicam que modificação cristalina ou misturas de modificação cristalina foram analisadas.

Em T 605/02, o Technical Board of Appeal of the European Patent Authority registra que, na ausência de um respectivo procedimento de preparação descrito, mesmo o padrão XRD de uma certa modificação

cristalina não constitui a tecnologia anterior para falta de capacidade. Assim, dados de pontos de fusão em documentos publicados antes do depósito deste pedido de patente não podem ser relacionados à tecnologia anterior para a presente invenção, uma vez que eles não possibilitam que o versado prepare a

5 modificação cristalina inédita de fipronil.

A modificação cristalina inédita IV e fipronil está presente em um sistema triclinico tendo o grupo de espaço centrossimétrico P-1 (também aqui referido como “modificação cristalina IV”, ou “modificação IV”, ou “modificação cristalina”). Modificação cristalina IV de fipronil em um

10 diagrama de difração de raios-X registrado usando radiação Cu-K α (1,54178 Å) a 25°C mostra pelo menos 4, em particular pelo menos 6, especialmente 7 e preferivelmente das seguintes reflexões citadas a seguir como espaçamentos interplanares d ou como valores 2 θ :

	(1) d = 11,28 $\pm$ 0,2 Å	2 θ = 7,8 $\pm$ 0,2°
15	(2) d = 9,04 $\pm$ 0,1 Å	2 θ = 9,8 $\pm$ 0,2°
	(3) d = 7,61 $\pm$ 0,07 Å	2 θ = 11,6 $\pm$ 0,2°
	(4) d = 6,46 $\pm$ 0,05 Å	2 θ = 13,7 $\pm$ 0,2°
	(5) d = 5,28 $\pm$ 0,05 Å	2 θ = 16,8 $\pm$ 0,2°
	(6) d = 4,59 $\pm$ 0,05 Å	2 θ = 19,3 $\pm$ 0,2°
20	(7) d = 3,59 $\pm$ 0,03 Å	2 θ = 24,8 $\pm$ 0,2°
	(8) d = 3,04 $\pm$ 0,03 Å	2 θ = 29,4 $\pm$ 0,2°.

Em uma modalidade particularmente preferida, a modificação cristalina IV apresenta um padrão de difração de raios-X substancialmente o mesmo que o padrão apresentado na figura 1.

25 Estudos de cristais únicos da modificação cristalina IV mostraram que a estrutura de cristal básica é triclinica e tem o grupo de espaço P-1. Os dados característicos da estrutura cristalina da modificação cristalina IV são mostrados na tabela 1:

Tabela 1: Dados cristalográficos data da modificação cristalina IV

Parâmetro	Modificação IV
Classe	Triclínica
Grupo de espaço	P-1
a	8,646(1) Å
b	13,093(1) Å
c	16,686(2) Å
α	99,202(1) °
β	103,225(1)°
γ	99,569(1)°
Volume	1774,3(2) Å ³
Z	2
Temperatura	-173,2°C
Densidade (calculada)	1,64 g/cm ³
R1, ω R2	0,123, 0,32

a,b,c = comprimento das bordas da célula de unidade

α, β, γ = Ângulos da célula de unidade

Z = Número de moléculas na célula de unidade

5 Os dados da estrutura cristalina única combinados com uma
 medição de análise termogravimétrica (TGA) revela que modificação
 cristalina IV de fipronil é um solvato e contém moléculas de acetona co-
 cristalizadas (figura 2.). Em virtude da desordem da acetona, a razão exata de
 fipronil para acetona não pode ser determinada. A razão, entretanto, cai entre
 10 2:1 e 4:1 de fipronil para acetona. As moléculas de acetona são removidas em
 uma medição de TGA depois de 120°C. Durante este processo de secagem,
 modificação IV se submete a uma transformação de fase endotérmica. Esta
 endoterma acontece em uma medição DSC em torno de 120°C a 150°C, com
 um início a 120°C a 125°C e finalização a 138°C a 143°C e um máximo a
 15 128°C. O termograma de calorimetria de varredura diferencial (DSC) da
 modificação cristalina IV de fipronil adicionalmente contém duas endotermas
 com máxima a 196°C e 203°C, representando os pontos de fusão das
 modificações cristalinas I (mp. 196°C) e V (mp. 203°C) de fipronil. Ele é
 mostrado na figura 3.

20 Mantendo-se em mente que o solvente de acetona co-
 cristalizado é volátil em condições ambientes, a modificação cristalina IV
 mostra estabilidade acentuada. A invenção diz respeito ao uso da forma IV

como material de partida para preparar modificação I e V separadamente como materiais puros polimorfos. Isto pode ser alcançado temperando modificação IV em certas temperaturas.

5 Em uma outra modalidade, a presente invenção diz respeito à modificação cristalina IV tendo um teor de fipronil de pelo menos 92% em peso, particularmente pelo menos 96% em peso e especialmente pelo menos 98% em peso.

10 Esta invenção também diz respeito a fipronil sólido (composições de) compreendendo a modificação cristalina IV da forma definida anteriormente e uma forma de fipronil sendo diferente da dita modificação cristalina IV (também aqui referido como “forma de fipronil”), por exemplo, fipronil amorfo ou fipronil de uma modificação cristalina diferente da modificação cristalina IV. Preferivelmente, o fipronil sólido (composições de) compreende a modificação cristalina IV em pelo menos 15 85% em peso, preferivelmente em pelo menos 90% em peso, acima de tudo preferivelmente em pelo menos 95% em peso.

A modificação cristalina IV pode ser preparada usando um processo que compreende as seguintes etapas:

20 etapa i) preparar uma solução de uma forma sólida de fipronil sendo diferente da modificação cristalina IV in acetona;

etapa ii) efetuar cristalização de fipronil; e

etapa iii) isolar o precipitado resultante.

Uma descrição detalhada destas etapas é como a seguir:

Etapa i)

25 Formas de fipronil adequadas diferentes da modificação cristalina IV usadas na etapa i) são, por exemplo, selecionadas de fipronil amorfo ou fipronil cristalino, tais como outras formas triclinicas ou monoclinicas, por exemplo, fipronil monoclinico do grupo de espaço C2/c, e também misturas de modificações cristalinas de fipronil.

A forma de fipronil usada como material de partida na etapa i) preferivelmente tem uma pureza de pelo menos 85% em peso, em particular pelo menos 90% em peso e especialmente pelo menos 95% em peso. "Pureza" significa a ausência de compostos químicos a não ser fipronil.

5 Na etapa i), a forma de fipronil diferente da modificação cristalina IV normalmente será incorporada em acetona como um sólido com mistura a uma concentração e temperatura onde acetona é capaz de completamente dissolver a forma de fipronil.

10 A quantidade de forma de fipronil dissolvida na acetona depende, certamente, da temperatura de dissolução. Versados na tecnologia serão capazes de determinar condições adequadas por experimentos padrão.

Etapa ii)

15 Na etapa ii) do processo desta invenção, fipronil é então cristalizado. Cristalização pode ser efetuada de uma maneira rotineira, por exemplo, resfriando a solução obtida na etapa i), adicionando um solvente que reduz a solubilidade, ou concentrando a solução, ou por uma combinação das medições mencionadas anteriormente.

Em uma modalidade preferida, etapa ii) é realizada na presença de cristais de semente da modificação cristalina IV.

20 Para obter uma conversão na modificação cristalina IV que é o mais completa possível, a cristalização é realizada por um período (duração da cristalização) de pelo menos 1 h, em particular pelo menos 3 horas. Duração da cristalização é entendida por um versado na tecnologia significando o período de tempo entre o começo da medição que inicia
25 cristalização e o isolamento de fipronil separando o material cristalino do licor mãe.

No geral, a cristalização prossegue naturalmente a um ponto onde pelo menos 60%, preferivelmente pelo menos 70%, em particular pelo menos 90% em peso, por exemplo, de 80 a 90% em peso, of fipronil

empregado cristalizou.

Concentração da solução é afetada removendo gradualmente a acetona, tal como por evaporação in vacuo, tanto a cerca de 5°C a 15°C quanto a cerca de 20°C a 25°C ou em temperatura elevada, e/ou na presença de um fluxo de um gás inerte, tais como nitrogênio e argônio. O valor de “temperatura elevada” preferivelmente não excede 50°C. Evaporação é preferivelmente feita a temperatura ambiente (20 a 25°C) ou a uma temperatura elevada em torno de 40°C a 50°C, tanto em ar quanto em um fluxo de nitrogênio.

No geral, o rendimento da cristalização pode ser adicionalmente melhorado resfriando para temperaturas menores que 20°C, preferivelmente a uma temperatura de 0 a 10°C.

Etapa iii)

Na etapa iii) do processo desta invenção, a modificação cristalina IV é isolada usando técnicas rotineiras para separar componentes sólidos de líquidos, por exemplo, por filtração, centrifugação ou decantação. No geral, o precipitado isolado será lavado, por exemplo, a acetona. A lavagem pode ser realizada em uma ou mais etapas. A lavagem é tipicamente realizada em temperaturas menores que 30°C e em particular menores que 25°C para manter a perda do produto de valor a mais baixa possível. O fipronil cristalino resultante de modificação IV então pode ser seco e submetido a processamento adicional.

O processo de preparação que consiste das etapas i) to etapa iii) pode ser repetido de maneira a obter maiores purezas de fipronil.

A invenção, além disso, fornece um processo para preparação de modificação cristalina I tendo um ponto de fusão a 196 a 197°C temperando a modificação cristalina IV, de acordo com as reivindicações 1 a 4 a 90 a 100°C, preferivelmente a até 100°C, em particular a até 95°C. A conversão é normalmente completa em 12 a 48 horas.

A invenção fornece, além disso, um processo para preparação de modificação cristalina V tendo um ponto de fusão a 202 a 203°C temperando a modificação cristalina IV a pelo menos 100°C, preferivelmente a pelo menos 110°C, em particular a pelo menos 130°C. A conversão é
 5 normalmente completa em 12 a 48 horas.

A modificação cristalina IV é especialmente adequada para eficientemente combater as seguintes pragas:

milípedes (Diplópoda), tais como *Blaniulus* ou *Narceus* spp;

insetos (Insecta), tais como:

10 formigas, abelhas, vespas, insetos (Himenóptera), por exemplo, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pheidole megacephala*, espécies
 15 *Pogonomyrmex* tal como *Pogonomyrmex barbatus* e *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, e *Linepithema humile*,

20 besouros (Coleóptera), tais como *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* e outras espécies *Agriotes*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, espécies *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punciventris*, *Bruchus rufimanus*,
 25 *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* e outras espécies *Conoderus*, *Conorhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adpersus*, *Diabrotica (longicornis) barberi*, *Diabrotica semi-punctata*,

Diabrotica speciosa, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera* e outras espécies *Diabrotica*, espécies *Eleodes*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus* e outras espécies *Limonius*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*, *Melanotus communis* e outras espécies *Melanotus*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga cuyabana* e outras espécies *Phyllophaga*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, e outras espécies *Phyllotreta*, *Popillia japonica*, *Promecops carinicollis*, *Premnotrypes vorax*, espécies *Psylliodes*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, e *Tanymechus palliatus* e outras espécies *Tanymechus*,

Centípodas (Quilópoda), por exemplo, *Scutigera coleoptrata*,
 Baratas (Blattaria - Blattodea), por exemplo, *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, e
Blatta orientalis,

Grilos, gafanhotos, cigarras (Ortóptera), por exemplo, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Cigarraa migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, e *Cigarraana pardalina*,

pulgas (Sifonáptera), por exemplo, *Ctenocephalides felis*,

Ctenocephalides canis, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, e *Nosopsyllus fasciatus*,

Moscas, mosquitos (Díptera), por exemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Agromyza oryzae*, *Anastrepha ludens*,
 5 *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*,
 10 *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Geomyza tripunctata*,
 15 *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia spp.*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*,
 20 *Oestrus ovis*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phlebotomus argentipes*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Progonia leyoscianii*, *Psila rosae*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga sp.*,
 25 *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, *Tabanus similis*, *Tetanops myopaeformis*, *Tipula olerace*, e *Tipula paludosa*,

Heterópteros (Heteróptera), tais como *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cicadellidae*, tais como *Empoasca fabae*,

Chrysomelidae, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*,
Dysdercus intermedius, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*,
Leptoglossus phyllopus, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, espécies
Nephotettix, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea*
5 *insularis* e *Thyanta perditor*,

Afídeos e outros homópteros (Homóptera), por exemplo,
Acyrtosiphon onobrychis, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*,
Aphis forbesi, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*,
Aphis schneideri, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*,
10 *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*,
Brachycaudus persicae, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*,
Capitophorus horni, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*,
Cryptomyzus ribis, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis*
radicola, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis*
15 *pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*,
Macrosiphum avenae, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*,
Megoura viciae, *Melanaphis pyrarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes*
(Myzus) persicae, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*,
Nasonovia ribis-nigri, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus*
20 *populivinae*, e outras espécies de *Pemphigus*, *Perkinsiella saccharicida*,
Phorodon humuli, *Psyllidae*, tais como *Psylla mali*, *Psylla piri* e outras
espécies *Psylla*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*,
Rhopalosiphum padi, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis*
mali, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*,
25 *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, e *Viteus vitifolii*,

Lepidópteros (Lepidóptera), por exemplo, *Agrotis ypsilon*,
Agrotis segetum e outras espécies de *Agrotis*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia*
gemmatalis, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gama*, *Bupalus piniarius*,
Cacoecia murinana, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo*

suppresalis e outras espécies de *Chilo*, *Choristoneura fumiferana*,
Choristoneura occidentalis, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*,
Cydia pomonella, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea*
grandiosella, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia*
5 *ambiguella*, espécies *Euxoa*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria*
mellonella, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*,
Heliothis virescens, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*,
Hyphantria cunea, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*,
Lambdina fiscellaria, *Laphygma exigua*, *Lerodea eufala*, *Leucoptera*
10 *coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*,
Loxostege sticticalis, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia*
clerkella, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Momphidae*, *Orgyia*
pseudotsugata, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora*
gossypiella, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*,
15 *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*,
Pseudoplusia includens, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula*
absoluta, *Sesamia nonagrioides* e outras espécies de *Sesamia*, *Sitotroga*
cerealella, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera*
littoralis, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*,
20 *Trichoplusia ni* e *Zeiraphera canadensis*,

piolhos (Ftiráptera), por exemplo, *Pediculus humanus capitis*,
Pediculus humanus corporis, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurytenuis*,
Haematopinus suis, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*,
Menacanthus stramineus e *Solenopotes capillatus*,

25 ortopterans (Ortóptera), tais como *Acrididae*, *Acheta*
domestica, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Cigarraa*
migratoria, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus*
mexicanus, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris*
septemfasciata, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus*

maroccanus e *Tachycines asynamorus*,

traça de livro, firebrat (Tisanura), por exemplo, *Lepisma saccharina* e *Thermobia domestica*,

cupins (Isóptera), tais como *Calotermes flavicollis*,
 5 *Coptotermes* ssp., *Dalbulus maidis*, *Heterotermes aureus*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes gilvus*, *Reticulitermes* ssp., *Termes natalensis*,
Coptotermes formosanus,

thrips (Tisanóptera), tais como *Frankliniella fusca*,
Frankliniella occidentalis, *Frankliniella tritici* e outras espécies de
 10 *Frankliniella*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex*, e
Thrips tabaci,

carrapatos e ácaros parasíticos (Parasitiformes): carrapatos
 (Ixodida), por exemplo, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor*
 15 *variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* e ácaros parasíticos (Mesostigmata), por
 exemplo, *Ornithonyssus bacoti* e *Dermanyssus gallinae*,

insetos de árvore (Hemíptera), por exemplo, *Cimex lectularius*,
Cimex hemipterus, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, e
 20 *Arilus critatus*,

Aracnóidea, tais como aracnídeos (*Acarina*), por exemplo, das
 famílias *Argasidae*, *Ixodidae* e *Sarcoptidae*, tais como *Amblyomma*
americanum, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*,
Boophilus decoloratus, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*,
 25 *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Latrodectus mactans*,
Loxosceles reclusa, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*,
Dermanyssus gallinae, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*,
Rhipicephalus evertsi, *Sarcoptes scabiei*, e Espécies de *Eriophyidae*, tais
 como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* e *Eriophyes sheldoni*;

Espécies de *Tarsonemidae*, tais como *Phytonemus pallidus* e *Poliphagotarsonemus latus*; Espécies de *Tenuipalpidae*, tais como *Brevipalpus phoenicis*; Espécies de *Tetranychidae*, tais como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* e *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, e *Oligonychus pratensis*,

Lacrainhas (*Dermáptera*), por exemplo, *forficula auricularia*; e

Nematódeos, incluindo nemátodo parasíticos de planta e nemátodo que vivem no solo. Nemátodo parasíticos de planta incluem, tais como nematódeos de nó de raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, e outras espécies de *Meloidogyne*; nematódeos que formam cisto, *Globodera rostochiensis* e outras espécies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, e outras espécies de *Heterodera*; Nematódeos de vesícula de semente, espécies *Anguina*; Nematódeos de ramos e folhas, *Espécies de Aphelenchoides*; *Sting* nematódeos, *Belonolaimus longicaudatus* e outras espécies de *Belonolaimus*; Nematódeos de pinheiro, *Bursaphelenchus xylophilus* e outras espécies de *Bursaphelenchus*; Nematódeos de anel, *Espécies de Criconema*, *Espécies de Criconemella*, *Espécies de Criconemoides*, *Mesoespécies de Criconema*; Nematódeos de ramo e bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* e outras espécies de *Ditylenchus*; Nematódeos de sovela, *Espécies de Dolichodorus*; Nematódeos em espiral, *Heliocotylenchus multicinctus* e outras espécies de *Helicotylenchus*; Nematódeos de élitro e elitróide, *Espécies de Hemicycliophora* e *Espécies de Hemicriconemoides*; *Espécies de Hirshmanniella*; Nematódeos de lanceta, *Espécies de Hoploaimus*; nematódeos de nó de raíz falso, *Espécies de Nacobbus*; Nematódeos de agulha, *Longidorus elongatus* e outras espécies de *Longidorus*; Nematódeos de alfinete, *Espécies de Paratylenchus*; Nematódeos

de lesão, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* e outras espécies de *Pratylenchus*; Nematódeos de escavação, *Radopholus similis* e outras espécies de *Radopholus*; *Reniforma* nematódeos, *Rotylenchus robustus* e outras espécies de *Rotylenchus*; *Espécies de Scutellonema*; Nematódeos de raiz de Stubby, *Trichodorus primitivus* e outras espécies de *Trichodorus*, *Espécies de Paratrichodorus*; Nematódeos de parada, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* e outras espécies de *Tylenchorhynchus*; *Citrus* nematódeos, *Espécies de Tylenchulus*, Nematódeos de punhal, *Espécies de Xiphinema* e outras espécies de nemátodo parasítico de planta.

Além disso, a modificação cristalina IV é especialmente útil para o controle de pragas de lavoura, em particular das ordens Coleóptera e Lepidóptera e Acarina.

Além disso, a modificação cristalina IV é especialmente útil para o controle de pragas de não lavoura (aparelhos domésticos, gramado, ornamento). Pragas de não lavoura são pragas das classes Quilópoda e Diplopoda e das ordens Isóptera, Díptera, Blattaria (Blattodea), Dermáptera, Hemíptera, Himenóptera, Ortóptera, Sifonáptera, Tisanura, Ftiráptera, e Acarina.

Para uso de acordo com a presente invenção, a modificação cristalina IV pode ser convertida nas formulações rotineiras, por exemplo, soluções, emulsões, suspensões, poeiras, pós, pastas e grânulos. A forma de uso depende do propósito pretendido particular; em cada caso, deve-se garantir uma distribuição fina e uniforme do composto de acordo com a invenção.

As formulações são preparadas de uma maneira conhecida (para revisão ver, por exemplo, US 3.060,084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª Ed.,

McGraw-Hill, New York, 1963, páginas 8-57 e et seq. WO 91/13546, US 4.172.714, US 4.144.050, US 3.920,442, US 5.180,587, US 5.232.701, US 5.208.030, GB 2.095.558, US 3.299.566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley e Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8^a. Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 e Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), por exemplo, estendendo o composto ativo com auxiliares adequados para a formulação de agroquímicos, tais como solventes e/ou veículos, se desejado agentes tensoativos (por exemplo, adjuvantes, emulsificantes, agentes dispersantes), conservantes, agentes antiespumantes, agentes anticongelamento, para formulações de tratamento de semente também opcionalmente corantes e/ou aglutinantes e/ou agentes gelantes.

Exemplos de solventes adequados são água, solventes aromáticos (por exemplo, Produtos Solvesso, xileno), parafinas (por exemplo, frações de óleo mineral), álcoois (por exemplo, metanol, butanol, pentanol, álcool benzílico), cetonas (por exemplo, ciclo-hexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (glicol diacetato), glicóis, dimetilamidas de ácido graxo, ácidos graxos e ésteres de ácido graxo. Em princípio, misturas de solvente também podem ser usadas.

Exemplos de veículos adequados são minerais naturais do solo (por exemplo, caolins, argilas, talco, carvão) e minerais sintéticos do solo (por exemplo, sílica altamente dispersa, silicatos).

Agentes tensoativos adequados usados são sais de metal alcalino, metal alcalino terroso e amônio de ácido lignossulfônico, ácido naftalenossulfônico, ácido fenolsulfônico, ácido dibutilnaftalenossulfônico, alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de álcool graxo,

ácidos graxos e glicol éteres de álcool graxo sulfatado, além disso, condensados de naftaleno sulfonatado e derivados de naftaleno com formaldeído, condensados de naftaleno ou de ácido naftalenossulfônico com fenol e formaldeído, éter de polioxietileno octilfenol, isooctilfenol etoxilado, 5 octilfenol, nonilfenol, alquilfenol poliglicol éteres, éter tributilfenil poliglicol, éter tristearilfenil poliglicol, álcoois de alquilaril poliéter, álcool e condensados de óxido de etileno de álcool graxo, óleo de rícino etoxilado, alquil éteres de polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, acetal éter poliglicol de álcool laurílico, ésteres de sorbitol, licores de resíduo de 10 lignossulfito e metilcelulose.

Substâncias que são adequadas para a preparação de soluções, emulsões, pastas ou dispersões de óleo diretamente aspergíveis são frações de óleo mineral de ponto de ebulição médio a alto, tais como querosene ou óleo de diesel, além disso, óleos de alcatrão de carvão e óleos de origem vegetal ou 15 animal, hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, por exemplo, tolueno, xileno, parafina, tetraidronaftaleno, naftalenos alquilados ou seus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclo-hexanol, ciclo-hexanona, isoforona, solventes altamente polares, por exemplo, sulfóxido de dimetila, N-metilpirrolidona ou água.

20 Também agentes anticongelamento, tais como glicerina, etileno glicol, propileno glicol e bactericidas podem ser adicionados à formulação.

Agentes antiespumantes adequados são, por exemplo, agentes antiespumantes a base de silício ou estearato de magnésio.

25 Conservantes adequados são, por exemplo, Diclorofen benzilalcolemiformal.

Formulações de tratamento de semente podem adicionalmente compreender aglutinantes e opcionalmente corantes.

Aglutinantes podem ser adicionados para melhorar a adesão

dos materiais ativos nas sementes depois do tratamento. Aglutinantes adequados são agentes tensoativos de copolímeros bloco EO/PO, mas também álcoois polivinílicos, polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestireno, polietilenoaminas, polietilenoamidas, polietilenoiminas (Lupasol[®], Polimin[®]), poliéteres, poliuretanos, polivinilacetato, tilose e derivados de copolímeros destes polímeros.

Opcionalmente, também corantes podem ser incluídos na formulação. Corantes ou pigmentos adequados para formulações de tratamento de semente são Rodamina B, C.I. Pigmento vermelho 112, C.I. Solvente vermelho 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarelo 1, pigmento amarelo 13, pigmento vermelho 112, pigmento vermelho 48:2, pigmento vermelho 48:1, pigmento vermelho 57:1, pigmento vermelho 53:1, pigmento laranja 43, pigmento laranja 34, pigmento laranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento branco 6, pigmento marrom 25, violeta básico 10, violeta básico 49, vermelho ácido 51, vermelho ácido 52, vermelho ácido 14, azul ácido 9, amarelo ácido 23, vermelho básico 10, vermelho básico 108.

Exemplos de um agente geleificante é carragenano (Satiagel[®]).

Pós, materiais para dispersão e produtos que podem ser polvilhados podem ser preparados misturando ou concomitantemente moendo as substâncias ativas com um veículo sólido.

Grânulos, por exemplo, grânulos revestidos, grânulos impregnados e grânulos homogêneos podem ser preparados moendo o composto ativos com veículos sólidos.

Exemplos de veículo sólidos são terras minerais, tais como géis de sílica, silicatos, talco, caolim, atapulgita, calcário, cal, carvão, argila aluminosa, limo argilo-calcário, argila, dolomita, terra diatomácea, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos do solo,

fertilizantes, tais como, por exemplo, sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de amônio, uréias, e produtos de origem vegetal, tais como farinha de cereal, farinha de casca de árvore, farinha de madeira e farinha de casca de noz, celulose pós e outros veículos sólidos.

5 No geral, as formulações compreendem de 0,01 a 95% em peso, preferivelmente de 0,1 a 90% em peso, do composto ativo(s). Neste caso, o composto ativo(s) é empregado em uma pureza de 90% a 100% em peso, preferivelmente 95% a 100% em peso (de acordo com Espectro de RMN).

10 Para os propósitos de tratamento de semente, as respectivas formulações podem ser diluídas 2-10 vezes levando a concentrações na leitura para preparações de uso de 0,01 a 60% em peso composto ativo em peso, preferivelmente 0,1 a 40% em peso.

15 A modificação cristalina IV pode ser usada como tal, na forma de suas formulações ou nas formas de uso preparadas a partir delas, por exemplo, na forma de soluções diretamente aspergíveis, pós, suspensões ou dispersões, emulsões, dispersões de óleo, pastas, produtos que podem ser polvilhados, materiais para dispersão, ou grânulos, por meio de aspersão, atomização, polvilhamento, espalhamento ou derramamento. As formas de
20 uso dependem totalmente dos propósitos pretendidos; elas se destinam a garantir, em cada caso, a distribuição mais fina possível do composto ativo(s) de acordo com a invenção.

25 Formas de uso aquosas podem ser preparadas a partir de concentrados de emulsão, pastas ou pós umectáveis (pós aspergíveis, dispersões de óleo) adicionando água. Para preparar emulsões, pastas ou dispersões de óleo, as substâncias, como tal ou dissolvidas em um óleo ou solvente, podem ser homogeneizadas em água por meio de um umectante, agente de pegajosidade, dispersante ou emulsificante. Entretanto, também é possível preparar concentrados compostos de substância ativa, umectante,

agente de pegajosidade, dispersante ou emulsificante e, se apropriado, solvente ou óleo, e tais concentrados são adequados para diluição com água.

As concentrações do composto ativo nas preparações prontas para uso podem ser variadas em faixas relativamente amplas. No geral, elas
5 são de 0,0001 a 10%, preferivelmente de 0,01 a 1% em peso.

O(s) composto(s) ativo(s) também pode(m) ser usado(s) com êxito no processo de volume ultra baixo (ULV), sendo possível aplicar formulações compreendendo mais de 95% em peso de composto ativo, ou ainda aplicar o composto ativo sem aditivos.

10 Os seguintes são exemplos de formulações: 1. Produtos para diluição com água para aplicações foliares. Para os propósitos de tratamento de semente, tais produtos podem ser aplicados à semente diluídos ou não diluídos.

A) Concentrados solúveis em água (SL, LS)

15 10 partes em peso de um composto ou composição de acordo com a invenção são dissolvidas em 90 partes em peso de água ou em um solvente solúvel em água. Como uma alternativa, agentes umectantes ou outros auxiliares são adicionados. Os compostos ativos dissolve mediante diluição com água. Desta maneira, uma formulação tendo um teor total de
20 10% em peso de composto ativo é obtida.

B) Concentrados dispersáveis (DC)

20 partes em peso de um composto ou composição de acordo com a invenção são dissolvidas em 70 partes em peso de ciclo-hexanona com
adição de 10 partes em peso de um dispersante, por exemplo,
25 polivinilpirrolidona. Diluição com água dá uma dispersão. O teor de composto ativo é 20% em peso.

C) Concentrados emulsificáveis (EC)

15 partes em peso de um composto ou composição de acordo com a invenção são dissolvidas em 75 partes em peso de xileno com adição

de dodecilbenzenossulfonato de cálcio e óleo de rícino etoxilado (em cada caso 5 partes em peso). Diluição com água dá uma emulsão. A formulação tem um teor de composto ativo de 15% em peso.

D) Emulsões (EW, EO, ES)

- 5 25 partes em peso de um composto ou composição de acordo com a invenção são dissolvidas em 35 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenossulfonato de cálcio e óleo de rícino etoxilado (em cada caso 5 partes em peso). Esta composição é introduzida em 30 partes em peso de água por meio de uma máquina emulsificante (por exemplo, Ultraturrax) e
- 10 preparada em uma emulsão homogênea. Diluição com água dá uma emulsão. A formulação tem um teor de composto ativo de 25% em peso.

E) Suspensões (SC, OD, FS)

- Em um moinho de bola agitado, 20 partes em peso de um composto ou composição, de acordo com a invenção são diminuídas com
- 15 adição de 10 partes em peso de dispersantes e agentes umectantes e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico para dar uma fina suspensão de composto ativo. Diluição com água dá uma suspensão estável dos compostos ativos. O teor de composto ativo na formulação é 20% em peso.

F) Grânulos dispersáveis em água e grânulos solúveis em água (WG, SG)

- 20 50 partes em peso de um composto ou composição, de acordo com a invenção são moídas finamente com adição de 50 partes em peso de dispersantes e agentes umectantes e preparadas na forma de grânulos dispersáveis em água ou solúveis em água por meio de ferramentas técnicas (por exemplo, extrusão, torre de jato, leiteo fluidizado). Diluição com água dá
- 25 uma dispersão ou solução estável dos compostos ativos. A formulação tem um teor de composto ativo de 50% em peso.

G) Pós dispersáveis em água e pós solúveis em água (WP, SP, SS, WS)

 75 partes em peso de um composto ou composição, de acordo com a invenção são moídas em um moinho de disco com adição de 25 partes

em peso de dispersantes, agentes umectantes e sílica gel. Diluição com água dá uma dispersão ou solução estável dos compostos ativos. O teor de composto ativo da formulação é 75% em peso.

H) Formulações em gel (GF) (para propósitos de tratamento de semente somente)

Em um moinho de bola, 20 partes em peso dos compostos ativos, 10 partes em peso de dispersante, 1 parte em peso de agente de geleificação e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico são moídas para dar uma suspensão fina. Em diluição com água, uma suspensão estável tendo um teor de composto ativo de 20% em peso é obtida.

2. Produtos para serem aplicados sem diluição para aplicações foliares. Para propósitos de tratamento de semente, tais produtos podem ser aplicados à semente diluída.

I) Pós que podem ser polvilhados (DP, DS)

5 partes em peso de um composto ou composição, de acordo com a invenção são moídas finamente e misturadas intimamente com 95 partes em peso de caolim finamente dividido. Isto dá um produto que pode ser polvilhado tendo um teor de composto ativo de 5% em peso.

J) Grânulos (GR, FG, GG, MG)

0,5 parte em peso de um composto ou composição, de acordo com a invenção é finamente moída e associada a 99,5 partes em peso de veículos. Os métodos atuais são extrusão, secagem por aspersão ou o leito fluidizado. Isto dá grânulos para serem aplicados sem diluição para uso foliar.

K) Soluções ULV (UL)

10 partes em peso de um composto ou composição de acordo com a invenção são dissolvidas em 90 partes em peso de um solvente orgânico, por exemplo, xileno. Isto dá um produto tendo 10% (p/p) do composto ativo (s), que é aplicado sem diluição para uso foliar.

Formulações de tratamento de semente convencionais incluem,

por exemplo, concentrados escoáveis FS, soluções LS, pós para tratamento a seco DS, pós dispersáveis em água para tratamento com lama WS, pós solúveis em água SS e emulsão ES e EC e formulação em gel GF. Estas formulações podem ser aplicadas à semente diluída ou não diluída. A aplicação às sementes é realizada antes do plantio diretamente nas sementes.

Em uma modalidade preferida uma formulação FS é usada para tratamento de semente. Tipicamente, uma formulação FS pode compreender 1-800 g/L de ingrediente ativo, 1-200 g/L de agente tensoativo, 0 a 200 g/L de agente anticongelamento, 0 a 400 g/L de aglutinante, 0 a 200 g/L de um pigmento e até 1 litro de um solvente, preferivelmente água.

A invenção, em particular, diz respeito a composições pesticidas ou parasitcidas na forma de um concentrado de suspensão aquosa (SC). Tais concentrados de suspensão compreendem a modificação cristalina IV em uma forma particulada finamente dividida, onde as partículas da modificação cristalina IV são suspensas em um meio aquoso. O tamanho das partículas de composto ativo, isto é, o tamanho que não excede em 90% em peso das partículas de composto ativo, é tipicamente abaixo de 30 μm , em particular a baixo de 20 μm . Vantajosamente, pelo menos 40% em peso e em particular pelo menos 60% em peso das partículas nos SCs de acordo com a invenção têm diâmetros abaixo de 2 μm .

Além do composto ativo, concentrados de suspensão tipicamente compreendem agentes tensoativos, e também, se apropriado, agentes antiespumantes, espessantes, agentes anticongelamento, estabilizantes (biocidas), agentes para ajustar o pH e agentes antiaglutinantes.

Em tais SCs, a quantidade de composto ativo, isto é, a quantidade total da modificação cristalina IV e, se apropriado, compostos ativos adicionais é normalmente na faixa de 10 a 70% em peso, em particular na faixa de 20 a 50% em peso, com base no peso total do concentrado de suspensão.

Agentes tensoativos preferidos são agentes tensoativos aniônicos e não iônicos. A quantidade de agentes tensoativos geralmente será de 0,5 a 20% em peso, em particular de 1 a 15% em peso e particularmente preferivelmente de 1 a 10% em peso, com base no peso total dos SCs de acordo com a invenção. Preferivelmente, os agentes tensoativos compreendem pelo menos um agente tensoativo aniônico e pelo menos um agente tensoativo não iônico, a razão de agente tensoativo aniônico para não iônico tipicamente sendo na faixa de 10:1 a 1:10,

Exemplos de agentes tensoativos aniônicos incluem alquilaril sulfonatos, fenil sulfonatos, alquil sulfatos, alquil sulfonatos, sulfatos de éter de alquila, sulfatos de éter de alquilarila, fosfatos de alquil poliglicol éter, fosfatos de poliaril fenil éter, alquil sulfossuccinatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, taurídeos, sarcosídeos, ácidos graxos, ácido alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, ácido lignossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia, e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e uréia, licores de resíduo de lignossulfito e lignossulfonatos, alquil fosfatos, alquilatil fosfatos, por exemplo, triestiril fosfatos, e também policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, anidrido maleico/copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan[®] CP9, BASF), incluindo os sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amida das substâncias mencionadas anteriormente. Agentes tensoativos aniônicos preferidos são os que carregam pelo menos um grupo sulfonato, e em particular seus sais de metal alcalino e de amônio.

Exemplos de agentes tensoativos não iônicos compreendem alquil fenol alcoxilatos, álcool alcoxilados, alcoxilatos de amina graxa, ésteres de ácido graxo de polioxietileno glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, polidietanolamidas graxas, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graxo, álcool

isotridecílico, amidas graxas, metilcelulose, ésteres de ácido graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de glicerol de ácido graxo, polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros bloco polietileno glicol/polipropileno glicol, alquil ésteres de polietileno glicol, alquil ésteres de polipropileno glicol, 5 copolímeros bloco polietileno glicol/éter de polipropileno glicol (copolímeros bloco óxido de polietileno/óxido de polipropileno) e misturas destes. Agentes tensoativos não iônicos preferidos são etoxilatos de álcool graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de glicerol de ácido graxo, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, etoxilatos de 10 lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graxo e copolímeros bloco de óxido de etileno/óxido de propileno e misturas destes.

Em particular, os SCs de acordo com a invenção compreendem pelo menos um agente tensoativo que melhora umectação das partes da planta pela forma de aplicação aquosa (agente umectante) e pelo 15 menos um agente tensoativo que estabiliza a dispersão das partículas de composto ativo no SC (dispersante). A quantidade de agente umectante é tipicamente na faixa de 0,5 a 10% em peso, em particular de 0,5 a 5% em peso e especialmente de 0,5 a 3% em peso, com base no peso total do SC. A quantidade de dispersante é tipicamente de 0,5 a 10% em peso e em particular 20 de 0,5 a 5% em peso, com base no peso total do SC.

Agentes umectantes preferidos são de natureza aniônica ou não iônica e selecionados, por exemplo, de ácidos naftalenossulfônicos incluindo seus sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amina, além disso, etoxilatos de álcool graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de 25 glicerol de ácido graxo, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, polidietanolamidas graxas, etoxilatos de lanolina e ésteres de poliglicol de ácido graxo.

Dispersantes preferidos são de natureza aniônica ou não iônica e selecionados, por exemplo, de copolímeros bloco polietileno

glicol/polipropileno glicol, alquil ésteres de polietileno glicol, alquil ésteres de polipropileno glicol, copolímeros bloco polietileno glicol/éter de polipropileno glicol, alquilatil fosfatos, por exemplo, triestiril fosfatos, ácido lignossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia, e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e uréia, licores de resíduo de lignossulfito e lignossulfonatos, policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, anidrido maleico/copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan[®] CP9, BASF), incluindo os sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amida das substâncias mencionadas anteriormente.

Aditivos que modificam a viscosidade (espessantes) adequados para os SCs de acordo com a invenção são, em particular, compostos que conferem, mediante a propriedades de fluxo pseudoplástico de formulação, isto é, alta viscosidade no estado de repouso e baixa viscosidade no estado agitado. Adequados são, em princípio, todos os compostos usados para este propósito em concentrados de suspensão. Pode-se mencionar, por exemplo, substâncias inorgânicas, tais como bentonitas ou atapulgitas (por exemplo, Atapulgita[®] da Engelhardt), e substâncias orgânicas, tais como polissacarídeos e heteropolissacarídeos, tais como goma xantana, tais como as comercializadas com o nome Kelzan[®] da Kelco, Rhodopol[®] 23 da Rhone Poulenc ou Veegum[®] da R.T. Vanderbilt, e é dada preferência ao uso de goma xantana. Frequentemente, a quantidade de aditivos que modificam a viscosidade é de 0,1 a 5% em peso, com base no peso total do SC.

Agentes antiespumantes adequados para os SCs de acordo com a invenção são, por exemplo, emulsões de silicone conhecidas para este propósito (Silikon[®] SRE, da Wacker, ou Rhodorsil[®] da Rhodia), álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, desespumantes do tipo de dispersões de cera aquosas, desespumantes sólidos (assim denominados compostos), compostos organofluorados e misturas destes. A quantidade de agente antiespumante é

tipicamente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total do SC.

5 Bactericidas podem ser adicionados para estabilizar os concentrados de suspensão de acordo com a invenção. Bactericidas adequados são os a base de isotiazolonas, por exemplo, Proxel[®] da ICI ou Acticide[®] RS da Thor Chemie ou Kathon[®] MK da Rohm & Haas. A quantidade de bactericidas é tipicamente de 0,05 a 0,5% em peso, com base no peso total do SC.

10 Agentes anticongelamento adequados são polióis líquidos, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol ou glicerol. A quantidade de agentes anticongelamento é geralmente de 1 a 20% em peso, em particular de 5 a 10% em peso, com base no peso total do concentrado de suspensão.

15 Se apropriado, os SCs de acordo com a invenção podem compreender tampões para regular o pH. Exemplos de tampões são sais de metal alcalino de ácidos inorgânicos ou orgânicos fracos, tais como, por exemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiônico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico e ácido succínico.

20 A invenção, em particular, diz respeito a composições pesticidas ou parasitocidas na forma de grânulos dispersáveis em água (WG) ou um pó dispersível em água (WP). Tais formulações compreendem a modificação cristalina IV em uma forma particulada finamente dividida, onde as partículas da modificação cristalina IV são homogeneizadas em uma forma sólida ou em pó. O tamanho das partículas de composto ativo, isto é, o tamanho que não excede em 90% em peso das partículas de composto ativo, é tipicamente abaixo de 30 μm , em particular a baixo de 20 μm .
25 Vantajosamente, pelo menos 40% em peso e em particular pelo menos 60% em peso das partículas nos WGs ou WPs de acordo com a invenção têm diâmetros abaixo de 5 μm .

Além do composto ativo, pós dispersáveis em água e grânulos dispersáveis em água tipicamente compreendem agentes tensoativos, e

também, se apropriado, agentes antiespumantes, cargas, aglutinantes, e agentes antiaglutinantes.

Em tais WGs e WPs, a quantidade de composto ativo, isto é, a quantidade total da modificação cristalina IV e, se apropriado, compostos ativos adicionais é normalmente na faixa de 10 a 90% em peso, em particular na faixa de 20 a 75% em peso, com base no peso total do WG/WP.

Agentes tensoativos preferidos são agentes tensoativos aniônicos e não iônicos. A quantidade de agentes tensoativos geralmente será de 0,5 a 20% em peso, em particular de 1 a 15% em peso e particularmente preferivelmente de 1 a 10% em peso, com base no peso total do WGs ou WPs de acordo com a invenção. Preferivelmente, os agentes tensoativos compreendem pelo menos um agente tensoativo aniônico e pelo menos um agente tensoativo não iônico, a razão de agente tensoativo aniônico para não iônico tipicamente sendo na faixa de 10:1 a 1:10,

Exemplos de agentes tensoativos aniônicos incluem alquilaril sulfonatos, fenil sulfonatos, alquil sulfatos, alquil sulfonatos, sulfatos de éter de alquila, sulfatos de éter de alquilarila, fosfatos de alquil poliglicol éter, fosfatos de poliaril fenil éter, alquil sulfossuccinatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, taurídeos, sarcosídeos, ácidos graxos, ácido alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, ácido lignossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia, e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e uréia, licores de resíduo de lignossulfito e lignossulfonatos, alquil fosfatos, alquilatil fosfatos, por exemplo, triestiril fosfatos, e também policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, anidrido maleico/copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan[®] CP9, BASF), incluindo os sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amida das substâncias mencionadas anteriormente. Agentes tensoativos aniônicos preferidos são os que carregam pelo menos um grupo sulfonato, e

em particular seus sais de metal alcalino e de amônio.

Exemplos de agentes tensoativos não iônicos compreendem alquil fenol alcoxilatos, álcool alcoxilado, alcoxilatos de amina graxa, ésteres de ácido graxo de polioxietileno glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, polidietanolamidas graxas, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graxo, álcool isotridecílico, amidas graxas, metilcelulose, ésteres de ácido graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de glicerol de ácido graxo, polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros bloco polietileno glicol/polipropileno glicol, alquil ésteres de polietileno glicol, alquil ésteres de polipropileno glicol, copolímeros bloco polietileno glicol/éter de polipropileno glicol (copolímeros bloco óxido de polietileno/óxido de polipropileno) e misturas destes. Agentes tensoativos não iônicos preferidos são etoxilatos de álcool graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de glicerol de ácido graxo, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graxo e copolímeros bloco de óxido de etileno/óxido de propileno e misturas destes.

Em particular, os WGs ou WPs de acordo com a invenção compreendem pelo menos um agente tensoativo que melhora a umectabilidade da formulação pela forma de aplicação aquosa (agente umectante) e pelo menos um agente tensoativo que permite dispersão das partículas de composto ativo em diluições aquosas. A quantidade de agente umectante é tipicamente na faixa de 0,5 a 10% em peso, em particular de 0,5 a 5% em peso e especialmente de 0,5 a 3% em peso, com base no peso total do WG/WP. A quantidade de dispersante é tipicamente de 0,5 a 10% em peso e em particular de 2,0 a 8% em peso, com base no peso total do WG/WP.

Agentes umectantes preferidos são de natureza aniônica ou não iônica e selecionados, por exemplo, de ácidos naftalenossulfônicos incluindo seus sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amina,

além disso, etoxilatos de álcool graxo, alquil poliglicosídeos, ésteres de glicerol de ácido graxo, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida graxa, polidietanolamidas graxas, etoxilatos de lanolina e ésteres de poliglicol de ácido graxo.

5 Dispersantes preferidos são de natureza aniônica ou não iônica e selecionados, por exemplo, de copolímeros bloco polietileno glicol/polipropileno glicol, alquil ésteres de polietileno glicol, alquil ésteres de polipropileno glicol, copolímeros bloco polietileno glicol/éter de polipropileno glicol, alquilatil fosfatos, por exemplo, triestiril fosfatos, 10 fosfatos de sódio, lauril sulfato de sódio, goma de celulose modificada, polivinilpirrolidinona, ácido lignossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia, e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e uréia, 15 licores de resíduo de lignossulfito e lignossulfonatos, policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, anidrido maleico/copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan[®] CP9, BASF), incluindo os sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amida das substâncias mencionadas anteriormente.

20 Agentes antiespumantes adequados para os WGs ou WPs de acordo com a invenção são, por exemplo, sabão de cera conhecido para este propósito (Agnique Soap L, Foamaster Soap L), álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, compostos organofluorados e misturas destes. A quantidade de agente antiespumante é tipicamente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total do WG/WP.

25 Cargas, aglutinantes, ou auxiliares de dispersão adicionais adequados para os WGs e WPs de acordo com a invenção tipicamente constituem o remanescente da formulação. Estes tipicamente são, por exemplo, caolim ou argila atapulgita, sílica pirogênia ou precipitada, terra de diatomácea, sulfato de amônio, ou silicato de cálcio.

A modificação cristalina IV é eficaz por meio tanto do contato quanto da ingestão.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a modificação cristalina IV é empregada por meio de aplicação no solo.

5 Aplicação no solo é especialmente favorável para uso contra formigas, cupins, grilos, ou baratas.

De acordo com uma outra modalidade preferida da invenção, para uso contra pragas de não lavoura, tais como formigas, cupins, vespas, moscas, mosquitos, grilos, cigarras, ou baratas a modificação cristalina IV é preparada em uma preparação isca.

10 A isca pode ser uma preparação líquida, sólida ou semi-sólida (por exemplo, um gel). Iscas sólidas podem ser formadas em várias formas e formas adequadas para respectiva aplicação, por exemplo, grânulos, blocos, bastões, discos. Iscas líquidas podem ser carregadas em vários dispositivos para garantir aplicação apropriada, por exemplo, recipientes abertos, dispositivos de aspersão, fontes de gotícula, ou fontes de evaporação. Géis podem ser de base aquosa ou matrizes oleosas e podem ser formuladas para necessidades particulares em termos de características de pegajosidade, retenção de umidade ou envelhecimento.

20 A isca empregada na composição é um produto que é suficientemente atrativo para incitar insetos, tais como formigas, cupins, vespas, moscas, mosquitos, grilos etc. ou baratas a comê-los. Estes atrativos devem ser escolhidos de estimulantes de alimentação ou ferormônios para e/ou de sexo. Estimulantes e alimentação adequados são escolhidos, por exemplo, de proteínas animais e/ou de planta (farinha de carne, peixe ou sangue, partes de insetos, grilos em pó, gema de ovo), de gorduras e óleos de origem animal e/ou de planta, ou mono-, oligo- ou poliorganossacarídeos, especialmente de sacarose, lactose, frutose, dextrose, glicose, amido, pectina
25 ou mesmo melaço ou mel, ou de sais, tais como sulfato de amônio, carbonato

de amônio ou acetato de amônio. Partes frescas ou que caem de frutas, lavouras, plantas, animais, insetos ou partes específicas destes também servem como um estimulante de alimentação. Ferormônios são conhecidos por serem mais específicos para inseto. Ferormônios específicos são descritos na literatura e são conhecidos pelos versados na tecnologia.

Composições desta invenção também podem conter outros ingredientes ativos, por exemplo, outros pesticidas, inseticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes, tais como nitrato de amônio, uréia, potassa, e superfosfato, fitotóxicos e reguladores do crescimento de planta, agente protetor e nematicidas. Estes ingredientes adicionais podem ser usados sequencialmente ou em combinação com as composições descritas anteriormente, se apropriado, também adicionados somente imediatamente antes do uso (mistura do tanque). Por exemplo, a planta(s) pode ser aspergida com uma composição desta invenção tanto antes quanto depois de ser tratada com outros ingredientes ativos.

A seguinte lista de compostos pesticidas ou parasiticidas que podem ser usados juntos com a modificação cristalina IV de acordo com a invenção se destina a ilustrar as possíveis combinações, mas não a impor nenhuma limitação:

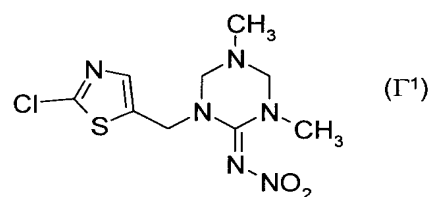
A.1. Organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinfos-metila, clorpirifos, clorpirifos-metila, clorfenvinfos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etion, fenitrothion, fention, isoxation, malation, metamidofos, metidation, metil-paration, mevinfos, monocrotofos, oxidemeton-metila, paraoxon, paration, fentoate, fosalone, fosmet, fosfamidon, forato, foxim, pirimifos-metila, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;

A.2. Carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarila, carbofurano, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomila, oxamila, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

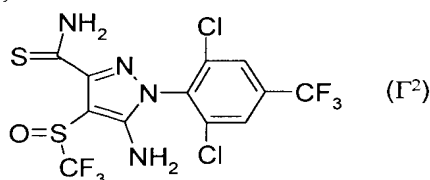
A.3. Piretróides: aletrin, bifentrin, ciflutrin, cialotrin, cifenotrin, cipermetrin, alfa-cipermetrin, beta-cipermetrin, zeta-cipermetrin, deltametrin, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrin, fenvalerato, imiprotrin, lambda-cialotrin, permetrin, praletrin, piretrin I e II, resmetrin, silafluofen, tau-fluvalinate, teflutrin, tetrametrin, tralometrin, transflutrin, proflutrin, dimeflutrin;

A.4. Reguladores do crescimento: a) inibidores da síntese de quitina: por exemplo, benzoiluréias: clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazine; b) antagonistas de ecdisona: por exemplo, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina; c) juvenóides: por exemplo, piriproxifen, metopreno, fenoxicarb; d) inibidores da síntese de lipídeo: por exemplo, espirodiclofen, espiromesifen ou espirotetramat;

A.5. Compostos agonistas/antagonistas do receptor nicotínico: clotianidin, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid; o composto tiazol da fórmula Γ^1



A.6. Compostos antagonistas de GABA: acetoprol, endosulfan, etiprol, fipronila, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, o composto fenilpirazol de fórmula Γ^2 ,



A.7. Inseticidas de lactona macrocíclica: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad,

A.8. Compostos METI I: fenazaquin, piridaben, tebufenpirad,

tolfenpirad, flufenerim;

A.9. Compostos METI II e III: acequinocila, fluaciprim, hidrametilnon;

A.10. Compostos não acopladores: clorfenapir;

5 A.11. Compostos inibidores da fosforilação oxidativa: ciexatina, diafentiuron, óxido de fenbutatina, propargita;

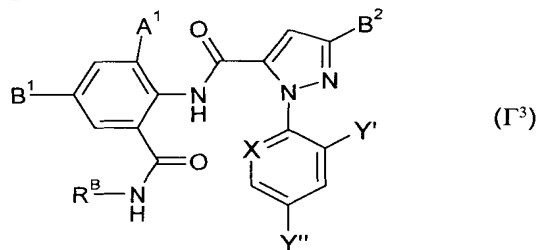
A.12. Compostos que rompem a queda: ciromazina;

A.13. Compostos inibidores da oxidase de função mista: butóxido de piperonila;

10 A.14. Compostos bloqueadores do canal de sódio: indoxacarb, metaflumizona,

A.15. Vários: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalila, pimetrozina, enxofre, tiociclam, flubendiamida, cienopirafen, Flupirazofos, ciflumetofen, amidoflumet,

15 os compostos de antranilamida da fórmula Γ^3



em que A^1 é CH_3 , Cl, Br, I, X é C-H, C-Cl, C-F ou N, Y' é F, Cl, ou Br, Y'' é hidrogênio, F, Cl, CF_3 , B^1 é hidrogênio, Cl, Br, I, CN, B^2 é Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_2H , e R^B é hidrogênio, CH_3 ou $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, e os compostos de malononitrila da forma descrita em JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 20 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, ou WO 05/63694, especialmente os compostos de malononitrila $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrila), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila),

25

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluorometil-
 butil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluoro-hexil)-2-
 (3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila), $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$
 5 (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoro-pentil)-2-
 (3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$
 (2-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butil)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-
 malononitrila) e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-
 10 Octafluoro-pentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propil)-malononitrila).

Os compostos comercialmente disponíveis do grupo A podem
 ser encontrados em The Pesticida Manual, 13a edição, British Crop Protection
 Council (2003) entre outras publicações. Tioamidas da fórmula Γ^2 e sua
 preparação foram descritas em WO 98/28279. Lepimectina é conhecida da
 15 Agro Project, PJB Publications Ltd, novembro de 2004. Benclotiaz e sua
 preparação foi descrito em EP-A1 454621. Metidation e Paraoxon e sua
 preparação foram descritos em Farm Chemicals Handbook, Volume 88,
 Meister Publishing Company, 2001. Acetoprol e sua preparação foram
 descritos em WO 98/28277. Metaflumizona e sua preparação foram descritos
 20 em EP-A1 462 456. Flupirazofos foi descrito em Pesticida Science 54, 1988,
 p.237-243 e em US 4822779. Pirafluprol e sua preparação foram descritos em
 JP 2002193709 e em WO 01/00614. Piriprol e sua preparação foram descritos
 em WO 98/45274 e em US 6335357. Amidoflumet e sua preparação foram
 descritos em US 6221890 e em JP 21010907. Flufenerim e sua preparação
 25 foram descritos em WO 03/007717 e em WO 03/007718. Ciflumetofen e sua
 preparação foram descritos em WO 04/080180, Antranilamidas da fórmula Γ^3
 e sua preparação foram descritas em WO 01/70671; WO 02/48137; WO
 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; e WO 05/118552. os
 compostos de malononitrila $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

(2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-
 heptil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluorometil-
 5 butil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluoro-hexil)-2-
 (3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila), $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$
 (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrila),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoro-pentil)-2-
 10 (3,3,3-trifluoropropil)-malononitrila), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$
 (2-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butil)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-
 malononitrila) e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-
 Octafluoro-pentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propil)-malononitrila) foram
 descritos em WO 05/63694.

15 A seguinte lista de compostos fungicidas que podem ser
 usados juntos com a modificação cristalina IV de acordo com a invenção se
 destina a ilustrar as possíveis combinações, mas não a impor nenhuma
 limitação:

20 Preferidas são as misturas binárias contendo modificação IV as
 composto I.

Preferidas são as misturas terciárias contendo modificação IV
 as composto I, um composto IIA, e um composto IIB.

Preferidas são as misturas quaternárias contendo modificação
 IV as composto I, um composto IIA, e dois compostos IIB1 e IIB2, resp.

25 Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo
 modificação IV as composto I e um composto fungicida IIA selecionado da
 lista que compreende azóis: ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol,
 fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, ipconazol, metconazol,
 propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol,

triadimefon, triticonazol, ciazofamid, imazalil, procloraz, triflumizol, benomil, carbendazim, tiabendazol, etaboxam, e himexazol.

Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo modificação IV as composto I e um composto fungicida IIA selecionado da
 5 lista que compreende estrobilurinas: azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metil, metominostrobrina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, metil (2-cloro-5-[1-(3-metilbenziloxiimino)etil]benzil)carbamato, metil (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ilmetoxiimino)etil]benzil)carbamato, e metil 2-(orto-((2,5-
 10 dimetilfeniloximetileno)fenil)-3-metoxiacrilato;

Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo modificação IV as composto I e um composto fungicida IIA selecionado da lista que compreende carboxamidas: boscalid, carboxina, benalaxila, fenhexamid, flutolanil, furametpir, metalaxila, mefenoxam (metalaxil-M),
 15 ofurace, oxadixila, oxicarboxina, pentiopirad, tifluzamida, tiadinil, dimetomorf, fluopicolida (picobenzamid), diclocimet, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida;
 20 3,4-dicloro-N-(2-cianofenil)isotiazol-5-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4'-dicloro-bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida;
 25 N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-

metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-difluoro-bifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-3-difluoro-metil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-clorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(2',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(3',4',5'-tri-fluorobifenil-2-il)-3-clorofluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropóxi)fenil]-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropóxi)-fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-(2-cloro-1,1,2-trifluoretóxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(2-clor-1,1,2-trifluoretóxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetra-fluoroetóxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)fenil]-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometiltio)bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometiltio)

bifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-4-carboxamida; e [2-(1,2-dimetil-propil)-fenil]-amida do ácido 5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxílico.

Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo
 5 modificação IV as composto I e um composto fungicida IIA selecionado da
 lista que compreende compostos heterocíclicos: pirimetanil, fenpiclonil,
 fludioxonil, aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, iprodiona,
 procymidona, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazol, diclomezine,
 piroquilon, proquinazid, triciclazol, captafol, captan, dazomet, fenoxanil,
 10 quinoxifen, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorfenil)-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina, 6-(3,4-dicloro-fenil)-5-metil-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 6-(4-terc-butilfenil)-5-metil-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina,
 5-metil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina,
 15 5-metil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 6-metil-5-octil-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 6-etil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-
 ona]pirimidina-7-ilamina,
 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 5-etil-6-(3,5,5-
 trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 6-octil-5-propil-
 20 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 5-metoximetil-6-octil-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, 6-octil-5-trifluorometil-
 [1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina, e 5-trifluorometil-6-(3,5,5-
 trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-ona]pirimidina-7-ilamina.

Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo
 25 modificação IV as composto I e um composto fungicida IIA selecionado da
 lista que compreende carbamatos: mancozeb, maneb, metam, metiram,
 ferbam, propineb, tiram, zineb, ziram; diethofencarb, iprovalicarb,
 propamocarb, e metil 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-
 metilbutirilamino)propanoato.

Especialmente preferidas são as misturas binárias contendo modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA selecionado da lista que compreende: guazatina; estreptomicina, validamicina A; binapacrila, dinocap, dinobuton; ditianon, isoprotilolano; sais de fentina, tais
 5 como fentin-acetato; edifenfos, iprobenfos, fosetila, pirazofos, clorotalonil, diclofluanid, flusulfamida, ftalida, quintozeno, tiofanato-metil, tolilfluanid; acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre básico, enxofre; ciflufenamid, cimoxanil, dimetirimol, etirimol, furalaxila, metrafenona, e spiroxamina.

10 Os compostos ativos IIA mencionados anteriormente, sua preparação e sua ação contra fungos nocivos são geralmente conhecidos (cf.: <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); eles são comercialmente disponíveis. Os compostos nomeados de acordo com IUPAC, sua preparação e sua atividade fungicida são igualmente conhecidos da EP-A 12 01 648; EP-
 15 A 226 917; WO 98/46608; WO 99/24413; WO 2004/049804; WO 2003/066609; WO 2003/053145; WO 2003/14103; EP-A 10 35 122; EP-A 10 28 125; EP-A 71 792; EP-A 141 317; WO 2003/009687; WO 05/087771; WO 2005/087772; WO 2005/087773; WO 2006/087325; WO 2006/087325; WO 2006/092428; WO 2006/092428; WO 2006/087343; WO 2001/42223;
 20 WO 2005/34628; WO 2005/123689; WO 2005/123690; WO 2006/120219; PCT/EP2006/064991; WO 2007/017450, e Pedido de patente EP No. 06123463.9

Com relação ao seu uso pretendido, as seguintes misturas terciárias e quaternárias de modificação IV as composto I são especialmente
 25 preferidas:

Tabela 1

Misturas em que composto IIA é trifloxistrobina, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 2

Misturas em que composto IIA é azoxistrobina, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

5 Tabela 3

Misturas em que composto IIA é piraclostrobina, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 4

10 Misturas em que composto IIA é boscalid, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 5

Misturas em que composto IIA é metalaxila, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

15 Tabela 6

Misturas em que composto IIA é metalaxil-M, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 7

20 Misturas em que composto IIA é ciproconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 8

Misturas em que composto IIA é epoxiconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

25 Tabela 9

Misturas em que composto IIA é fenbuconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 10

Misturas em que composto IIA é fluquinconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 11

5 Misturas em que composto IIA é flutriafol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 12

Misturas em que composto IIA é ipconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

10 Tabela 13

Misturas em que composto IIA é metconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 14

15 Misturas em que composto IIA é propiconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 15

20 Misturas em que composto IIA é protioconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 16

Misturas em que composto IIA é tebuconazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 17

25 Misturas em que composto IIA é triadimenol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 18

Misturas em que composto IIA é triticonazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 19

Misturas em que composto IIA é imazalil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 20

5 Misturas em que composto IIA é procloraz, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 21

Misturas em que composto IIA é carbendazim, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

10 Tabela 22

Misturas em que composto IIA é tiabendazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 23

15 Misturas em que composto IIA é etaboxam, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 24

Misturas em que composto IIA é himexazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 25

20 Misturas em que composto IIA é pirimetanil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 26

Misturas em que composto IIA é fludioxonil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

25 Tabela 27

Misturas em que composto IIA é aldimorf, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 28

Misturas em que composto IIA é dodemorf, e a combinação de

compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 29

Misturas em que composto IIA é fenpropimorf, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 30

Misturas em que composto IIA é iprodiona, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 31

Misturas em que composto IIA é captan, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 32

Misturas em que composto IIA é fenoxanil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 33

Misturas em que composto IIA é probenazol, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 34

Misturas em que composto IIA é mancozeb, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 35

Misturas em que composto IIA é metiram, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 36

Misturas em que composto IIA é tiram, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 37

Misturas em que composto IIA é ziram, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 38

Misturas em que composto IIA é guazatina, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 39

5 Misturas em que composto IIA é tiofanato-metil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 40

10 Misturas em que composto IIA é clorotalonil, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela 41

Misturas em que composto IIA é metrafenona, e a combinação de compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da tabela Q.

Tabela Q

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-1	azoxistrobina	-
M-2	azoxistrobina	boscalid
M-3	azoxistrobina	metalaxil
M-4	azoxistrobina	ciproconazol
M-5	azoxistrobina	epoxiconazol
M-6	azoxistrobina	fenbuconazol
M-7	azoxistrobina	fluquinconazol
M-8	azoxistrobina	flutriafol
M-9	azoxistrobina	ipconazol
M-10	azoxistrobina	metconazol
M-11	azoxistrobina	propiconazol
M-12	azoxistrobina	protioconazol
M-13	azoxistrobina	tebuconazol
M-14	azoxistrobina	triadimenol
M-15	azoxistrobina	triticonazol
M-16	azoxistrobina	imazalil
M-17	azoxistrobina	procloraz
M-18	azoxistrobina	carbendazim
M-19	azoxistrobina	tiabendazol
M-20	azoxistrobina	etaboxam
M-21	azoxistrobina	himexazol
M-22	azoxistrobina	pirimetanil
M-23	azoxistrobina	fludioxonil
M-24	azoxistrobina	aldimorf
M-25	azoxistrobina	dodemorf

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-26	azoxistrobina	fenpropimorf
M-27	azoxistrobina	iprodiona
M-28	azoxistrobina	captan
M-29	azoxistrobina	fenoxanil
M-30	azoxistrobina	probenazol
M-31	azoxistrobina	mancozeb
M-32	azoxistrobina	metiram
M-33	azoxistrobina	tiram
M-34	azoxistrobina	ziram
M-35	azoxistrobina	guazatina
M-36	azoxistrobina	tiofanato-metil
M-37	azoxistrobina	clorotalonil
M-38	azoxistrobina	metrafenona
M-39	trifloxistrobina	-
M-40	trifloxistrobina	boscalid
M-41	trifloxistrobina	metalaxil
M-42	trifloxistrobina	ciproconazol
M-43	trifloxistrobina	epoxiconazol
M-44	trifloxistrobina	fenbuconazol
M-45	trifloxistrobina	fluquinconazol
M-46	trifloxistrobina	flutriafol
M-47	trifloxistrobina	ipconazol
M-48	trifloxistrobina	metconazol
M-49	trifloxistrobina	propiconazol

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-50	trifloxistrobina	protioconazol
M-51	trifloxistrobina	tebuconazol
M-52	trifloxistrobina	triadimenol
M-53	trifloxistrobina	triticonazol
M-54	trifloxistrobina	imazalil
M-55	trifloxistrobina	procloraz
M-56	trifloxistrobina	carbendazim
M-57	trifloxistrobina	tiabendazol
M-58	trifloxistrobina	etaboxam
M-59	trifloxistrobina	himexazol
M-60	trifloxistrobina	pirimetanil
M-61	trifloxistrobina	fludioxonil
M-62	trifloxistrobina	aldimorf
M-63	trifloxistrobina	dodemorf
M-64	trifloxistrobina	fenpropimorf
M-65	trifloxistrobina	iprodiona
M-66	trifloxistrobina	captan
M-67	trifloxistrobina	fenoxanil
M-68	trifloxistrobina	probenazol
M-69	trifloxistrobina	mancozeb
M-70	trifloxistrobina	metiram
M-71	trifloxistrobina	tiram
M-72	trifloxistrobina	ziram
M-73	trifloxistrobina	guazatina
M-74	trifloxistrobina	tiofanato-metil
M-75	trifloxistrobina	clorotalonil
M-76	trifloxistrobina	metrafenona
M-77	orisastrobina	-
M-78	orisastrobina	boscalid
M-79	orisastrobina	metalaxil
M-80	orisastrobina	ciproconazol
M-81	orisastrobina	epoxiconazol
M-82	orisastrobina	fenbuconazol
M-83	orisastrobina	fluquinconazol
M-84	orisastrobina	flutriafol
M-85	orisastrobina	ipconazol
M-86	orisastrobina	metconazol
M-87	orisastrobina	propiconazol
M-88	orisastrobina	protioconazol
M-89	orisastrobina	tebuconazol
M-90	orisastrobina	triadimenol
M-91	orisastrobina	triticonazol
M-92	orisastrobina	imazalil
M-93	orisastrobina	procloraz
M-94	orisastrobina	carbendazim
M-95	orisastrobina	tiabendazol
M-96	orisastrobina	etaboxam
M-97	orisastrobina	himexazol
M-98	orisastrobina	pirimetanil
M-99	orisastrobina	fludioxonil

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-100	orisastrobina	aldimorf
M-101	orisastrobina	dodemorf
M-102	orisastrobina	fenpropimorf
M-103	orisastrobina	iprodiona
M-104	orisastrobina	captan
M-105	orisastrobina	fenoxanil
M-106	orisastrobina	probenazol
M-107	orisastrobina	mancozeb
M-108	orisastrobina	metiram
M-109	orisastrobina	tiram
M-110	orisastrobina	ziram
M-111	orisastrobina	guazatina
M-112	orisastrobina	tiofanato-metil
M-113	orisastrobina	clorotalonil
M-114	orisastrobina	metrafenona
M-115	piraclostrobina	-
M-116	piraclostrobina	boscalid
M-117	piraclostrobina	metalaxil
M-118	piraclostrobina	ciproconazol
M-119	piraclostrobina	epoxiconazol
M-120	piraclostrobina	fenbuconazol
M-121	piraclostrobina	fluquinconazol
M-122	piraclostrobina	flutriafol
M-123	piraclostrobina	ipconazol
M-124	piraclostrobina	metconazol
M-125	piraclostrobina	propiconazol
M-126	piraclostrobina	protioconazol
M-127	piraclostrobina	tebuconazol
M-128	piraclostrobina	triadimenol
M-129	piraclostrobina	triticonazol
M-130	piraclostrobina	imazalil
M-131	piraclostrobina	procloraz
M-132	piraclostrobina	carbendazim
M-133	piraclostrobina	tiabendazol
M-134	piraclostrobina	etaboxam
M-135	piraclostrobina	himexazol
M-136	piraclostrobina	pirimetanil
M-137	piraclostrobina	fludioxonil
M-138	piraclostrobina	aldimorf
M-139	piraclostrobina	dodemorf
M-140	piraclostrobina	fenpropimorf
M-141	piraclostrobina	iprodiona
M-142	piraclostrobina	captan
M-143	piraclostrobina	fenoxanil
M-144	piraclostrobina	probenazol
M-145	piraclostrobina	mancozeb
M-146	piraclostrobina	metiram
M-147	piraclostrobina	tiram
M-148	piraclostrobina	ziram
M-149	piraclostrobina	guazatina

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-150	piraclostrobina	tiofanato-metil
M-151	piraclostrobina	clorotalonil
M-152	piraclostrobina	metrafenona
M-153	boscalid	-
M-154	boscalid	metalaxil
M-155	boscalid	ciproconazol
M-156	boscalid	epoxiconazol
M-157	boscalid	fenbuconazol
M-158	boscalid	fluquinconazol
M-159	boscalid	flutriafol
M-160	boscalid	ipconazol
M-161	boscalid	metconazol
M-162	boscalid	propiconazol
M-163	boscalid	protioconazol
M-164	boscalid	tebuconazol
M-165	boscalid	triadimenol
M-166	boscalid	triticonazol
M-167	boscalid	imazalil
M-168	boscalid	procloraz
M-169	boscalid	carbendazim
M-170	boscalid	tiabendazol
M-171	boscalid	etaboxam
M-172	boscalid	himexazol
M-173	boscalid	pirimetanil
M-174	boscalid	fludioxonil
M-175	boscalid	aldimorf
M-176	boscalid	dodemorf
M-177	boscalid	fenpropimorf
M-178	boscalid	iprodiona
M-179	boscalid	captan
M-180	boscalid	fenoxanil
M-181	boscalid	probenazol
M-182	boscalid	mancozeb
M-183	boscalid	metiram
M-184	boscalid	tiram
M-185	boscalid	ziram
M-186	boscalid	guazatina
M-187	boscalid	tiofanato-metil
M-188	boscalid	clorotalonil
M-189	boscalid	metrafenona
M-190	metalaxil	-
M-191	metalaxil	ciproconazol
M-192	metalaxil	epoxiconazol
M-193	metalaxil	fenbuconazol
M-194	metalaxil	fluquinconazol
M-195	metalaxil	flutriafol
M-196	metalaxil	ipconazol

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-197	metalaxil	metconazol
M-198	metalaxil	propiconazol
M-199	metalaxil	protioconazol
M-200	metalaxil	tebuconazol
M-201	metalaxil	triadimenol
M-202	metalaxil	triticonazol
M-203	metalaxil	imazalil
M-204	metalaxil	procloraz
M-205	metalaxil	carbendazim
M-206	metalaxil	tiabendazol
M-207	metalaxil	etaboxam
M-208	metalaxil	himexazol
M-209	metalaxil	pirimetanil
M-210	metalaxil	fludioxonil
M-211	metalaxil	aldimorf
M-212	metalaxil	dodemorf
M-213	metalaxil	fenpropimorf
M-214	metalaxil	iprodiona
M-215	metalaxil	captan
M-216	metalaxil	fenoxanil
M-217	metalaxil	probenazol
M-218	metalaxil	mancozeb
M-219	metalaxil	metiram
M-220	metalaxil	tiram
M-221	metalaxil	ziram
M-222	metalaxil	guazatina
M-223	metalaxil	tiofanato-metil
M-224	metalaxil	clorotalonil
M-225	metalaxil	metrafenona
M-226	ciproconazol	-
M-227	ciproconazol	epoxiconazol
M-228	ciproconazol	fenbuconazol
M-229	ciproconazol	fluquinconazol
M-230	ciproconazol	flutriafol
M-231	ciproconazol	ipconazol
M-232	ciproconazol	metconazol
M-233	ciproconazol	propiconazol
M-234	ciproconazol	protioconazol
M-235	ciproconazol	tebuconazol
M-236	ciproconazol	triadimenol
M-237	ciproconazol	triticonazol
M-238	ciproconazol	imazalil
M-239	ciproconazol	procloraz
M-240	ciproconazol	carbendazim
M-241	ciproconazol	tiabendazol
M-242	ciproconazol	etaboxam
M-243	ciproconazol	himexazol
M-244	ciproconazol	pirimetanil
M-245	ciproconazol	fludioxonil
M-246	ciproconazol	aldimorf

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-247	ciproconazol	dodemorf
M-248	ciproconazol	fenpropimorf
M-249	ciproconazol	iprodiona
M-250	ciproconazol	captan
M-251	ciproconazol	fenoxanil
M-252	ciproconazol	probenazol
M-253	ciproconazol	mancozeb
M-254	ciproconazol	metiram
M-255	ciproconazol	tiram
M-256	ciproconazol	ziram
M-257	ciproconazol	guazatina
M-258	ciproconazol	tiofanato-metil
M-259	ciproconazol	clorotalonil
M-260	ciproconazol	metrafenona
M-261	epoxiconazol	-
M-262	epoxiconazol	fenbuconazol
M-263	epoxiconazol	fluquinconazol
M-264	epoxiconazol	flutriafol
M-265	epoxiconazol	ipconazol
M-266	epoxiconazol	metconazol
M-267	epoxiconazol	propiconazol
M-268	epoxiconazol	protioconazol
M-269	epoxiconazol	tebuconazol
M-270	epoxiconazol	triadimenol
M-271	epoxiconazol	triticonazol
M-272	epoxiconazol	imazalil
M-273	epoxiconazol	procloraz
M-274	epoxiconazol	carbendazim
M-275	epoxiconazol	tiabendazol
M-276	epoxiconazol	etaboxam
M-277	epoxiconazol	himexazol
M-278	epoxiconazol	pirimetanil
M-279	epoxiconazol	fludioxonil
M-280	epoxiconazol	aldimorf
M-281	epoxiconazol	dodemorf
M-282	epoxiconazol	fenpropimorf
M-283	epoxiconazol	iprodiona
M-284	epoxiconazol	captan
M-285	epoxiconazol	fenoxanil
M-286	epoxiconazol	probenazol
M-287	epoxiconazol	mancozeb
M-288	epoxiconazol	metiram
M-289	epoxiconazol	tiram
M-290	epoxiconazol	ziram
M-291	epoxiconazol	guazatina
M-292	epoxiconazol	tiofanato-metil
M-293	epoxiconazol	clorotalonil
M-294	epoxiconazol	metrafenona
M-295	fenbuconazol	-
M-296	fenbuconazol	fluquinconazol

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
		ol
M-297	fenbuconazol	flutriafol
M-298	fenbuconazol	ipconazol
M-299	fenbuconazol	metconazol
M-300	fenbuconazol	propiconazol
M-301	fenbuconazol	protioconazol
M-302	fenbuconazol	tebuconazol
M-303	fenbuconazol	triadimenol
M-304	fenbuconazol	triticonazol
M-305	fenbuconazol	imazalil
M-306	fenbuconazol	procloraz
M-307	fenbuconazol	carbendazim
M-308	fenbuconazol	tiabendazol
M-309	fenbuconazol	etaboxam
M-310	fenbuconazol	himexazol
M-311	fenbuconazol	pirimetanil
M-312	fenbuconazol	fludioxonil
M-313	fenbuconazol	aldimorf
M-314	fenbuconazol	dodemorf
M-315	fenbuconazol	fenpropimorf
M-316	fenbuconazol	iprodiona
M-317	fenbuconazol	captan
M-318	fenbuconazol	fenoxanil
M-319	fenbuconazol	probenazol
M-320	fenbuconazol	mancozeb
M-321	fenbuconazol	metiram
M-322	fenbuconazol	tiram
M-323	fenbuconazol	ziram
M-324	fenbuconazol	guazatina
M-325	fenbuconazol	tiofanato-metil
M-326	fenbuconazol	clorotalonil
M-327	fenbuconazol	metrafenona
M-328	fluquinconazol	-
M-329	fluquinconazol	flutriafol
M-330	fluquinconazol	ipconazol
M-331	fluquinconazol	metconazol
M-332	fluquinconazol	propiconazol
M-333	fluquinconazol	protioconazol
M-334	fluquinconazol	tebuconazol
M-335	fluquinconazol	triadimenol
M-336	fluquinconazol	triticonazol
M-337	fluquinconazol	imazalil
M-338	fluquinconazol	procloraz
M-339	fluquinconazol	carbendazim
M-340	fluquinconazol	tiabendazol
M-341	fluquinconazol	etaboxam
M-342	fluquinconazol	himexazol
M-343	fluquinconazol	pirimetanil
M-344	fluquinconazol	fludioxonil
M-345	fluquinconazol	aldimorf
M-346	fluquinconazol	dodemorf
M-347	fluquinconazol	fenpropimorf

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-348	fluquinconazol	iprodiona
M-349	fluquinconazol	captan
M-350	fluquinconazol	fenoxanil
M-351	fluquinconazol	probenazol
M-352	fluquinconazol	mancozeb
M-353	fluquinconazol	metiram
M-354	fluquinconazol	tiram
M-355	fluquinconazol	ziram
M-356	fluquinconazol	guazatina
M-357	fluquinconazol	tiofanato-metil
M-358	fluquinconazol	clorotalonil
M-359	fluquinconazol	metrafenona
M-360	flutriafol	-
M-361	flutriafol	ipconazol
M-362	flutriafol	metconazol
M-363	flutriafol	propiconazol
M-364	flutriafol	protioconazol
M-365	flutriafol	tebuconazol
M-366	flutriafol	triadimenol
M-367	flutriafol	triticonazol
M-368	flutriafol	imazalil
M-369	flutriafol	procloraz
M-370	flutriafol	carbendazim
M-371	flutriafol	tiabendazol
M-372	flutriafol	etaboxam
M-373	flutriafol	himexazol
M-374	flutriafol	pirimetanil
M-375	flutriafol	fludioxonil
M-376	flutriafol	aldimorf
M-377	flutriafol	dodemorf
M-378	flutriafol	fenpropimorf
M-379	flutriafol	iprodiona
M-380	flutriafol	captan
M-381	flutriafol	fenoxanil
M-382	flutriafol	probenazol
M-383	flutriafol	mancozeb
M-384	flutriafol	metiram
M-385	flutriafol	tiram
M-386	flutriafol	ziram
M-387	flutriafol	guazatina
M-388	flutriafol	tiofanato-metil
M-389	flutriafol	clorotalonil
M-390	flutriafol	metrafenona
M-391	ipconazol	-
M-392	ipconazol	metconazol
M-393	ipconazol	propiconazol
M-394	ipconazol	protioconazol
M-395	ipconazol	tebuconazol
M-396	ipconazol	triadimenol
M-397	ipconazol	triticonazol
M-398	ipconazol	imazalil
M-399	ipconazol	procloraz

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-400	ipconazol	carbendazim
M-401	ipconazol	tiabendazol
M-402	ipconazol	etaboxam
M-403	ipconazol	himexazol
M-404	ipconazol	pirimetanil
M-405	ipconazol	fludioxonil
M-406	ipconazol	aldimorf
M-407	ipconazol	dodemorf
M-408	ipconazol	fenpropimorf
M-409	ipconazol	iprodiona
M-410	ipconazol	captan
M-411	ipconazol	fenoxanil
M-412	ipconazol	probenazol
M-413	ipconazol	mancozeb
M-414	ipconazol	metiram
M-415	ipconazol	tiram
M-416	ipconazol	ziram
M-417	ipconazol	guazatina
M-418	ipconazol	tiofanato-metil
M-419	ipconazol	clorotalonil
M-420	ipconazol	metrafenona
M-421	metconazol	-
M-422	metconazol	propiconazol
M-423	metconazol	protioconazol
M-424	metconazol	tebuconazol
M-425	metconazol	triadimenol
M-426	metconazol	triticonazol
M-427	metconazol	imazalil
M-428	metconazol	procloraz
M-429	metconazol	carbendazim
M-430	metconazol	tiabendazol
M-431	metconazol	etaboxam
M-432	metconazol	himexazol
M-433	metconazol	pirimetanil
M-434	metconazol	fludioxonil
M-435	metconazol	aldimorf
M-436	metconazol	dodemorf
M-437	metconazol	fenpropimorf
M-438	metconazol	iprodiona
M-439	metconazol	captan
M-440	metconazol	fenoxanil
M-441	metconazol	probenazol
M-442	metconazol	mancozeb
M-443	metconazol	metiram
M-444	metconazol	tiram
M-445	metconazol	ziram
M-446	metconazol	guazatina
M-447	metconazol	tiofanato-metil
M-448	metconazol	clorotalonil
M-449	metconazol	metrafenona
M-450	propiconazol	-
M-451	propiconazol	protioconazol

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
		I
M-452	propiconazol	tebuconazol
M-453	propiconazol	triadimenol
M-454	propiconazol	triticonazol
M-455	propiconazol	imazalil
M-456	propiconazol	procloraz
M-457	propiconazol	carbendazim
M-458	propiconazol	tiabendazol
M-459	propiconazol	etaboxam
M-460	propiconazol	himexazol
M-461	propiconazol	pirimetanil
M-462	propiconazol	fludioxonil
M-463	propiconazol	aldimorf
M-464	propiconazol	dodemorf
M-465	propiconazol	fenpropimorf
M-466	propiconazol	iprodiona
M-467	propiconazol	captan
M-468	propiconazol	fenoxanil
M-469	propiconazol	probenazol
M-470	propiconazol	mancozeb
M-471	propiconazol	metiram
M-472	propiconazol	tiram
M-473	propiconazol	ziram
M-474	propiconazol	guazatina
M-475	propiconazol	tiofanato-metil
M-476	propiconazol	clorotalonil
M-477	propiconazol	metrafenona
M-478	protioconazol	-
M-479	protioconazol	tebuconazol
M-480	protioconazol	triadimenol
M-481	protioconazol	triticonazol
M-482	protioconazol	imazalil
M-483	protioconazol	procloraz
M-484	protioconazol	carbendazim
M-485	protioconazol	tiabendazol
M-486	protioconazol	etaboxam
M-487	protioconazol	himexazol
M-488	protioconazol	pirimetanil
M-489	protioconazol	fludioxonil
M-490	protioconazol	aldimorf
M-491	protioconazol	dodemorf
M-492	protioconazol	fenpropimorf
M-493	protioconazol	iprodiona
M-494	protioconazol	captan
M-495	protioconazol	fenoxanil
M-496	protioconazol	probenazol
M-497	protioconazol	mancozeb
M-498	protioconazol	metiram
M-499	protioconazol	tiram
M-500	protioconazol	ziram
M-501	protioconazol	guazatina
M-502	protioconazol	tiofanato-metil
M-503	protioconazol	clorotalonil

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-504	protioconazol	metrafenona
M-505	tebuconazol	-
M-506	tebuconazol	triadimenol
M-507	tebuconazol	triticonazol
M-508	tebuconazol	imazalil
M-509	tebuconazol	procloraz
M-510	tebuconazol	carbendazim
M-511	tebuconazol	tiabendazol
M-512	tebuconazol	etaboxam
M-513	tebuconazol	himexazol
M-514	tebuconazol	pirimetanil
M-515	tebuconazol	fludioxonil
M-516	tebuconazol	aldimorf
M-517	tebuconazol	dodemorf
M-518	tebuconazol	fenpropimorf
M-519	tebuconazol	iprodiona
M-520	tebuconazol	captan
M-521	tebuconazol	fenoxanil
M-522	tebuconazol	probenazol
M-523	tebuconazol	mancozeb
M-524	tebuconazol	metiram
M-525	tebuconazol	tiram
M-526	tebuconazol	ziram
M-527	tebuconazol	guazatina
M-528	tebuconazol	tiofanato-metil
M-529	tebuconazol	clorotalonil
M-530	tebuconazol	metrafenona
M-531	triadimenol	-
M-532	triadimenol	triticonazol
M-533	triadimenol	imazalil
M-534	triadimenol	procloraz
M-535	triadimenol	carbendazim
M-536	triadimenol	tiabendazol
M-537	triadimenol	etaboxam
M-538	triadimenol	himexazol
M-539	triadimenol	pirimetanil
M-540	triadimenol	fludioxonil
M-541	triadimenol	aldimorf
M-542	triadimenol	dodemorf
M-543	triadimenol	fenpropimorf
M-544	triadimenol	iprodiona
M-545	triadimenol	captan
M-546	triadimenol	fenoxanil
M-547	triadimenol	probenazol
M-548	triadimenol	mancozeb
M-549	triadimenol	metiram
M-550	triadimenol	tiram
M-551	triadimenol	ziram
M-552	triadimenol	guazatina
M-553	triadimenol	tiofanato-metil
M-554	triadimenol	clorotalonil
M-555	triadimenol	metrafenona
M-556	triticonazol	-

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-557	triticonazol	imazalil
M-558	triticonazol	procloraz
M-559	triticonazol	carbendazim
M-560	triticonazol	tiabendazol
M-561	triticonazol	etaboxam
M-562	triticonazol	himexazol
M-563	triticonazol	pirimetanil
M-564	triticonazol	fludioxonil
M-565	triticonazol	aldimorf
M-566	triticonazol	dodemorf
M-567	triticonazol	fenpropimorf
M-568	triticonazol	iprodiona
M-569	triticonazol	captan
M-570	triticonazol	fenoxanil
M-571	triticonazol	probenazol
M-572	triticonazol	mancozeb
M-573	triticonazol	metiram
M-574	triticonazol	tiram
M-575	triticonazol	ziram
M-576	triticonazol	guazatina
M-577	triticonazol	tiofanato-metil
M-578	triticonazol	clorotalonil
M-579	triticonazol	metrafenona
M-580	imazalil	-
M-581	imazalil	procloraz
M-582	imazalil	carbendazim
M-583	imazalil	tiabendazol
M-584	imazalil	etaboxam
M-585	imazalil	himexazol
M-586	imazalil	pirimetanil
M-587	imazalil	fludioxonil
M-588	imazalil	aldimorf
M-589	imazalil	dodemorf
M-590	imazalil	fenpropimorf
M-591	imazalil	iprodiona
M-592	imazalil	captan
M-593	imazalil	fenoxanil
M-594	imazalil	probenazol
M-595	imazalil	mancozeb
M-596	imazalil	metiram
M-597	imazalil	tiram
M-598	imazalil	ziram
M-599	imazalil	guazatina
M-600	imazalil	tiofanato-metil
M-601	imazalil	clorotalonil
M-602	imazalil	metrafenona
M-603	procloraz	-
M-604	procloraz	carbendazim
M-605	procloraz	tiabendazol
M-606	procloraz	etaboxam
M-607	procloraz	himexazol
M-608	procloraz	pirimetanil
M-609	procloraz	fludioxonil

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-610	procloraz	aldimorf
M-611	procloraz	dodemorf
M-612	procloraz	fenpropimorf
M-613	procloraz	iprodiona
M-614	procloraz	captan
M-615	procloraz	fenoxanil
M-616	procloraz	probenazol
M-617	procloraz	mancozeb
M-618	procloraz	metiram
M-619	procloraz	tiram
M-620	procloraz	ziram
M-621	procloraz	guazatina
M-622	procloraz	tiofanato-metil
M-623	procloraz	clorotalonil
M-624	procloraz	metrafenona
M-625	carbendazim	-
M-626	carbendazim	tiabendazol
M-627	carbendazim	etaboxam
M-628	carbendazim	himexazol
M-629	carbendazim	pirimetanil
M-630	carbendazim	fludioxonil
M-631	carbendazim	aldimorf
M-632	carbendazim	dodemorf
M-633	carbendazim	fenpropimorf
M-634	carbendazim	iprodiona
M-635	carbendazim	captan
M-636	carbendazim	fenoxanil
M-637	carbendazim	probenazol
M-638	carbendazim	mancozeb
M-639	carbendazim	metiram
M-640	carbendazim	tiram
M-641	carbendazim	ziram
M-642	carbendazim	guazatina
M-643	carbendazim	tiofanato-metil
M-644	carbendazim	clorotalonil
M-645	carbendazim	metrafenona
M-646	tiabendazol	-
M-647	tiabendazol	etaboxam
M-648	tiabendazol	himexazol
M-649	tiabendazol	pirimetanil
M-650	tiabendazol	fludioxonil
M-651	tiabendazol	aldimorf
M-652	tiabendazol	dodemorf
M-653	tiabendazol	fenpropimorf
M-654	tiabendazol	iprodiona
M-655	tiabendazol	captan
M-656	tiabendazol	fenoxanil
M-657	tiabendazol	probenazol
M-658	tiabendazol	mancozeb
M-659	tiabendazol	metiram
M-660	tiabendazol	tiram
M-661	tiabendazol	ziram

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-662	tiabendazol	guazatina
M-663	tiabendazol	tiofanato-metil
M-664	tiabendazol	clorotalonil
M-665	tiabendazol	metrafenona
M-666	etaboxam	-
M-667	etaboxam	himexazol
M-668	etaboxam	pirimetanil
M-669	etaboxam	fludioxonil
M-670	etaboxam	aldimorf
M-671	etaboxam	dodemorf
M-672	etaboxam	fenpropimorf
M-673	etaboxam	iprodiona
M-674	etaboxam	captan
M-675	etaboxam	fenoxanil
M-676	etaboxam	probenazol
M-677	etaboxam	mancozeb
M-678	etaboxam	metiram
M-679	etaboxam	tiram
M-680	etaboxam	ziram
M-681	etaboxam	guazatina
M-682	etaboxam	tiofanato-metil
M-683	etaboxam	clorotalonil
M-684	etaboxam	metrafenona
M-685	himexazol	-
M-686	himexazol	pirimetanil
M-687	himexazol	fludioxonil
M-688	himexazol	aldimorf
M-689	himexazol	dodemorf
M-690	himexazol	fenpropimorf
M-691	himexazol	iprodiona
M-692	himexazol	captan
M-693	himexazol	fenoxanil
M-694	himexazol	probenazol
M-695	himexazol	mancozeb
M-696	himexazol	metiram
M-697	himexazol	tiram
M-698	himexazol	ziram
M-699	himexazol	guazatina
M-700	himexazol	tiofanato-metil
M-701	himexazol	clorotalonil
M-702	himexazol	metrafenona
M-703	pirimetanil	-
M-704	pirimetanil	fludioxonil
M-705	pirimetanil	aldimorf
M-706	pirimetanil	dodemorf
M-707	pirimetanil	fenpropimorf
M-708	pirimetanil	iprodiona
M-709	pirimetanil	captan
M-710	pirimetanil	fenoxanil
M-711	pirimetanil	probenazol
M-712	pirimetanil	mancozeb

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-713	pirimetanil	metiram
M-714	pirimetanil	tiram
M-715	pirimetanil	ziram
M-716	pirimetanil	guazatina
M-717	pirimetanil	tiofanato-metil
M-718	pirimetanil	clorotalonil
M-719	pirimetanil	metrafenona
M-720	fludioxonil	-
M-721	fludioxonil	aldimorf
M-722	fludioxonil	dodemorf
M-723	fludioxonil	fenpropimorf
M-724	fludioxonil	iprodiona
M-725	fludioxonil	captan
M-726	fludioxonil	fenoxanil
M-727	fludioxonil	probenazol
M-728	fludioxonil	mancozeb
M-729	fludioxonil	metiram
M-730	fludioxonil	tiram
M-731	fludioxonil	ziram
M-732	fludioxonil	guazatina
M-733	fludioxonil	tiofanato-metil
M-734	fludioxonil	clorotalonil
M-735	fludioxonil	metrafenona
M-736	aldimorf	-
M-737	aldimorf	dodemorf
M-738	aldimorf	fenpropimorf
M-739	aldimorf	iprodiona
M-740	aldimorf	captan
M-741	aldimorf	fenoxanil
M-742	aldimorf	probenazol
M-743	aldimorf	mancozeb
M-744	aldimorf	metiram
M-745	aldimorf	tiram
M-746	aldimorf	ziram
M-747	aldimorf	guazatina
M-748	aldimorf	tiofanato-metil
M-749	aldimorf	clorotalonil
M-750	aldimorf	metrafenona
M-751	dodemorf	-
M-752	dodemorf	fenpropimorf
M-753	dodemorf	iprodiona
M-754	dodemorf	captan
M-755	dodemorf	fenoxanil
M-756	dodemorf	probenazol
M-757	dodemorf	mancozeb
M-758	dodemorf	metiram
M-759	dodemorf	tiram
M-760	dodemorf	ziram
M-761	dodemorf	guazatina
M-762	dodemorf	tiofanato-metil

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-763	dodemorf	clorotalonil
M-764	dodemorf	metrafenona
M-765	fenpropimorf	-
M-766	fenpropimorf	iprodiona
M-767	fenpropimorf	captan
M-768	fenpropimorf	fenoxanil
M-769	fenpropimorf	probenazol
M-770	fenpropimorf	mancozeb
M-771	fenpropimorf	metiram
M-772	fenpropimorf	tiram
M-773	fenpropimorf	ziram
M-774	fenpropimorf	guazatina
M-775	fenpropimorf	tiofanato-metil
M-776	fenpropimorf	clorotalonil
M-777	fenpropimorf	metrafenona
M-778	iprodiona	-
M-779	iprodiona	captan
M-780	iprodiona	fenoxanil
M-781	iprodiona	probenazol
M-782	iprodiona	mancozeb
M-783	iprodiona	metiram
M-784	iprodiona	tiram
M-785	iprodiona	ziram
M-786	iprodiona	guazatina
M-787	iprodiona	tiofanato-metil
M-788	iprodiona	clorotalonil
M-789	iprodiona	metrafenona
M-790	captan	-
M-791	captan	fenoxanil
M-792	captan	probenazol
M-793	captan	mancozeb
M-794	captan	metiram
M-795	captan	tiram
M-796	captan	ziram
M-797	captan	guazatina
M-798	captan	tiofanato-metil
M-799	captan	clorotalonil
M-800	captan	metrafenona
M-801	fenoxanil	-
M-802	fenoxanil	probenazol
M-803	fenoxanil	mancozeb
M-804	fenoxanil	metiram
M-805	fenoxanil	tiram
M-806	fenoxanil	ziram
M-807	fenoxanil	guazatina
M-808	fenoxanil	tiofanato-metil
M-809	fenoxanil	clorotalonil
M-810	fenoxanil	metrafenona
M-811	probenazol	-

Mistura No.	Composto IIB1	Composto IIB2
M-812	probenazol	mancozeb
M-813	probenazol	metiram
M-814	probenazol	tiram
M-815	probenazol	ziram
M-816	probenazol	guazatina
M-817	probenazol	tiofanato-metil
M-818	probenazol	clorotalonil
M-819	probenazol	metrafenona
M-820	mancozeb	-
M-821	mancozeb	metiram
M-822	mancozeb	tiram
M-823	mancozeb	ziram
M-824	mancozeb	guazatina
M-825	mancozeb	tiofanato-metil
M-826	mancozeb	clorotalonil
M-827	mancozeb	metrafenona
M-828	metiram	-
M-829	metiram	tiram
M-830	metiram	ziram
M-831	metiram	guazatina
M-832	metiram	tiofanato-metil
M-833	metiram	clorotalonil
M-834	metiram	metrafenona
M-835	tiram	-
M-836	tiram	ziram
M-837	tiram	guazatina
M-838	tiram	tiofanato-metil
M-839	tiram	clorotalonil
M-840	tiram	metrafenona
M-841	ziram	-
M-842	ziram	guazatina
M-843	ziram	tiofanato-metil
M-844	ziram	clorotalonil
M-845	ziram	metrafenona
M-846	guazatina	-
M-847	guazatina	tiofanato-metil
M-848	guazatina	clorotalonil
M-849	guazatina	metrafenona
M-850	tiofanato-metil	-
M-851	tiofanato-metil	clorotalonil
M-852	tiofanato-metil	metrafenona
M-853	clorotalonil	-
M-854	clorotalonil	metrafenona
M-855	metrafenona	-

A modificação cristalina IV e o um ou mais composto(s) dos grupos A.1 – A.15 são normalmente aplicados em uma razão em peso de

500:1 a 1:100, preferivelmente de 20:1 a 1:50, em particular de 5:1 a 1:20,

O acima mencionado aplica-se também a relações de combinações de modificação IV com compostos fungicidas IIA. Compostos IIB são normalmente combinados com modificação I em razões de 100:1 a 1:100,

Dependendo do efeito desejado, as taxas de aplicação das misturas de acordo com a invenção são de 5 g/ha a 2.000 g/ha, preferivelmente de 50 a 1.500 g/ha, em particular de 50 a 750 g/ha.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser aplicadas a qualquer e todos os estágios de desenvolvimento, tais como ovo, larva, pupa e adulto. As pragas podem ser controladas colocando a praga alvo, seu fornecimento de alimento, habitat, solo de germinação e seu locus em contato com uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, as misturas ou as composições de acordo com a invenção.

“Locus” significa uma planta, semente, solo, área, material ou ambiente em que uma praga cresce ou pode crescer.

No geral, “quantidade pesticidamente eficaz” significa a quantidade da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção necessárias para obter um efeito observável no crescimento, incluindo os efeitos de necrose, morte, retardo, prevenção e remoção, destruição, ou de outra maneira diminuindo a ocorrência e atividade do organismo alvo. A quantidade pesticidamente eficaz pode variar para as várias misturas / composições usadas na invenção. Uma quantidade pesticidamente eficaz das misturas / composições também variará de acordo com as condições frequentes, tais como efeito e duração pesticida desejados, tempo, espécies alvo, locus, modo de aplicação, e similares.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção também podem ser empregadas para proteger plantas

do ataque ou infestação por insetos, acarídeos ou nematódeos compreendendo colocar em contato com uma planta ou solo ou água em que a planta está crescendo.

5 No contexto da presente invenção, o termo planta refere-se a uma planta toda, uma parte da planta ou o material de propagação da planta, isto é, a semente ou muda.

Plantas que podem ser tratadas com a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção inclui todas as plantas modificadas geneticamente ou plantas transgênicas, por exemplo,
10 lavouras que toleram a ação de herbicidas ou fungicidas ou inseticidas devido a produção, incluindo métodos de engenharia genética, ou plantas que têm características modificadas em comparação com plantas existentes, que podem ser geradas, por exemplo, por métodos de produção tradicionais e/ou a geração de mutantes, ou por procedimentos recombinantes.

15 Algumas das misturas e composições inventivas têm ação sistêmica e podem, desta forma, ser usadas para a proteção do broto da planta contra pragas foliares, bem como para o tratamento das sementes e raízes contra pragas do solo. O termo tratamento de semente compreende todas as técnicas de tratamento de semente adequadas conhecidas na tecnologia, tais
20 como, mas sem limitações, adubo da semente, revestimento da semente, polvilhamento da semente, encharcamento da semente, revestimento da película da semente, revestimento de múltiplas camadas da semente, incrustação da semente, imersão da semente, e compressão da semente.

A presente invenção também compreende sementes revestidas
25 com ou contendo a modificação cristalina IV ou as misturas ou as composições de acordo com a invenção.

O termo semente engloba sementes e propágulos da planta de todos os tipos incluindo, mas sem limitações, sementes verdadeiras, pedaços de semente, brotos secundários, ramos subterrâneos, bulbos, fruta, tubérculos,

grãos, mudas, mudas de corte e similares e significa em uma modalidade preferida sementes verdadeiras.

Semente adequada é semente de cereais, lavouras de raiz, lavouras de óleo, vegetais, pimentas, ornamentos, por exemplo, semente de
5 durum e outros trigos, cevada, aveias, centeio, milho (milho alimentar e milho de açúcar / milho adocicado e de campo), soja, lavouras de óleo, crucíferos, algodão, girassóis, bananas, arroz, óleo de semente de rícino, colza de nabo, beterraba, beterraba de forragem, berinjelas, batatas, grama, relva, gramado,
10 grama de forragem, tomates, alhos-porró, abóbora/moranga, repolho, alface de iceberg, pimenta, pepinos, melões, Espécies de Brassica, melões, feijões, ervilhas, alho, cebolas, cenouras, plantas tuberosas, tais como batatas, cana de açúcar, tabaco, uvas, petúnias, gerânio/pelargônio, tilápias e não-me-toque.

Além do mais, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção também podem ser usadas para o
15 tratamento sementes de plantas que toleram a ação de herbicidas ou fungicidas ou inseticidas ou nematocidas devido a produção, mutação e/ou métodos de engenharia genética.

Por exemplo, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser empregadas em lavouras
20 transgênica que são resistentes a herbicidas do grupo que consiste em sulfoniluréias (EP-A-0257993, U.S. Pat. No. 5.013.659), imidazolinonas (ver, por exemplo, US 6222100, WO0182685, WO0026390, WO9741218, WO9802526, WO9802527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), tipo glufosinato (ver, por exemplo, EP-A-0242236, EP-A-242246) ou tipo glifosato (ver, por exemplo,
25 WO 92/00377) ou em plantas resistentes a herbicidas selecionados do grupo de herbicidas de ciclo-hexadienona/ácido ariloxifenoxipropiônico (US 5.162.602, US 5.290.696, US 5.498.544, US 5.428.001, US 6.069.298, US 6.268.550, US 6.146.867, US 6.222.099, US 6.414.222) ou em plantas de

lavoura transgênica, por exemplo, algodão, com a capacidade de produzir Toxinas de *Bacillus thuringiensis* (Toxinas Bt) que tornam as plantas resistentes a certas pragas (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

Além disso, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser usadas também para o tratamento de sementes de plantas que têm características modificadas em comparação com plantas existentes consiste, que podem ser geradas, por exemplo, por métodos de produção tradicionais e/ou a geração de mutantes, ou por procedimentos recombinantes). Por exemplo, inúmeros casos foram descritos de modificações recombinantes de plantas de lavoura para o fim de modificar o amido sintetizado nas plantas (por exemplo, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) ou de plantas de lavoura transgênica tendo uma composição de ácido graxo modificada (WO 91/13972).

A aplicação do tratamento de semente da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção são realizados aspergindo ou polvilhando as sementes antes de semear as plantas e antes da emergência das plantas.

No tratamento de sementes as formulações correspondentes são aplicadas tratando as sementes com uma quantidade eficaz da modificação cristalina IV, as misturas ou as composições de acordo com a invenção. Aqui, as taxas de aplicação da modificação cristalina IV são geralmente de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de semente, preferivelmente de 1 g a 5 kg por 100 kg de semente, em particular de 1 g a 2,5 kg por 100 kg de semente. Para lavouras específicas, tais como alface e cebola as taxas podem ser maiores.

As misturas e as composições de acordo com a invenção são eficazes por meio tanto do contato (por meio do solo, vidro, parede, rede de dormir, carpete, partes de planta ou partes de animal), quanto ingestão (isca ou parte de planta) e por meio de trofalaxia e transferência.

Métodos de aplicação preferidos são em corpos de água, por meio do solo, rachaduras e cérvix, pastos, pilhas de adubo, esgotos, em água, no chão, parede, ou por aplicação de jato de perímetro e isca.

De acordo com uma outra modalidade preferida da invenção, para uso contra pragas de não lavoura, tais como formigas, cupins, vespas, moscas, mosquitos, grilos, cigarras, ou baratas as misturas e as composições de acordo com a invenção são preparadas em uma preparação isca.

A isca pode ser uma preparação líquida, sólida ou semi-sólida (por exemplo, um gel). A isca empregada nas misturas/composições é um produto que é suficientemente atrativo para incitar insetos, tais como formigas, cupins, vespas, moscas, mosquitos, grilos etc. ou baratas a comê-los. Estes atrativos devem ser escolhidos de estimulantes de alimentação ou ferormônios para e/ou do sexo prontamente conhecidos na tecnologia.

Métodos para controlar doenças infecciosas transmitidas por insetos (por exemplo, malária, dengue e febre amarela, filariase linfática, e leishmaniose) com a mistura inventiva e suas respectivas composições também compreendem tratar superfícies de cabanas e casas, aspersão de ar e impregnação de cortinas, tendas, itens de roupa, redes de dormir, armadilha de mosca tsé-tsé ou similares. Composições inseticidas para aplicação a fibras, tecidos, artigos de malha, não tecidos, material de rede ou lâminas de metal ou lonas preferivelmente compreendem uma composição incluindo a mistura inventiva, opcionalmente um repelente e pelo menos um aglutinante.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser usadas para proteger materiais de madeira, tais como árvores, tapumes, picadeiros, etc. e construções, tais como casas, alpendres, fábricas, mas também materiais de construção, mobílias, couros, fibras, artigos de vinil, fios e cabos elétricos etc. de formigas e/ou cupins, e para controlar formigas e cupins de ser nocivo às lavouras ou ser humano (por exemplo, quando as pragas invadem casas e lugares públicos).

No caso de tratamento do solo ou de aplicação ao lugar ou ninho de residência das pragas, a quantidade de ingrediente ativo varia de 0,0001 a 500 g por 100 m², preferivelmente de 0,001 a 20 g por 100 m².

5 Taxas de aplicação rotineiras na proteção de materiais são, por exemplo, de 0,01 g a 1.000 g de composto ativo por m² de material tratado, desejavelmente de 0,1 g a 50 g por m².

Composições inseticidas para uso na impregnação de materiais tipicamente contêm de 0,001 a 95% em peso, preferivelmente de 0,1 a 45% em peso, e mais preferivelmente de 1 a 25% em peso de pelo menos um repelente e / ou inseticida.

15 Para uso nas composições iscas, o teor típico de ingrediente ativo(s) é de 0,0001% em peso a 15% em peso, desejavelmente de 0,001% em peso a 5%% em peso de composto ativo. A composição usada também pode compreender outros aditivos, tais como um solvente do material ativo, um agente flavorizante, um agente conservante, um pigmento ou um agente amargo. Sua atratividade também pode ser melhorada por uma cor, forma ou textura especial.

20 Para uso em composições de aspersão, o teor do ingrediente ativo(s) é de 0,001 a 80% em peso, preferivelmente de 0,01 a 50% em peso e acima de tudo preferivelmente de 0,01 a 15% em peso.

Para uso no tratamento de plantas de lavoura, a taxa de aplicação do ingrediente ativo(s) pode ser na faixa de 0,1 g a 4.000 g por hectare, desejavelmente de 25 g a 600 g por hectare, mais desejavelmente de 50 g a 500 g por hectare.

25 Também foi um objetivo da presente invenção fornecer misturas adequadas para tratar, controlar, prevenir e proteger animais de sangue quente, incluindo humanos, e peixe contra infestação e infecção por pragas. Problemas que podem ser encontrados com controle de praga em animais e/ou humanos são similares aos apresentados anteriormente, quer

dizer, a necessidade para menores taxas de dosagem, e / ou melhor espectro de atividade e / ou combinação de atividade esmagadora com controle prolongado e / ou gerenciamento de resistência.

Esta invenção também fornece um método para tratar, controlar, prevenir e proteger animais de sangue quente, incluindo humanos, e peixe contra infestação e infecção por pragas das ordens Sifonáptera, Himenóptera, Hemíptera, Ortóptera, Acarina, Ftiráptera, e Díptera, que compreende administrar ou aplicar oral, tópica ou parenteralmente aos ditos animais uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção.

A invenção também fornece um processo para a preparação de uma composição para tratar, controlar, prevenir ou proteger um animal de sangue quente ou um peixe contra infestação ou infecção por pragas das ordens Sifonáptera, Himenóptera, Hemíptera, Ortóptera, Acarina, Ftiráptera, e Díptera que compreende uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção.

O método anterior é particularmente usado para controlar e prevenir infestações e infecções em animais de sangue quente, tais como gado, ovelha, suíno, camelos, veados, cavalos, aves domésticas, cabras, cães e gatos, bem como humanos.

Infestações em animais de sangue quente e peixe incluindo, mas sem limitações, piolhos, piolhos penetrantes, carrapatos, larvas nasais, keds, moscas penetrantes, moscas mucosóides, moscas, lavas de mosca miasítica, bicho de pé, mosquito, mosquitos e pulgas podem ser controladas, prevenidas ou eliminadas pela modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção.

Para administração oral a animais de sangue quente, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a

invenção podem ser formuladas na forma de alimentações de animal, pré-mistura de alimentação de animal, concentrados de alimentação de animal, pílulas, soluções, pastas, suspensões, drágeas, géis, comprimidos, pílulas grandes e cápsulas. Além do mais, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser administradas aos animais na sua água de beber. Para administração oral, a forma de dosagem escolhida deve fornecer o animal com 0,01 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal do animal por dia da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção.

Alternativamente, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser administradas aos animais parenteralmente, por exemplo, por injeção intraruminal, intramuscular, intravenosa ou subcutânea. A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser dispersas ou dissolvidas em um veículo fisiologicamente aceitável para injeção subcutânea. Alternativamente, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser formuladas em um implante para administração subcutânea. Além do mais, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser administradas transdermicamente aos animais. Para administração parenteral, a forma de dosagem escolhida deve fornecer o animal com 0,01 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal do animal por dia da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção também podem ser aplicadas topicamente aos animais na forma de imersões, poeiras, pós, anéis, medalhões, jatos, formulações do tipo tratamento localizado e para verter. Para aplicação tópica, imersões e jatos normalmente contêm 0,5 ppm a 5.000 ppm e preferivelmente 1 ppm a 3.000 ppm da modificação cristalina IV. Além do mais, a modificação

cristalina IV podem ser formuladas na forma de adesivos de ouvido para animais, particularmente quadrúpedes, tais como gado e ovelha.

As figuras e exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção e não devem ser entendidos como limitantes.

5 Figura 1: Difractograma de raios-X em pó de modificação IV

Figura 2: Análise termogravimétrica de modificação IV

Figura 3: Termograma de calorimetria de varredura diferencial de modificação IV

10 Figura 4: Difractograma de raios-X em pó de misturas de modificações I e V

Exemplos de preparação

Exemplo 1: Caracterização de uma forma sólida de fipronil como material de partida

15 Todos os procedimentos de preparação a seguir foram conduzidos com duas amostras de fipronil sólido como materiais de partida que foram obtidos de acordo com procedimentos da forma descrita em WO 01/30760, com cristalização final do produto a partir de uma mistura de solvente de monoclorobenzeno/etanol (% em peso de etanol no início da cristalização: 13%) em temperaturas de 70°C a 35°C. Esta forma sólida em

20 estudos de difractograma de raios-X provou ser fipronil cristalino de uma mistura de várias modificações cristalinas. Esta mistura foi caracterizada para consistir em modificação cristalina I e modificações cristalinas V, como para a primeira vez identificada e descrita no pedido de patente co-pendente. Um refinamento de mínimos quadrados com Programa Topas com padrões de

25 difractograma de raios-X simulados a partir de dados de cristal simples da forma I e forma V mostra que nestas duas amostras do exemplo, a porcentagem da forma I varia de 30% a 70%. Difractograma de raios-X em pó das duas amostras são mostrados na figura 4.

Independente da amostra de fipronil sólido usado como

material de partida, o procedimento de cristalização dado no exemplo a seguir deram a mesma modificação inventiva I.

Exemplo 2: Preparação de modificação IV por cristalização a partir de acetona

5 9 g de fipronil cristalino tendo uma pureza química de 96% em peso foram dissolvidos em 25 mL de acetona a 23-25°C em um frasco de fundo redondo. A mistura foi agitada a 23-25°C durante 30 minutos. Durante este tempo todo o material foi completamente dissolvido. O solvente foi evaporado lentamente em atmosfera de ar a 23-25°C por um período de cerca
10 de 15 horas. O fipronil sólido cristalino seco obtido tem o difractograma de raios-X mostrado na figura 1 com as reflexões listadas na tabela 2 a seguir.

Tabela 2: 2 θ - e valores d de modificação IV

2 θ (°)	d (Å)
7,8 $\pm$ 0,2	11,28 $\pm$ 0,2
9,8 $\pm$ 0,2	9,04 $\pm$ 0,1
11,6 $\pm$ 0,2	7,62 $\pm$ 0,07
13,7 $\pm$ 0,2	6,46 $\pm$ 0,05
16,8 $\pm$ 0,2	5,28 $\pm$ 0,05
19,3 $\pm$ 0,2	4,59 $\pm$ 0,05
24,8 $\pm$ 0,2	3,59 $\pm$ 0,03
29,4 $\pm$ 0,2	3,04 $\pm$ 0,03

Análise:

A foto do difractograma de raios-X apresentado na figura 1 foi
15 tirada usando um Difractômetro Siemens D-5000 (fabricante: Bruker AXS) em geometria de reflexão na faixa de 2 θ = 2°- 60° com incrementos de 0,02° usando radiação Cu-K α a 25°C. Os valores 2 θ encontrados foram usados para calcular o espaçamento d interplanar estabelecido. Na figura 1, a intensidade dos picos (eixo y: intensidade linear em contagens) é disposta em gráfico em
20 função do ângulo 2 θ (eixo x em graus 2 θ).

Os dados de difração de raios-X de cristal único foram coletados em um detector Bruker AXS CCD usando radiação Cu-K α grafite. A estrutura foi resolvida usando métodos diretos, refinados e expandidos usando técnicas de Fourier com o pacote de software SHELX (G.M. Sheldrick,

SHELX-97, Universität Göttingen, 1997). A correção da absorção foi realizada com software SADABS.

Pontos de fusão aqui indicados referem-se a valores determinados em um microscópio de estágio quente Mettler Toledo e representam pontos de fusão de equilíbrio.

DSC foi realizado em um módulo Mettler Toledo DSC 823. Cristais tomados do licor mãe foram secos manchados em um papel de filtro e colocados em bateias de amostra de alumínio abertas pregueadas para o experimento DCS. O tamanho de amostra em cada caso foi 5 a 10 mg. A faixa de temperatura foi tipicamente 30°C a 250°C a uma taxa de aquecimento de 5 K/min.

Medições de TGA foram realizadas em um instrumento SEIKO em atmosfera de nitrogênio em bateias de platina. O tamanho de amostra em cada caso foi ~ 8-10 mg. A faixa de temperatura foi 30°C a 600°C a uma taxa de aquecimento 10 K/min.

REIVINDICAÇÕES

1. Modificação cristalina IV de fipronil, caracterizada pelo fato de que um difractograma de raios-X em pó registrado usando radiação Cu-K α a 25°C mostra pelo menos 4 das seguintes reflexões:

- 5 (1) $2\theta = 7,8 \pm 0,2^\circ$
 (2) $2\theta = 9,8 \pm 0,2^\circ$
 (3) $2\theta = 11,6 \pm 0,2^\circ$
 (4) $2\theta = 13,7 \pm 0,2^\circ$
 (5) $2\theta = 16,8 \pm 0,2^\circ$
10 (6) $2\theta = 19,3 \pm 0,2^\circ$
 (7) $2\theta = 24,8 \pm 0,2^\circ$
 (8) $2\theta = 29,4 \pm 0,2^\circ$.

2. Modificação cristalina IV de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que se submete a uma transformação de fase a 126°C a 130°C em duas outras modificações cristalinas I e V de fipronil tendo pontos de fusão a 196 a 197°C e a 202 a 203°C, respectivamente.

3. Modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que está presente no sistema triclinico tendo o grupo de espaço centrossimétrico P-1.

20 4. Modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que tem um teor de fipronil de pelo menos 98% em peso.

5. Fipronil sólido, caracterizado pelo fato de que compreende a modificação cristalina IV como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e uma forma de fipronil sendo diferente da modificação cristalina IV.

25 6. Fipronil sólido de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende a modificação cristalina IV como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 é pelo menos 85% em peso.

7. Processo para preparar a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- 5 etapa i) preparar uma solução de uma forma sólida de fipronil
sendo diferente da modificação cristalina IV em acetona;
etapa ii) efetuar cristalização de fipronil; e
etapa iii) isolar o precipitado resultante.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado
pelo fato de que na etapa ii), a cristalização de fipronil é efetuada pela
10 concentração da solução obtida na etapa i).

9. Processo de acordo com as reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que na etapa ii), a cristalização de fipronil é efetuada adicionando um solvente que reduz a solubilidade.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7
15 a 9, caracterizado pelo fato de que etapa ii) é realizada na presença de cristais de semente da modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

11. Processo para preparar a modificação cristalina V, caracterizado pelo fato de que tem um ponto de fusão a 202 a 203°C
20 temperando modificação cristalina IV, como definida nas reivindicações 1 a 4 a pelo menos 100°C.

12. Processo para preparar a modificação cristalina I, caracterizado pelo fato de que tem um ponto de fusão a 196 a 197°C
25 temperando a modificação cristalina IV, como definida nas reivindicações 1 a 4 a 90 a 100°C.

13. Mistura pesticida ou parasiticida sinérgica, caracterizada pelo fato de que compreende, como componentes ativos, a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e um ou mais compostos pesticidas ou parasiticidas.

14. Composição pesticida ou parasiticida, caracterizada pelo fato de que compreende a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou a mistura, como definida na reivindicação 13 e veículos e/ou auxiliares pesticida ou parasiticidamente aceitáveis.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que é na forma de um concentrado de suspensão aquosa.

16. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que é na forma de grânulos dispersáveis em água.

17. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que é na forma de um pó dispersível em água.

18. Uso da modificação cristalina IV como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como definida na reivindicação 13 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17, caracterizado pelo fato de que é para controlar pragas.

19. Método para controlar pragas, caracterizado pelo fato de que compreende colocar as pragas ou sua fonte de alimentação, habitat, solo de cultivo ou seu locus em contato com uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como definida na reivindicação 13 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17.

20. Método para proteger uma planta da infestação e ataque por pragas, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar à folhagem ou ramo da dita planta uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como

definida na reivindicação 13 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17.

21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou o fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou a mistura, como definida na reivindicação 13 ou a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17 é aplicada em uma quantidade de 5 g/ha a 2.000 g/ha.

22. Uso de acordo com a reivindicação 18 ou o método de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, caracterizado pelo fato de que as pragas são insetos, aracnídeos ou nematódeos de planta.

23. Método para proteger semente, caracterizado pelo fato de que compreende colocar as sementes em contato com a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou o fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou a mistura, como definido na reivindicação 13 ou a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17 em quantidades pesticidamente eficazes.

24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou o fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou a mistura, como definida na reivindicação 13 ou a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17 é aplicada em uma quantidade de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de sementes.

25. Semente, caracterizada pelo fato de que compreende a modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou o fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou a mistura, como definido na reivindicação 13 em uma quantidade de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de sementes.

26. Uso da modificação cristalina IV, como definida em

qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como definido na reivindicação 11 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17, caracterizado pelo fato de que é para combater parasitas em e sobre animais.

27. Método para tratar, controlar, prevenir ou proteger animais contra infestação ou infecção por parasitas, caracterizado pelo fato de que compreende administrar ou aplicar oral, tópica ou parenteralmente ao animais uma quantidade parasiticidamente eficaz da modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como definida na reivindicação 13 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17.

28. Processo para preparar uma composição para tratar, controlar, prevenir ou proteger animais contra infestação ou infecção por parasitas, caracterizado pelo fato de que compreende uma quantidade parasiticidamente eficaz da modificação cristalina IV, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido, como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura, como definida na reivindicação 13 ou da composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 14 a 17.

Figura 1: Difractograma em pó

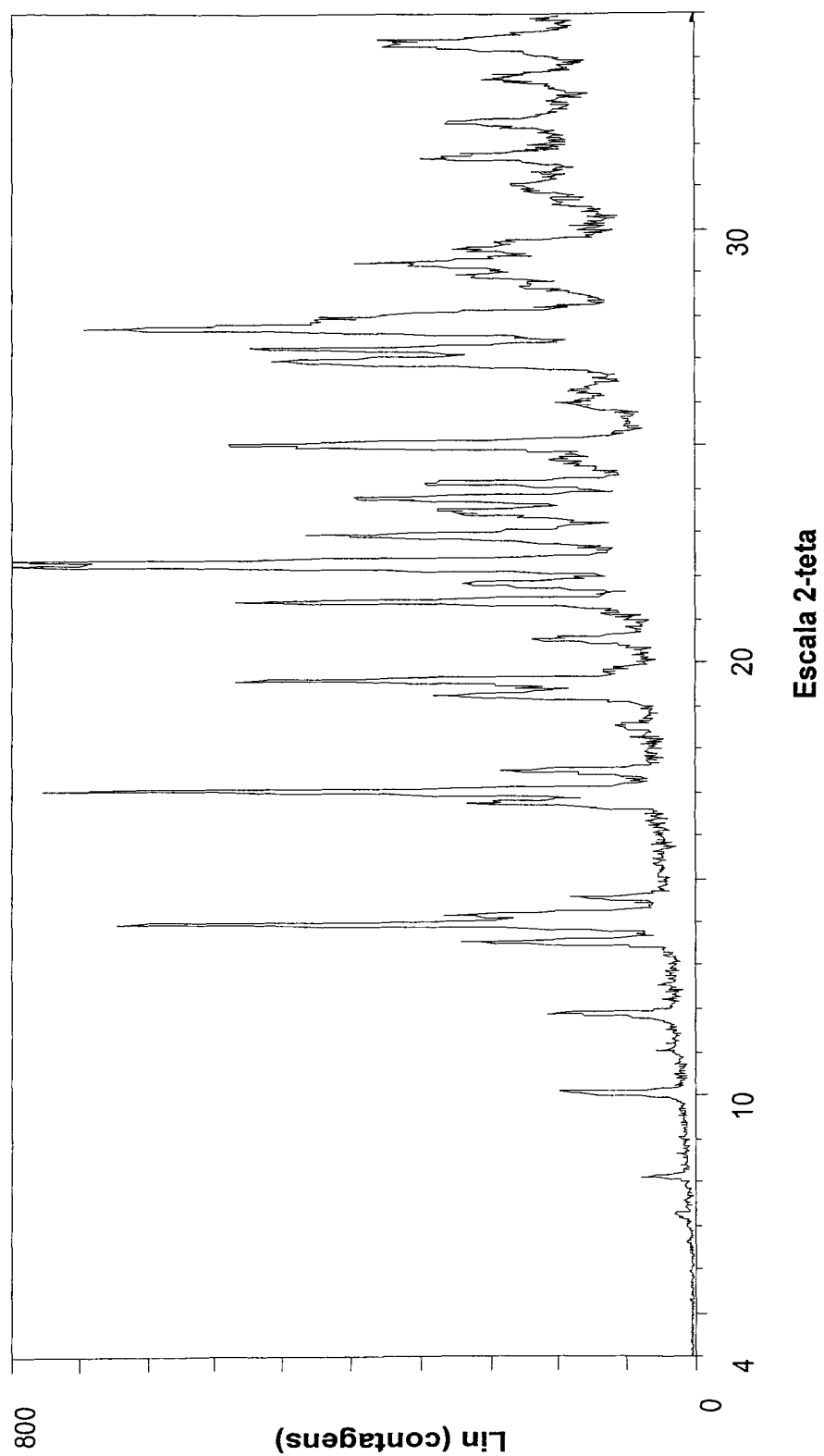


Figura 2: Termograma de calorimetria por varredura diferencial

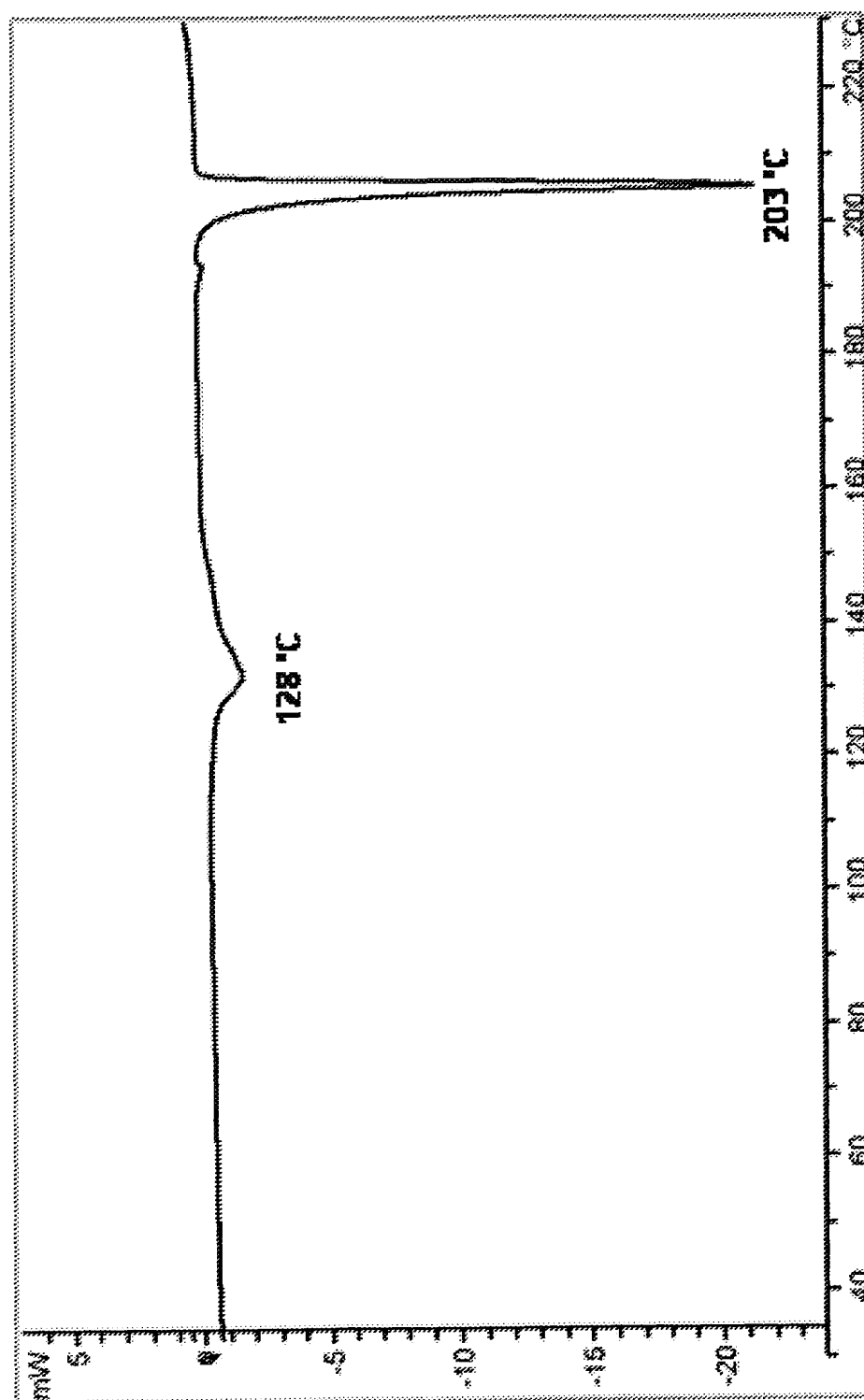


Figura 3: Termograma de calorimetria por varredura diferencial de modificação IV

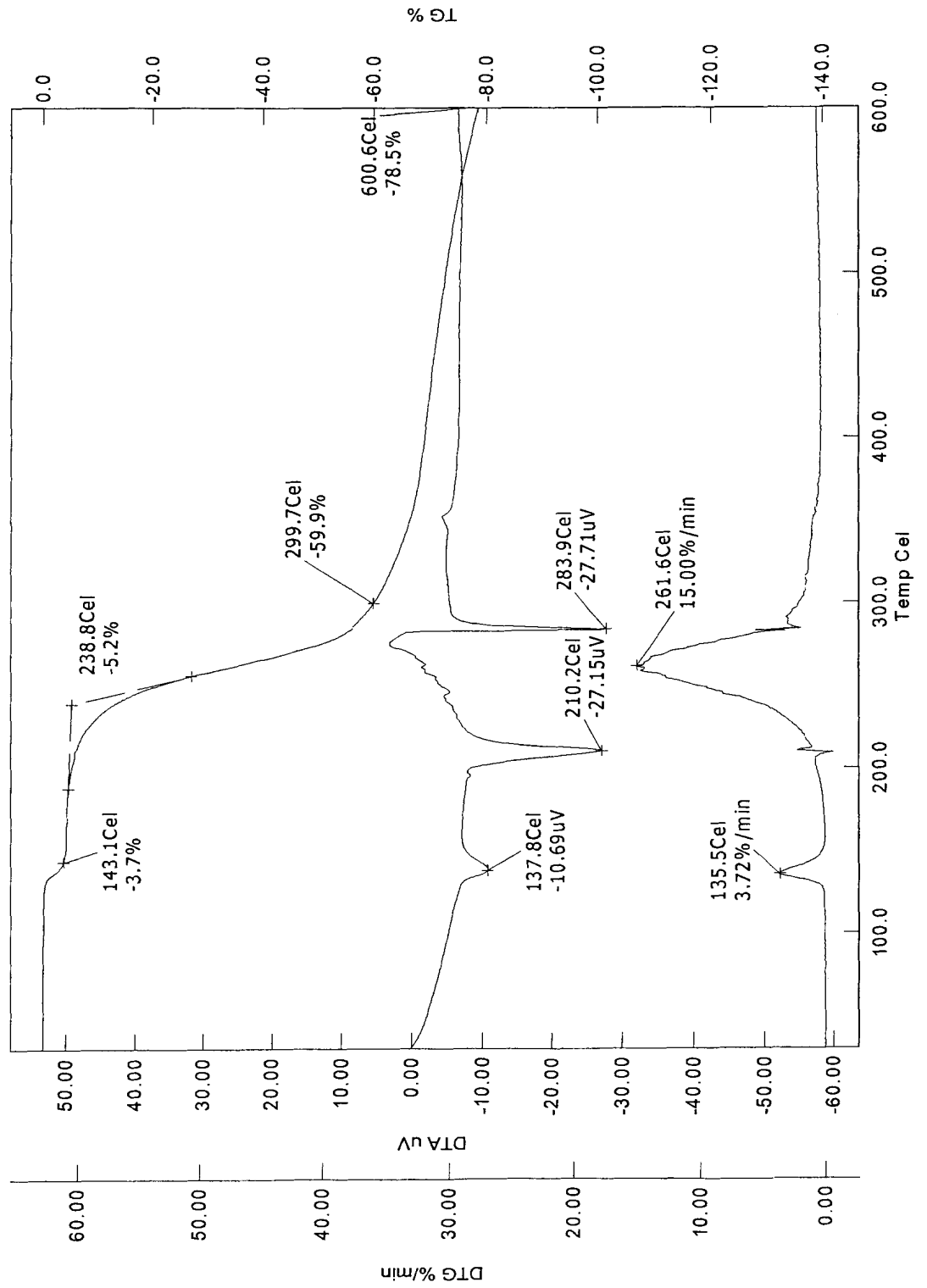
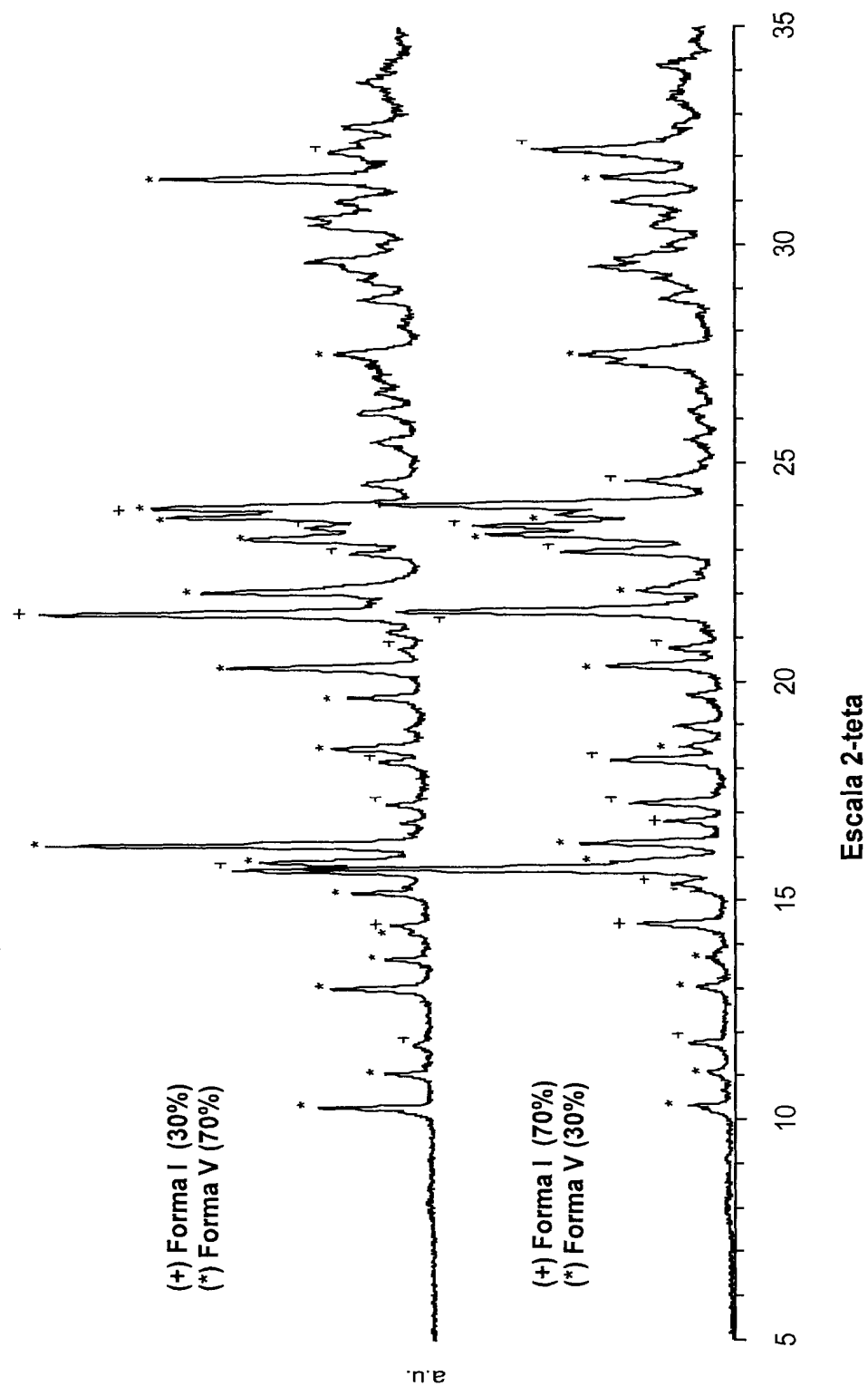


Figura 4: Difractogramas de Raio-X em pó de misturas de modificações I e V



RESUMO

“MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV DE FIPRONIL, FIPRONIL SÓLIDO, PROCESSOS PARA PREPARAR AS MODIFICAÇÕES CRISTALINAS IV, V E I, MISTURA PESTICIDA OU PARASITICIDA SINERGÍSTICA, COMPOSIÇÃO PESTICIDA OU PARASITICIDA, USO DA MODIFICAÇÃO CRISTALINA IV OU DO FIPRONIL SÓLIDO, OU DA MISTURA, OU DA COMPOSIÇÃO, MÉTODOS PARA CONTROLAR PRAGAS, PARA PROTEGER UMA PLANTA DA INFESTAÇÃO E ATAQUE POR PRAGAS, PARA PROTEGER SEMENTE E PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS, SEMENTE, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO PARA TRATAR, CONTROLAR, PREVENIR OU PROTEGER ANIMAIS CONTRA INFESTAÇÃO OU INFECÇÃO POR PARASITAS”

A presente invenção diz respeito a uma modificação cristalina de fipronil, a um processo para a preparação do mesmo, às misturas e composições pesticidas e parasitcidas compreendendo a dita modificação cristalina e ao seu uso para combater pragas e parasitas.