

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2007.11.05	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) Prioridade(s): 2006.11.10 EP 06023435	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.08.05	(72) Inventor(es): PETER ERK GERHARD COX HEIDI EMILIA SAXELL CLAUDE TARANTA THOMAS KRÖHL DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2011.06.22 167/2011	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MODIFICAÇÃO CRISTALINA DE FIPRONIL**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA MODIFICAÇÃO CRISTALINA DE FIPRONIL, A UM PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO, A MISTURAS PESTICIDAS E PARASITICIDAS E A COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO A REFERIDA MODIFICAÇÃO CRISTALINA E A SUA UTILIZAÇÃO PARA COMBATER PESTES E PARASITAS.

RESUMO

"MODIFICAÇÃO CRISTALINA DE FIPRONIL"

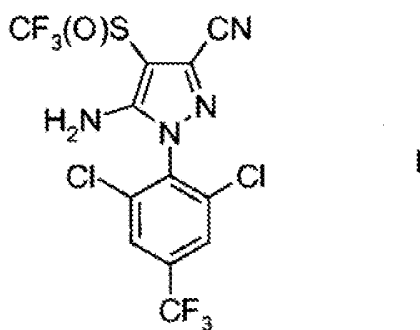
A presente invenção refere-se a uma modificação cristalina de fipronil, a um processo para a preparação do mesmo, a misturas pesticidas e parasiticidas e a composições compreendendo a referida modificação cristalina e a sua utilização para combater pestes e parasitas.

DESCRIÇÃO

"MODIFICAÇÃO CRISTALINA DE FIPRONIL"

A presente invenção refere-se a uma nova modificação cristalina de fipronil, a um processo para a preparação do mesmo, a misturas pesticidas e parasitcidas e composições compreendendo a referida modificação cristalina e a sua utilização para combater pestes e parasitas.

O fipronil (fórmula I) é um composto ativo para controlar certas pestes de insectos e de ácaros e parasitas.



Foram descritos vários processos para a preparação de finopril, de forma geral e em detalhe. Os 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 and Technology, Vol. 25(2), Sum 69 (2004), Dok. Serial No. 1008-1542 (2004) 02-0018-03.

A caraterização do material de fipronil obtido pelos processos descritos na técnica precedente é usualmente realizada por análise de ^1H RMN e/ou medição do ponto de fusão. Os pontos de fusão descritos estão na gama de 187°C a 203°C, principalmente na gama de 195°C a 203°C. No Pesticidal Manual, 13th Edition (2003), British Crop

Protection Council, p. 433, o fipronil é descrito sob a forma de um sólido branco com um ponto de fusão de 200 a 201°C, com o fipronil técnico possuindo um ponto de fusão de 195,5°C a 203°C. Não foram descritas observações de formas cristalinas de fipronil, muito menos qualquer caracterização de uma certa modificação cristalina ou um procedimento de preparação para a obtenção de uma certa modificação cristalina.

Para a preparação em grande escala e a formulação de um composto comercializado tal como o fipronil, é de importância crucial conhecer se existem diferentes modificações cristalinas (também frequentemente referidas como polimorfos ou, em casos de inclusão de solvente na rede cristalina, pseudopolimorfos) de um composto, como é que estas podem ser obtidas, e quais são as suas propriedades características. As modificações cristalinas de um composto podem ter propriedades muito diferentes, por exemplo no que se refere à solubilidade, velocidade de dissolução, estabilidade de suspensão, estabilidade durante a trituração, pressão de vapor, propriedades ópticas e mecânicas, higroscopicidade, dimensão do cristal, propriedades de filtração, dessecação, densidade, ponto de fusão, estabilidade de degradação, estabilidade contra a transformação de fase noutras modificações cristalinas, cor, e mesmo reactividade química.

Por exemplo, diferentes modificações cristalinas manifestam-se frequentemente elas próprias em diferentes formas de cristais, tais como agulhas ou placas. Isto tem relevância para, por exemplo, um passo de filtração no procedimento de preparação. Em tais misturas de diferentes modificações cristalinas as placas, tipicamente, entopem os poros de um filtro conduzindo a uma perda de tempo e de

produto e a um trabalho demorado e caro de limpeza. Também, estando uma modificação cristalina presente como placas e estando uma modificação cristalina presente como agulhas estas podem ter densidades aparentes diferentes o que tem implicações no armazenamento e embalagem. Outro aspecto relevante, especialmente na produção de pesticidas, é o de que a modificação cristalina está presente como um pó fino que pode produzir poeiras perigosas, ou como cristais maiores sem pó. As diferentes modificações de fipronil têm diferentes densidades aparentes e misturas de razões imprevisíveis destas criam os problemas atrás mencionados no armazenamento e embalagem.

Contra estes antecedentes, é um objetivo da presente invenção encontrar e caracterizar uma modificação cristalina de fipronil.

Um outro objetivo é o de encontrar procedimentos de preparação para a modificação cristalina que originem de forma reproductível a modificação cristalina.

Outro objetivo da invenção é o de encontrar procedimentos de preparação que deem origem à modificação cristalina IV com alto rendimento.

Ainda outro objetivo é o de encontrar procedimentos de preparação que deem origem à modificação cristalina excluindo essencialmente as outras formas de modificação cristalina (ou seja, mais de 80% em peso). Isto assegura a reproductibilidade e a estabilidade em todos os aspectos da produção, transporte, armazenamento e utilização da forma de estado sólido correspondente.

Ainda um outro objetivo da invenção é o de utilizar a modificação IV para preparar selectivamente a modificação cristalina V ou I puramente a partir da modificação IV. As modificações V e I são descritas nos pedidos de patente co-pendentes.

Deste modo, desenvolveu-se uma nova modificação cristalina de fipronil, um processo para a sua preparação, misturas e composições pesticidas e parasiticidas compreendendo a mesma e a sua utilização para combater pestes e parasitas. A modificação cristalina de fipronil é definida como "modificação cristalina IV" ou "modificação IV" ao longo deste pedido de patente.

A modificação cristalina IV mostra uma assinalável alta solubilidade e velocidade de dissolução na maioria dos solventes, o que proporciona uma excelente biodisponibilidade de fipronil. No processo de produção e formulação, a "modificação IV" tem menos pó do que, por exemplo, a modificação 5 e apresenta menos tendência para carga electrostáctica.

Verificaram-se também, muito surpreendentemente, outras 3 modificações cristalinas de fipronil, que são sujeitas aos pedidos de patente co-pendentes. É especialmente surpreendente que a presente modificação cristalina IV de fipronil não se funde mas, em vez disso, sofre uma fase de transformação durante o aquecimento em duas formas I e V mais estáveis e/ou uma sua mistura e, deste modo, uma medição de ponto de fusão típica dará os pontos de fusão destas formas I e V ou suas misturas. A modificação cristalina I tem um ponto de fusão muito semelhante à segunda modificação cristalina 5 (tal como descrito nos pedidos de patentes co-pendentes), estando ambos os pontos

de fusão na gama de pontos de fusão da técnica precedente (ou seja, 195 a 203°C). Para além disso, uma outra modificação cristalina II de fipronil, tal como descrita no pedido de patente co-pendente, também sofre uma transformação de fase quando aquecida. As formas sólidas de fipronil são, deste modo, parte de um cenário de cristalização muito complexo. Pode concluir-se que os pontos de fusão dados na literatura não indicam de nenhum modo que a modificação cristalina ou misturas de modificações cristalinas foram analisadas.

Em T 605/02, a Technical Board of Appeal of the European Patent Authority regulou que na ausência de um procedimento de preparação descrito respectivo, mesmo o padrão XRD de uma certa modificação cristalina não constitui técnica precedente por falta de capacitação. Deste modo, os pontos de fusão dados em documentos publicados antes da apresentação deste pedido de patente não podem ser considerados como técnica precedente para a presente invenção dado que não permitem que um perito na especialidade prepare a modificação cristalina de fipronil.

A modificação cristalina IV de fipronil está presente num sistema triclinico possuindo um grupo espacial centrossimétrico P-1 (aqui também referido como "modificação cristalina IV" ou "modificação IV", ou "modificação cristalina"). A modificação cristalina IV de fipronil num diagrama de difração de raios X de um pó registado utilizando radiação Cu-K α (1,54178 Å) a 25°C mostra pelo menos 4, em particular pelo menos 6, especialmente 7 e preferencialmente das seguintes reflexões citadas abaixo como reflexões citadas abaixo como espaçamentos interplanares d ou como valores 2θ :

- (1) $D = 11,28 \pm 0,2 \text{ \AA}$ $2\theta = 7,8 \pm 0,2^\circ$
 (2) $D = 9,04 \pm 0,1 \text{ \AA}$ $2\theta = 9,8 \pm 0,2^\circ$
 (3) $D = 7,61 \pm 0,07 \text{ \AA}$ $2\theta = 11,6 \pm 0,2^\circ$
 (4) $D = 6,46 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $2\theta = 13,7 \pm 0,2^\circ$
 (5) $D = 5,28 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $2\theta = 16,8 \pm 0,2^\circ$
 (6) $D = 4,59 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $2\theta = 19,3 \pm 0,2^\circ$
 (7) $D = 3,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $2\theta = 24,8 \pm 0,2^\circ$
 (8) $D = 3,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $2\theta = 29,4 \pm 0,2^\circ$

Numa forma de realização particularmente preferida, a modificação cristalina IV apresenta um padrão de difração de raios X de um pó substancialmente o mesmo que o padrão mostrado na Figura 1.

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

Tabela 1: Dados cristalográficos da modificação cristalina IV

Parâmetro	Modificação IV
Classe	Triclinico
Grupo espacial	P-1
a	8,646(1) Å
b	13,093(1) Å
c	16,686(2) Å
α	99,202(1) °
β	103,225(1) °
γ	99,569(1) °
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 dos vértices da célula unitária α, β, γ = Ângulos das célula unitária Z = Número de moléculas na célula unitária	

Os dados da estrutura de cristal único combinados com medições de análise termogravimétrica (TGA, da sigla em inglês) revelam que a modificação cristalina IV de fipronil é um solvato e contém moléculas de acetona co-cristalizadas (figura 2). Devido ao desordenamento das acetonas a razão exacta de fipronil em relação à acetona não pode ser determinada. A razão está, contudo, entre 2:1 e 4:1 de fipronil em relação à acetona. As moléculas de acetona são removidas na medição de TGA após 1210°C. Durante este processo de secagem, a modificação IV sofre uma transformação de fase endotérmica. Esta endotermia ocorre numa medição DSC à volta dos 120°C a 150°C, com um início a 120°C a 125°C e fim a 138°C a 143°C e um máximo de 128°C. O termograma de calorimetria de exploração diferencial (DSC, da sigla em inglês) da modificação cristalina IV de fipronil contém duas endotermias com um máximo a 196°C e 203°C, representando os pontos de fusão das modificações cristalinas I (p.f. 196°C) e V (p.f. 203°C) de fipronil. Isto é mostrado na figura 3.

Tendo em mente que o solvente de acetona co-cristalizado é volátil em condições ambientes, a modificação cristalina IV mostra uma estabilidade assinalável. A invenção refere-se à utilização da forma IV como material de partida para preparar a modificação I e V separadamente como materiais puros polimorfos. Isto pode ser conseguido temperando a modificação IV a certas temperaturas.

Noutra forma de realização, a presente invenção refere-se à modificação cristalina IV possuindo um teor de fipronil de, pelo menos, 92% em peso, particularmente, pelo menos, 96% em peso e, especialmente, pelo menos, 98% em peso.

Esta invenção refere-se também a (composições de) fipronil sólido compreendendo a modificação cristalina IV, tal como definido aqui atrás e a uma forma de fipronil que é diferente da referida modificação cristalina IV (aqui também referida como "forma de fipronil"), por exemplo, fipronil amorfo ou fipronil com uma modificação cristalina que é diferente da modificação cristalina IV. Preferencialmente, o (composições de) fipronil sólido compreende a modificação cristalina IV em, pelo menos, 85% em peso, preferencialmente em, pelo menos, 90% em peso, muito preferencialmente em, pelo menos, 95% em peso.

A modificação cristalina IV pode ser preparada utilizando um processo que compreende os passos seguintes:

passo i) preparação de uma solução de uma forma sólida de fipronil que é diferente da modificação cristalina IV em acetona;

passo ii) concretização da cristalização do fipronil; e

passo iii) isolamento do precipitado resultante.

Uma descrição detalhada destes passos é como se segue:

Passo i)

Formas adequadas de fipronil diferentes da modificação cristalina IV utilizadas no passo i) são, por exemplo, seleccionadas de fipronil amorfo ou fipronil cristalino, tais como outras formas triclinicas ou monoclinicas, por

exemplo, fipronil monoclinico do grupo espacial C2/c e também misturas das modificações cristalinas de fipronil.

A forma de fipronil utilizada como material de partida no passo i) tem, preferencialmente, uma pureza de 85% em peso, em particular pelo menos 90% em peso e, especialmente, pelo menos 95% em peso. "Pureza" significa ausência de compostos químicos que não o fipronil.

No passo i), a forma de fipronil diferente da modificação cristalina IV será usualmente incorporada em acetona ob a forma de um sólido, com mistura, com uma concentração e temperatura em que a acetona seja capaz de dissolver completamente a forma de fipronil.

A quantidade da forma de fipronil dissolvida na acetona depende, com certeza, da temperatura de dissolução. Um perito na especialidade será capaz de determinar condições adequadas através de experiências correntes.

Passo ii)

No passo ii) do processo desta invenção, o fipronil é então cristalizado. A cristalização pode ser efectuada de maneira corrente, por exemplo, arrefecendo a solução obtida no passo i), adicionando um solvente que reduz a solubilidade ou concentrando a solução, ou através de uma combinação das medidas mencionadas atrás.

Numa forma de realização preferida, o passo ii) é realizado na presença de cristais semente da modificação cristalina IV.

Para se conseguir uma conversão na modificação cristalina IV que é tão complexa quanto possível, a cristalização é realizada durante um período (duração da cristalização) de, pelo menos, 1 h, em particular, pelo menos, 3 horas. A duração da cristalização é entendida por um perito na especialidade como significando o período de tempo entre o início da medição que inicia a cristalização e o isolamento de fipronil separando o material cristalino das águas-mãe.

Em geral, a cristalização é deixada a prosseguir até um ponto em que, pelo menos, 60%, preferencialmente, pelo menos 70%, em particular, pelo menos 90% em peso, por exemplo de 80 a 90% em peso, de fipronil empregue, cristalizou.

A concentração da solução é efectuada gradualmente removendo a acetona, tal como por evaporação em vácuo, quer a cerca de 5°C a 15°C quer a cerca de 20°C a 25°C ou a temperatura elevada, e/ou na presença de um fluxo de um gás inerte tal como azoto ou árgon. O valor da "temperatura elevada" não excede preferencialmente 50°C. A evaporação é preferencialmente realizada à temperatura ambiente (20 a 25°C) ou a uma temperatura elevada à volta de 40 a 50°C, quer em ar quer num fluxo de azoto.

Em geral, o rendimento da cristalização pode ser ainda aumentado arrefecendo até temperaturas inferiores a 20°C, preferencialmente a uma temperatura de 0 a 10°C.

Passo iii)

No passo iii) do processo desta invenção, a modificação cristalina IV é isolada utilizando técnicas correntes para separar componentes sólidos dos líquidos, por exemplo,

através de filtração, centrifugação ou decantação. Em geral, o precipitado isolado será lavado, por exemplo, com acetona. A lavagem pode ser realizada em um ou mais passos. A lavagem é tipicamente realizada a temperaturas inferiores a 30°C e, em particular, inferiores a 25°C, para manter a perda do produto com valor tão baixa quanto possível. O fipronil cristalino resultante da modificação IV pode ser então seca e sujeita a mais processamento.

O processo de preparação consistindo dos passos i) ao passo iii) pode ser repetido de modo a conseguirem-se maiores purezas do fipronil.

A invenção proporciona, para além disso, um processo para a preparação da modificação cristalina I possuindo um ponto de fusão de 196 a 197°C, temperando a modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 a 4 a 90 a 100°C, preferencialmente até a 100°C, em particular até 95°C. A conversão é usualmente completada em 12 a 48 horas.

A invenção proporciona ainda um processo para a preparação da modificação cristalina V possuindo um ponto de fusão a 202 a 203°C temperando a modificação cristalina IV a pelo menos 100°C, preferencialmente, pelo menos 110°C, em particular pelo menos 130°C. A conversão é usualmente completada em 12 a 48 horas.

A modificação cristalina IV é especialmente adequada para combater eficazmente as pestes seguintes:

Milípedes (Diplopoda) tais como *Blaniulus* ou *Narceus* ssp;

Insectos (Insecta) tais como:

formigas, abelhas, vespas, mosca desfolhadora (Hymenoptera), 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*, espécie *Pogonomyrmex* tal como *Pogonomyrmex barbatus* e *Pogonomimex californicus*, *Dasumutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus* e *Linepithema humile*,

besouros (Coleoptera), tais como *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* e outras espécies de *Agriotes*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, espécie *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punciventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* e outras espécies de *Conoderus*, *Conorhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adspersus*, *Diabrotica* (longicornis) *barberi*, *Diabrotica semi-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica undecipunctata*, *Diabrotica virgifera* e outras espécies *Diabrotica*, espécies *Eleodes*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *lps 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 oriuzae, Ortiorrhynchus sulcatus, Oryzophagus oryzae, Otiiorrhynchus 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 carinicornis, Premnotrypes vorax, espécies Psylliodes, Sitona lineatus, Sitophilus granaria, Sternechus pinguis, Sternechus subsignatus, e Tanymechus palliatus e outras espécies Tanymechus,

Centípedes (Chilopoda), 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, locustas (Orthoptera), por exemplo, Acheta domestica, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femurrubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Schistocerca americana, Schistocerca gregaria, Dociostaurus maroccanus, Tachycines asynamorus, Oedaleus senegalensis, Zonozelus variegatus, Hieroglyphus daganensis, Kraussaria angulifera, Calliptamus italicus, Chortoicetes terminifera, e Locustana pardalina,

pulgas (Siphonaptera), por exemplo, Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis, Pulex irritans, Tunga penetrans, e Nosopsyllus fasciatus,

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

Heteropteros (Heteroptera), tais como *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, Cicadellidae tais como *Empoasca fabae*, Chrysomelidae, *Cyrtopeltis notatus*, Delphacidae, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, espécies *Nephotettix*, *Nezara viridula*, Pentatomidae, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* e *Thyanta perditor*,

Afídeos e outros homopteros (Homoptera), 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*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraeae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivora*, e outras espécies *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*,

Trialeurodes vaporariorum, *Toxoptera aurantiicand*, e *Viteus vitifolii*,

Lepidopteranós (Lepidoptera), por exemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* e outras espécies *Agrotis*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* e outras espécies *Chilo*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia 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 coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Momphidae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalefa bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sesamia nonagrioides* e outras espécies *Sesamia*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* e *Zeiraphera canadensis*,

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

ortopteranos (Orthoptera), tais como *Acrididae*, *Acheta domestica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* e *Tachycines asynamorus*,

insectos prateados (Thysanura), por exemplo, *Lepisma saccharina* e *Thermobia domestica*,

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

treipídeos (Thysanoptera), tais como *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* e outros espécies *Frankliniella*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex*, e *Thrips tabaci*,

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

pulgões (Hemiptera), por exemplo, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, e *Arilus critatus*,

Arachnoidea, tal 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*, *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 Eriophyidae tais como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* e *Eriophyes sheldoni*; espécies Tarsonemidae tais como *Phytonemus pallidus* e *Polyphagotarsonemus latus*; espécies Tenuipalpidae tais como *Brevipalpus phoenicis*; espécies Tetranychidae tais como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* e *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, e *Oligonychus pratensis*,

bichas-cadelas (Dermaptera), por exemplo, *forficula auricularia*; e

Nemátodos, incluindo nemátodos parasíticos das plantas e nemátodos que vivem no solo. Os nemátodos parasíticos das plantas incluem, nemátodos tais como nemátodos dos nódulos das raízes, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, e outras espécies *Meloidogyne*; nemátodos formadores de quistos, *Globodera rostochiensis* e outras espécies *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, e

outras espécies Heterodera; nemátodos das tumefações das sementes, espécie *Anguina*; nemátodos do caule e das folhas, espécie *Aphelenchoides*; nemátodos com ferrão, *Belonolaimus longicaudatus* e outras espécies *Belonolaimus*; nemátodos do pinheiro, *Bursaphelenchus xylophilus* e outras espécies *Bursaphelenchus*; nemátodos em anel, espécie *Criconema*, espécie *Criconemella*, espécie *Criconemoides*, espécie *Mesocriconema*; nemátodos do caule e do bolbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* e outras espécies *Ditylenchus*; nemátodos enroscados, espécie *Dolichodorus*; nemátodos em espiral, *Heliocotylenchus multicingatus* e outras espécies *Helicotylenchus*; nemátodos de revestimento e revestidores, espécie *Hemicycliophora* e espécie *Hemicriconemoides*; espécie *Hirshmanniella*; nemátodos tipo lança, espécie *Hoploaimus*; falsos nemátodos dos nódulos da raiz, espécie *Nacobbus*; nemátodos tipo agulha, *Longidorus elongatus* e outras espécies *Longidorus*; nemátodos do pinheiro, espécies *Paratylenchus* species; nemátodos provocadores de lesões, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* e outras espécies *Pratylenchus*; nemátodos cavernícolas, *Radopholus similis* e outras espécies *Radopholus*; nemátodos reniformes, *Rotylenchus robustus* e outras espécies *Rotylenchus*; espécies *Scutellonema*; nemátodos dos cepos, *Trichodorus primitivus* e outras espécies *Trichodorus*, espécies *Paratrachodorus*; nemátodos enrolados, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* e outras espécies *Tylenchorhynchus*; nemátodos dos citrinos, espécies *Tylenchulus*, nemátodos tipo adaga, espécie *Xiphinema* e outras espécies de nemátodos parasíticos das plantas.

Além disso, a modificação cristalina IV é especialmente útil para o controlo das pestes das colheitas, em particular das ordens Coleoptera, Lepidoptera e Acarina.

Além disso, a modificação cristalina IV é especialmente útil para o controlo das pestes não das colheitas (domésticas, dos relvados, ornamentais). As pestes não das colheitas são pestes das classes Chilopoda e Diplopoda e das ordens de Isoptera, Diptera Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera e Acarina.

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

As formulações são preparadas de uma maneira conhecida (ver por exemplo, para uma revisão os documentos US 3.060.084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 Dez. 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed. McGraw-Hill, New York, 1963, páginas 8-57 e seg., WO 91/13456, US 4.172.714, US 4.144.050, US 3.920.442, US 5.180.587, US 5.232.701, US 5.208.030, GB 2.095.558, US 3.299.566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 e Mollet, H. Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemanha), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations,

Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), por exemplo, dispersando o composto ativo com auxiliares adequados para a formulação de agroquímicos, tais como solvents e/ou portadores, se desejado tensioativos (por exemplo, auxiliares, emulsionantes, agentes de dispersão), conservantes, agentes antiespuma, agentes anticongelantes, formulações para tratamento de sementes e, opcionalmente, corantes e/ou ligantes e/ou agentes de gelificação.

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 (diacetato de glicol), glicóis, dimetilamidas de ácidos gordos, e ácidos gordos e ésteres de ácidos gordos. Em princípio, podem ser também utilizadas misturas de solventes.

Exemplos de portadores adequados são minerais naturais triturados (por exemplo, caulinos, argilas, talco, cré) e minerais sintéticos triturados (por exemplo sílica altamente dispersa, silicatos).

Tensioativos adequados utilizados são os sais de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e de amónio, de ácido lenhossulfónico, ácido naftalenossulfónico, ácido fenolssulfónico, ácido dibutilnaftalenossulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de álcool gordo, ácidos gordos e éteres glicólicos de álcool gordo sulfatados, para além ainda de condensados de naftaleno sulfonatado e derivados

de naftaleno com formaldeído, condensados de naftaleno ou de ácido naftalenossulfônico e derivados de naftaleno com fenol e formaldeído, éter octilfenólico de polioxietileno, iso-octilfenol etoxilado, octilfenil, nonilfenol, éteres poliglicólicos de alquilfenol, éter poliglicólico de tributilfenol, éter poliglicólico de triestearilfenol, álcoois poliéter alquilarílicos, condensados de óxido de etileno de álcoois e ácidos gordos, óleo de rícino etoxilado, éteres polioxietilenoalquílicos, polioxipropileno etoxilado, acetal do éter poliglicólico do álcool laurílico, ésteres de sorbitol, licores residuais de lenhossulfito e metilcelulose.

As substâncias que são adequadas para a preparação de soluções directamente pulverizáveis, emulsões, pastas ou dispersões de óleo, são frações de óleo mineral de médio a elevado ponto de ebulição, tais como querosene ou gasóleo, e ainda óleo de alcatrão de carvão e óleos de origem vegetal ou animal, alifáticos, cíclicos e hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, tolueno, xileno, parafina, tetra-hidronaftaleno, naftalenos alquilados ou seus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclo-hexanol, ciclo-hexanona, isoforona, solventes altamente polares, por exemplo, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona ou água.

Os agentes anticongelamento tais como a glicerina, etilenoglicol, propilenoglicol e bactericidas podem ser adicionados à formulação.

Agentes antiespuma adequados são, por exemplo, agentes antiespuma baseados em silício ou estearato de magnésio.

Conservantes adequados são, por exemplo, diclorofeno e hemoformal do álcool benzílico.

As formulações para tratamento de sementes podem compreender adicionalmente ligantes e opcionalmente corantes.

Ligantes adequados são tensioativos EO/PO de copolímeros em bloco mas também poli(álcoois vinílicos), polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poli-isobutilenos, poliestireno, polietilenoaminas, poliatilenoamidas, polietilenoiminas (Lupasol®, Polymin®), poliéteres, poliuretanos, poli(acetato de vinilo) tilose e copolímeros derivados destes polímeros.

Opcionalmente, podem ser também incluídos corantes na formulação. Corantes adequados ou pigmentos para formulações de tratamento de sementes são Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112, C.I. Solvent Red 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 castanho 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.

Exemplo de agente de gelificação é a carragenana (Satiagel®).

Pós, materiais para pulverização e produtos pulverizáveis podem ser preparados misturando ou triturando em simultâneo as substâncias activas com um portador sólido.

Os grânulos, por exemplo, grânulos revestidos, grânulos impregnados e grânulos homogêneos, podem ser preparados através da ligação dos compostos ativos a portadores sólidos.

Exemplos de portadores sólidos são terras minerais tais como sílica geles, silicatos, talco, caulino, atapulgite, calcário, cal, cré, argila, loess, barro, dolomite, terra de diatomáceas, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos triturados, fertilizantes, tais como, por exemplo, sulfato de amónio, fosfato de amónio, nitrato de amónio, ureias e produtos de origem vegetal, tais como farinhas de cereais, casca de árvores moída, madeira moída, cascas de frutos secos moídas, pós de celulose e outros portadores sólidos.

Em geral, as formulações compreendem de 0,01 a 95% em peso, preferencialmente de 0,1 a 90% em peso do(s) composto(s) ativo(s). Neste caso, o(s) composto(s) ativo(s) são empregues com uma pureza de 90% a 100% em peso, preferencialmente 95% a 100% em peso (de acordo com o espectro de RMN).

Para fins de tratamento de sementes, as formulações respectivas podem ser diluídas 2-10 vezes conduzindo a concentrações nas preparações prontas a utilizar de 0,01 a 60% em peso do composto ativo em peso, preferencialmente 0,1 a 40% em peso.

A modificação cristalina IV pode ser utilizada como tal, na forma das suas formulações ou na utilização de formas preparadas a partir destas, por exemplo, na forma de soluções directamente pulverizáveis, pós, suspensões ou dispersões, emulsões, dispersões em óleo, pastas, produtos em pó, materiais para espalhar ou grânulos, através de pulverização, atomização, projecção de pó, espalhamento ou deposição. As formas utilizadas dependem inteiramente dos fins pretendidos; estes pretendem assegurar em cada caso a distribuição mais fina possível do(s) composto(s) ativo(s) de acordo com o invento.

As formas de utilização aquosas podem ser preparadas a partir de concentrados em emulsão, pastas ou pós molháveis (pós pulverizáveis, dispersões em óleo) por adição de água. Para preparar emulsões, pastas ou dispersões em óleo, as substâncias, como tal ou dissolvidas num óleo ou num solvente, podem ser homogeneizadas em água através de um agente de molhabilidade, um espessante, dispersante ou emulsionante. Contudo, é também possível preparar concentrados compostos por uma substância activa, um agente de molhabilidade, um espessante, dispersante ou emulsionante e, se apropriado, solvente ou óleo e tais concentrados são adequados para diluição com água.

As concentrações de composto ativo nas preparações prontas a utilizar podem variar dentro de gamas relativamente largas. Em geral, estas são de 0,0001 a 10%, preferencialmente de 0,01 a 1% em peso.

O(s) composto(s) ativo(s) podem ser também utilizados com sucesso no processo de volume ultra pequeno (ULV, da sigla em inglês), sendo possível aplicar formulações

compreendendo acima de 95% em peso do composto ativo, ou mesmo aplicar o composto ativo sem aditivos.

A seguir estão exemplos das formulações: 1. Produtos para diluição com água para aplicações foliares. Para fins de tratamento de sementes, os tais produtos podem ser aplicados à semente diluídos ou não diluídos.

A) Concentrados solúveis em água (SL, LS)

10 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são dissolvidas em 90 partes em peso de água ou um solvente solúvel em água. Como alternativa, são adicionados agentes de molhabilidade e outros auxiliares. O(s) composto(s) ativo(s) dissolve(m)-se por diluição com água, com o que é obtida uma formulação com 10% (p/p) de composto(s) ativo(s).

B) Concentrados dispersíveis (DC)

20 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são dissolvidas em 70 partes em peso de ciclo-hexanona com adição de 10 partes em peso de dispersante, por exemplo, polivinilpirrolidona. Diluição com água dá origem a uma dispersão, com o que é obtida uma formulação com 20% (p/p) de composto(s) ativo(s).

C) Concentrados emulsionáveis (EC)

15 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são dissolvidas em 80 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenossulfonato de cálcio e etoxilato de óleo de rícino (em cada caso 5 partes em peso). Diluição com água

dá origem a uma emulsão, com o que é obtida uma formulação com 15% (p/p) de composto(s) ativo(s).

D) Emulsões (EW, EO, ES)

25 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são dissolvidas em 35 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenossulfonato de cálcio e etoxilato de óleo de rícino (em cada caso 5 partes em peso). Esta mistura é introduzida em 30 partes em peso de água através de um equipamento de emulsificação (por exemplo, Ultraturrax) e transformada numa emulsão homogênea. Diluição com água dá origem a uma emulsão, com o que é obtida uma formulação com 25% (p/p) de composto(s) ativo(s).

E) Suspensões (SC, OD, FS)

Num moinho de bolas agitado, 20 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são trituradas com adição de 10 partes em peso de dispersantes, agente de molhabilidade e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico para dar origem a uma suspensão de composto(s) ativo(s) fino(s). A diluição com água dá origem a uma suspensão estável do(s) composto(s) ativo(s), com o que é obtida uma formulação com 20% (p/p) de composto(s) ativo(s).

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

50 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são finamente trituradas com adição de 50 partes em peso de dispersantes e agentes de molhabilidade e transformados em grânulos dispersíveis em água ou solúveis em água através de sistemas técnicos (por exemplo, extrusão, torre de

aspersão, leite fluidizado). Diluição com água dá origem a uma dispersão ou solução estável do(s) composto(s) ativo(s), com o que é obtida uma formulação com 50% (p/p) de composto(s) ativo(s).

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

75 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são trituradas num moinho de rotor-estator com adição de 25 partes em peso de dispersantes, agentes de molhabilidade e sílica gel. Diluição com água dá origem a uma dispersão estável ou solução do(s) composto(s) ativo(s), com o que é obtida uma formulação com 75% (p/p) de composto(s) ativo(s).

H) Formulação de gel (GF) (apenas para fins de tratamento de sementes)

Num moinho de bolas agitado, 20 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são trituradas com adição de 10 partes em peso de dispersantes, 1 parte em peso de um agente de gelificação/agentes de molhabilidade e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico para dar origem a uma suspensão de composto(s) ativo(s) fino(s). A diluição com água dá origem a uma suspensão estável do(s) composto(s) ativo(s), com o que é obtida uma formulação com 20% (p/p) de composto(s) ativo(s).

I) Pós polvilháveis (DP, DS)

5 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são finamente trituradas e intimamente misturadas com 95 partes em peso de caulino finamente dividido. Isto dá origem a um produto polvilhável possuindo 5% (p/p) de composto(s) ativo(s).

J) Grânulos (GR, FG, GG, MG)

0,5 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são finamente trituradas e associadas a 95,5 partes em peso de portadores, com o que é obtida uma formulação com 0,5% (p/p) de composto(s) ativo(s). Métodos correntes são extrusão, secagem por atomização ou leito fluidizado. Isto dá origem a grânulos a serem aplicados não diluídos para utilização foliar.

K) Soluções ULV (UL)

10 partes em peso do(s) composto(s) ativo(s) são dissolvidas em 90 partes em peso de um solvente orgânico, por exemplo, xileno. Isto dá origem a um produto possuindo 10% (p/p) de composto(s) ativo(s), que é aplicado não diluído para utilização foliar.

Formulações de tratamento de sementes convencionais incluem, por exemplo, concentrados FS com fluidez, soluções LS, pós para tratamento seco DS, pós dispersíveis em água para tratamento de lamas WS, pós solúveis em água SS e emulsão ES e EC e formulação de gel GF. Esta formulação pode ser aplicada diluída ou não diluída à semente. A aplicação às sementes é realizada antes de semear, diretamente nas sementes.

Numa forma de realização preferida uma formulação FS é utilizada para o tratamento de sementes. Tipicamente, uma formulação FS pode compreender 1-800 g/l de ingrediente ativo, 1-200 g/l de tensioativo, 0 a 200 g/l de agente anticongelante, 0 a 400 g/l de ligante, 0 a 200 g/l de um

pigmento e até 1 litro de um solvente, preferencialmente água.

A invenção refere-se, em particular, a composições pesticidas e parasitocidas na forma de um concentrado de suspensão aquosa (SC). Tais concentrados de suspensão compreendem a modificação cristalina IV numa forma de partículas finamente divididas, em que as partículas da modificação cristalina IV estão suspensas num meio aquoso. A dimensão das partículas do composto ativo, ou seja, a dimensão que não excede em 90% em peso das partículas do composto ativo, está tipicamente abaixo de 30 μm , em particular abaixo de 20 μm . Com vantagem, pelo menos 40% em peso e em particular pelo menos 60% em peso das partículas nos SCs de acordo com a invenção possui diâmetros abaixo de 2 μm .

Adicionalmente ao composto ativo, os concentrados em suspensão compreendem tipicamente tensioativos e, também, se apropriado, agentes antiespuma, espessantes, agentes anticongelamento, estabilizantes (biocidas), agentes para ajuste de pH e agentes antiagregação.

Nos tais SCs, a quantidade de composto ativo, i.e., a quantidade total da modificação cristalina IV e, se apropriado, de mais compostos ativos está usualmente na gama de 10 a 70% em peso, em particular na gama de 20 a 50% em peso, com base no peso total do concentrado em suspensão.

Os tensioativos preferidos são tensioativos aniônicos e não iônicos. A quantidade de tensioativos será geralmente de 0,5 a 20% em peso, em particular 1 a 15% em peso e, particularmente preferencialmente, de 1 a 10% em peso, com

base no peso total dos SCs de acordo com a invenção. Preferencialmente, os tensioativos compreendem, pelo menos, um tensioativo aniônico e, pelo menos, um tensioativo não iônico, estando a razão de tensioativo aniônico em relação a não iônico tipicamente na gama de 10:1 a 1:10.

Exemplos de tensioativos aniônicos incluem sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, éter sulfatos de alquilo, éter sulfatos de alquilarilo, fosfatos de éter alquílico e poliglicólico, fosfatos de éter poliarílico e fenílico, sulfossuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridos, sarcósidos, ácidos gordos, ácidos alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, ácidos lenhossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenil e, se apropriado, ureia e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e ureia, licores de resíduos de lenhossulfito e lenhossulfonatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilarilo, por exemplo, fosfatos de tristirilo e também policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, anidrido maleico/copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan® CP9, BASF), incluindo os sais de metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, amônio e amina das substâncias mencionadas atrás. Tensioativos aniônicos preferidos são aqueles que têm, pelo menos, um grupo sulfonato e, em particular, os seus sais de metais alcalinos e de amônio.

Exemplos de tensioativos não iônicos, compreendem alcoxilatos de alquilfenilo, alcoxilatos de álcool, alcoxilatos de aminas gordas, ésteres de ácidos gordos de glicerol e polioxietileno, alcoxilatos de óleo de rícino,

alcoxilatos de ácidos gordos, alcoxilatos de amidas gordas, polidietanolamidas gordas, etoxilatos de lanolina, ésteres poliglicólicos de ácidos gordos, álcool isotridecílico, amidas gordas, metilcelulose, ésteres de ácidos gordos, poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos e glicerol, polietilenoglicol, polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, éteres alquílicos de polietilenoglicol, ésteres alquílicos de polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de éter de polietilenoglicol/polipropilenoglicol (copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno)) e suas misturas. Tensioativos não iónicos preferidos são etoxilatos de álcoois gordos, poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos e glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido gordo, alcoxilatos de amidas gordas, etoxilatos de lanolina, ésteres poliglicólicos de ácidos gordos e copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno e suas misturas.

Em particular, os SCs de acordo com a invenção compreendem, pelo menos, um tensioativo que melhora a molhabilidade das partes das plantas pela forma de aplicação aquosa (agente de molhabilidade) e, pelo menos, um tensioativo que estabiliza a dispersão das partículas de composto ativo no SC (dispersante). A quantidade de agente de molhabilidade está tipicamente na gama 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 de 0,5 a 5% em peso, com base no peso total de SC.

Agentes de molhabilidade preferidos são os de natureza aniônica ou não iônica e seleccionados, por exemplo, a partir de ácidos naftalenossulfônicos, incluindo os seus sais de metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, amónio e amina, para além de etoxilatos de álcoois gordos, poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos e glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácidos gordos, alcoxilatos de amidas gordas, polidietanolamidas gordas, etoxilatos de lanolina e ésteres poliglicólicos de ácidos gordos.

Dispersantes preferidos são os de natureza aniônica ou não iônica e seleccionados, por exemplo, de copolímeros em bloco de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, éteres alquílicos de polietilenoglicol, éteres alquílicos de polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de éter de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, fosfatos de alquilarilo, por exemplo, fosfatos de tristirilo, ácidos lenhosulfônicos, condensados de naftalenos sulfonatados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, ureia e também condensados de ácido fenolsulfónico, formaldeído e ureia, licores de resíduos de lenhossulfito e lenhossulfonatos, policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, copolímeros de anidrido maleico/olefina (por exemplo, Sokalan® CP9, BASF), incluindo os sais de metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, amónio e amina das substâncias mencionadas atrás.

Aditivos para modificação da viscosidade (espessantes) adequados para os SCs de acordo com a invenção são, em particular, compostos que conferem à formulação propriedades de fluidez pseudoplásticas, ou seja, elevada viscosidade no estado de repouso e baixa viscosidade no estado agitado. Em princípio são adequados todos os

compostos utilizados para este fim em concentrados em suspensão. Pode ser feita referência, por exemplo, a substâncias inorgânicas, tais como bentonites ou atapulgites (por exemplo, Attaclay® da Engelhardt) e substâncias orgânicas, tais como polissacáridos e heteropolissacáridos, tais como goma de xantana, tal como a vendida sob as marcas comerciais de Kelzan® da Kelco, e Rhodopol® 23 da Rhone Poulenc ou Veegum® da R.T. Vanderbilt e é dada preferência à utilização da goma de xantana. Frequentemente, a quantidade de aditivos de modificação da viscosidade é de 0,1 a 5% em peso, com base no peso total do SC.

Agentes antiespuma adequados para os SCs de acordo com o invento são, por exemplo, emulsões de silicone conhecidas para este fim (Silikon® SRE, da Wacker ou Rhodorsil® da Rhodia), álcoois de cadeia comprida, ácidos gordos, agentes contra a formação de espuma do tipo de dispersões de cera aquosas, agentes contra a formação de espuma sólidos (designados Compostos), compostos organofluorados e suas misturas. A quantidade de agente antiespuma é tipicamente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total de SC.

Agentes antiespuma adequados para os SCs de acordo com a invenção são, por exemplo, emulsões de silicone conhecidas para este fim (Silikon® SRE, da Wacker ou Rhodorsil® da Rhodia), álcoois de cadeia comprida, ácidos gordos, agentes de remoção de espuma do tipo de dispersões de cera aquosas, agentes de remoção de espuma (os designados Compostos), compostos organofluorados e suas misturas. A quantidade de agente antiespuma é tipicamente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total do SC.

Podem ser adicionados bactericidas para estabilizar os concentrados em suspensão de acordo com a invenção. Bactericidas adequados são os escolhidos com base em isotiazolonas, por exemplo Proxel® da ICI e 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.

Agentes anticongelantes adequados são polióis líquidos, por exemplo, etilenoglicol, propilenoglicol ou glicerol. A quantidade de agente anticongelante é geralmente de 1 a 20% em peso, em particular de 5 a 10% em peso, com base no peso total de concentrado em suspensão.

Se apropriado, os SCs de acordo com a invenção podem compreender tampões para regular o pH. Exemplos de tampões são sais de metais alcalinos 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.

A invenção refere-se, em particular, a composições pesticidas ou parasiticidas na forma de grânulos dispersíveis em água (WG) ou pós dispersíveis em água (WP). Tais formulações compreendem a modificação cristalina IV numa forma de partícula finamente dividida, em que as partículas da modificação cristalina IV são homogeneizadas numa forma sólida ou de pó. A dimensão das partículas de composto ativo, ou seja, a dimensão que não excede em 90% em peso das partículas de composto ativo, está tipicamente abaixo de 30 μm , em particular abaixo de 20 μm . Com vantagem, pelo menos, 40% em peso e, em particular, pelo

menos 60% em peso das partículas nos WGs e WPs de acordo com a invenção têm diâmetros abaixo de 5 μm .

Adicionalmente ao composto ativo, os pós dispersíveis em água e os grânulos dispersíveis em água compreendem tipicamente tensioativos e também, se apropriado, agentes antiespuma, cargas, ligantes e agentes antiagregação.

Nos tais WGs e WPs, a quantidade de composto ativo, ou seja, a quantidade total da modificação cristalina IV e, se apropriado, mais compostos ativos está usualmente na gama de 10 a 90% em peso, em particular na gama de 20 a 75% em peso, com base no peso total de WG/WP.

Os tensioativos preferidos são tensioativos aniônicos e não iônicos. A quantidade de tensioativos será geralmente de 0,5 a 20% em peso, em particular de 1 a 15% em peso e particularmente preferencialmente de 1 a 10% em peso, com base no peso total de WGs e WPs de acordo com a invenção. Preferencialmente, os tensioativos compreendem, pelo menos, um tensioativo aniônico e, pelo menos, um tensioativo não iônico, sendo a razão de tensioativo aniônico em relação a não iônico tipicamente na gama de 10:1 a 1:10.

Exemplos de tensioativos aniônicos incluem sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, éter-sulfatos de alquilo, éter-sulfatos de alquilarilo, fosfatos de éter alquílico e poliglicólico, fosfatos de éter poliarílico e fenílico, sulfossuccinato de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridos, sarcósidos, ácidos gordos, ácidos alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, ácidos lenhossulfônicos, condensados de naftalenos

sulfonatados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, ureia e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e ureia, licores de resíduos de lenhossulfito e lenhossulfonatos, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilarilo, por exemplo fosfatos de triestirilo, e também policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, copolímeros de anidrido maleico/olefina (por exemplo, Sokolan® CP9, BASF), incluindo os sais de metal alcalino, metal alcalinoterroso, amônio e amina, das substâncias mencionadas atrás. Tensioativos aniônicos preferidos são aqueles que têm, pelo menos, um grupo sulfonato e, em particular, os seus sais de metais alcalinos e de amônio.

Exemplos de tensioativos não iônicos, compreendem alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de álcool, alcoxilatos de aminas gordas, ésteres de ácidos gordos de polioxietileno e glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácidos gordos, alcoxilatos de amidas gordas, polidietanolamidas gordas, etoxilatos de lanolina, ésteres poliglicólicos de ácidos gordos, álcool isotridecílico, amidas gordas, metilcelulose, ésteres de ácidos gordos, poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos de glicerol, polietilenoglicol, polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, éteres alquílicos de polietilenoglicol, éteres alquílicos de polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de éter de polietilenoglicol/polipropilenoglicol (copolímeros em bloco de óxido de polietileno/óxido de polipropileno) e suas misturas. Tensioativos não iônicos preferidos são os etoxilatos de álcoois gordos, os poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos de glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácidos gordos, alcoxilatos de

amidas gordas, etoxilatos de lanolina, ésteres poliglicólicos de ácidos gordos e copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno e suas misturas.

Em particular, os WGs ou WPs de acordo com a invenção compreendem, pelo menos, um tensioativo que melhora a molhabilidade da formulação pela forma de aplicação aquosa (agente de molhabilidade) e, pelo menos, um tensioativo que permite a dispersão das partículas de composto ativo em diluições aquosas. A quantidade de agente de molhabilidade está tipicamente na gama 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 de 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 de WG/WP.

Os agentes de molhabilidade preferidos são de natureza aniónica ou não iónica e seleccionados, por exemplo, de ácidos naftalenossulfónicos incluindo os seus sais de metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, amónio e amina, para além de etoxilatos de álcoois gordos, poliglicósidos alquílicos, ésteres de ácidos gordos de glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino alcoxilatos de ácidos gordos, alcoxilatos de amidas gordas, polodietanolamidas gordas, etoxilatos de lanolina e ésteres poliglicólicos de ácidos gordos.

Dispersantes preferidos são de natureza aniónica ou não iónica e seleccionados, por exemplo, de copolímeros em bloco de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, éteres alquílicos de polietilenoglicol, éteres alquílicos de polipropilenoglicol, copolímeros em bloco de éter de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, fosfatos de

alquilarilo, por exemplo fosfatos de tristirilo, fosfatos de sódio, laurilsulfato de sódio, goma de celulose modificada, polivinilpirrolidona, ácidos lenhossulfônicos, condensados de naftaleno sulfonatados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, ureia e também condensados de ácido fenolsulfônico, formaldeído e ureia, licores de resíduos de lenhossulfito e lenhossulfonatos, policarboxilatos, tais como, por exemplo, poliacrilatos, copolímeros de anidrido maleico/olefina (por exemplo Sokalan® CP9, BASF), incluindo os sais de metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, amónio e amina das substâncias mencionadas atrás.

Agentes antiespuma adequados para os WGs e WPs de acordo com a invenção, são, por exemplo, sabão de sebo conhecido para este fim (Agnique Soap L, Foamaster Soap L), álcoois de cadeia comprida, ácidos gordos, compostos organofluorados e suas misturas. A quantidade de agente antiespuma é tipicamente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total de WG/WP.

As cargas, ligantes ou auxiliares de dispersão adicionais adequados para os WGs e WPs de acordo com a invenção tipicamente constituem o remanescente da formulação. Estes são tipicamente, por exemplo, caulino, ou argila atapulgite, sílica fumada ou precipitada, terras de diatomáceas, sulfato de amónio ou silicato de cálcio.

Preferidas são as composições pesticidas ou parasitcidas que compreendem:

a modificação cristalina IV ou uma mistura sinérgistica pesticida ou parasitcida compreendendo, como componentes ativos, a modificação cristalina IV e um ou mais compostos

pesticidas ou parasiticidas e portadores e/ou auxiliares pesticidamente ou parasiticidamente aceitáveis, na forma de um concentrado de suspensão aquosa.

Preferidas são as composições pesticidas ou parasiticidas que compreendem:

a modificação cristalina IV ou uma mistura sinérgica pesticida ou parasiticida compreendendo, como componentes ativos, a modificação cristalina IV e um ou mais compostos pesticidas ou parasiticidas e portadores e/ou auxiliares pesticidamente ou parasiticidamente aceitáveis, na forma de grânulos dispersíveis em água.

Preferidas são as composições pesticidas ou parasiticidas que compreendem:

a modificação cristalina IV ou uma mistura sinérgica pesticida ou parasiticida compreendendo, como componentes ativos, a modificação cristalina IV e um ou mais compostos pesticidas ou parasiticidas e portadores e/ou auxiliares pesticidamente ou parasiticidamente aceitáveis, na forma de pós dispersíveis em água.

A modificação cristalina IV é eficaz quer por contacto quer por ingestão.

De acordo com uma forma de realização da invenção, a modificação cristalina IV é empregue através da aplicação no solo. A aplicação no solo é especialmente favorável para utilização contra formigas, térmitas, grilos ou baratas.

De acordo com outra forma de realização preferida da invenção, para utilização contra pestes não de colheitas,

tais como formigas, térmitas, vespas, moscas, mosquitos, moscas, grilos, gafanhotos ou baratas, a modificação cristalina IV é preparada numa preparação de engodo.

O engodo pode ser uma preparação líquida, sólida ou semi-sólida (e.g. um gel). Os engodos sólidos podem ser formados em vários formatos e formas adequadas à respetiva aplicação, por exemplo, grânulos, blocos, varetas, discos. Os engodos líquidos podem encher vários dispositivos para assegurar uma adequada aplicação, por exemplo, recipientes abertos, fontes de gotas ou fontes de evaporação. Os geles podem ser à base de matrizes aquosas ou oleosas e podem ser formuladas para necessidades particulares em termos de pegajosidade, retenção da humidade ou características de envelhecimento.

O engodo empregue na composição é um produto que é suficientemente atrativo para incitar insectos tais como formigas, térmitas, vespas, moscas, mosquitos, grilos etc. ou baratas a comê-lo. Este produto que atrai pode ser escolhido de estimulantes da alimentação ou para e/ou sexuais feromonas. Estimulantes de alimentação adequados são escolhidos, por exemplo, a partir de proteínas animais e/ou de plantas (refeição de carne, peixe ou sangue, partes de insectos, pó de grilos, gema de ovo), a partir de gorduras e óleos de origem animal e/ou de plantas, ou mono, oligo ou poliorganossacáridos, especialmente a partir de sacarose, lactose, frutose, dextrose, glucose, amido, pectina ou mesmo melaços ou mel, ou a partir de sais tais como sulfato de amónio, carbonato de amónio ou acetato de amónio. Partes frescas ou apodrecidas de frutas, safras, plantas, animais, insectos ou partes específicas destes podem também servir como estimulante de alimentação. As feromonas são conhecidas como sendo mais específicas dos

insectos. Feromonas específicas são descritas na literatura e são conhecidas pelos peritos na especialidade.

As composições desta invenção podem também conter outros ingredientes ativos, por exemplo, outros pesticidas, insecticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes, tais como nitrato de amónio, ureia, potassa, e superfosfato, fitotoxinas e reguladores do crescimento das plantas, fitoprotetores e nematicidas. Estes ingredientes adicionais podem ser utilizados sequencialmente ou em combinação com as composições atrás mencionadas, se adequado também adicionados apenas imediatamente antes da utilização (mistura no tanque). Por exemplo, a(s) planta(s) pode(m) ser pulverizada(s) com uma composição desta invenção quer antes quer após ser(em) tratada(s) com outros ingredientes ativos.

A lista seguinte de compostos pesticidas ou parasiticidas que pode ser utilizada em conjunto com a modificação cristalina IV de acordo com a invenção pretende ilustrar as possíveis combinações, mas não impõe qualquer limitação:

A.1. Organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etião, fenitrotião, fentião, isoxatião, malatião, metamidofos, metidatião, metil-paratião, mevinfos, monocrotofos, oxidometon-metilo, paraoxon, paratião, pentoato, fosadona, fosmet, fosfamidon, forato, foxim, primifos-metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;

A.2. Carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfano,

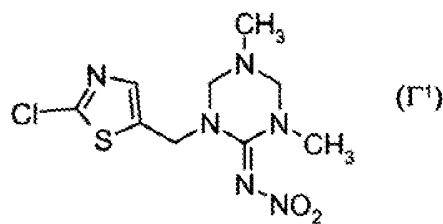
fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomil, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

A.3. Piretróides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, ci-halotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-ci-halotrina, permetrina, praletrina, piretrina I e II, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;

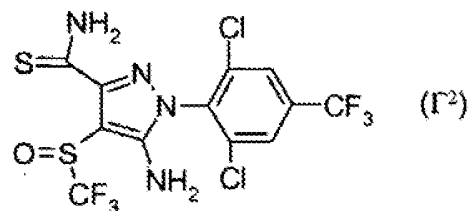
A.4. Reguladores de crescimento: a) inibidores da síntese da quitina: benzoilureias: clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, navaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezina, diofenolan, hexitazox, etoxazole, clofentasina; b) antagonistas da ecdisona: halofenozide, metoxifenozide, tebufenozide, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inibidores da biossíntese de lípidos; espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat;

A.5. Compostos agonistas/antagonistas do receptor nicotínico: clotianidina, dinotefirano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid:

o composto tiazol de fórmula I¹



A.6. Compostos antagonistas de GABA: acetoprole, endosulfano, etiprole, fipronil, vaniliprole, pirafluprole, piriprole, o composto fenilpirazole de fórmula I²



A.7. Inseticidas de lactona macrocíclica: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad;

A.8. Compostos METI I: fenazaquina, piridabeno, tebufenpirad, tolfenipirad, flifenerim;

A.9. Compostos METI I e III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnon;

A.10. Compostos inibidores de ligação: clorfenapir;

A.11. Compostos inibidores da fosforilação oxidativa: ci-hexatina, diafentiuron, óxido de fenbutatina, propargite;

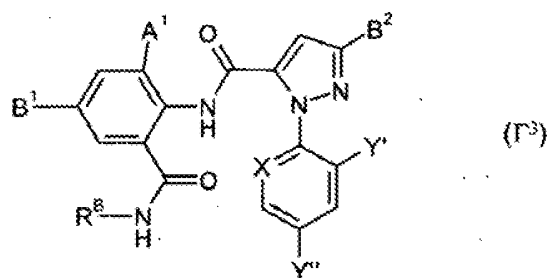
A.12. Compostos disruptores da muda: ciromazina;

A.13. Compostos inibidores da Oxidase de Função Mista: butóxido de piperonilo;

A.14. Compostos bloqueadores dos canais de sódio: indoxacarb, metaflumizona,

A.15. Vários: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piradalilo, pimetrozina, enxofre, tiociclam, flubendiamida, cienopirafeno, flupirazofos, ciflumetofeno, amidoflumet,

os compostos antranilamida de fórmula I³



em que A¹ é CH₃, Cl, Br, I, X é C-H, C-Cl, C-F ou N, Y' é F, Cl, ou Br, Y'' é hidrogénio, F, Cl, CF₃, B¹ é hidrogénio, Cl, Br, I, CN, B² é Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃, OCF₂H, e RB é hidrogénio, CH₃ ou CH(CH₃)₂, e os compostos de malononitrilo tal como descritos nos documentos JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, ou WO 05/63694, especialmente os compostos de malononitrilo CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)₂CH₂CH₂CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₅CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂(CH₂)₂C(CF₃)₂F (2-(3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometil-butil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂(CH₂)₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-hexil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), CF₂H(CF₂)₃CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2,2-bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-malononitrilo), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-pentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo),

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-malononitrilo)
 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-octafluoropentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoropropil)-malononitrilo).

Os compostos comercialmente disponíveis do grupo A podem ser encontrados no The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council (2003) entre outras publicações. As tioamidas de fórmula I² e a sua preparação foram descritas no documento WO 98/28279. A Lepimectina é conhecida da Agro Project, PJB Publications Ltd, Novembro 2004. O benclotiaz e a sua preparação foram descritos no documento EP-A1 454621. O metidatião e o Paraoxon e a sua preparação foram descritos em Farm Chemicals Handbook, Volume 88, Meister Publishing Company, 2001. O acetoprole e a sua preparação foram descritos no documento WO 98/28277. A metaflumizona e a sua preparação foram descritos no documento EP-A1 462 456. O flupirazofos foi descrito em Pesticide Science 54, 1988, p. 237-243 e no documento US 4822779. O pirafluprole e a sua preparação foram descritos nos documentos JP 2002193709 e WO 01/00614. O piriprole e a sua preparação foram descritos nos documentos WO 98/45274 e US 6335357. O amidoflumet e a sua preparação foram descritos nos documentos US 6221890 e JP 21010907. O flufenerim e a sua preparação foram descritos nos documentos WO 03/007717 e WO 03/007718. O ciflumetofeno e a sua preparação foram descritos no documento WO 04/080180. As antranilamides of formula I³ e a sua preparação foram descritos nos documentos WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; e WO 05/118552. O composto de malononitrilo $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo),

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_s\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrile), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometil-butyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-hexil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-pentil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-butyl)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo) 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)-malononitrilo) foram descritos no documento WO 05/63694.

A lista seguinte de compostos fungicidas que podem ser utilizados em conjunto com a modificação cristalina IV de acordo com a invenção pretende ilustrar as possíveis combinações, mas não impõe qualquer limitação.

São preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I.

São preferidas as misturas terciárias contendo a modificação IV como composto I, um composto IIA e um composto IIB.

São preferidas as misturas quaternárias contendo a modificação IV como composto I, um composto IIA e dois compostos IIB1 e IIB2, respetivamente.

São especialmente preferidas misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA

selecionado da lista compreendendo azoles: ciproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flutriafol, hexaconazole, ipconazole, metconazole, propiconazole, protioconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimenol, triadimefon, triticonazole, caazofamid, imazalil, procloraz, triflumizol, benomil, carbendazim, tiabendazole, etaboxam, e himexazole.

São especialmente preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA selecionado da lista compreendendo estrobilurinas: azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, cresoximetil, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metilbenziloximino)etil]benzil)carbamato de metilo, (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ilmetoximino)etil]benzil)carbamato de metilo, e 2-(orto-((2,5-dimetilfenyloximetileno)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo;

São especialmente preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA selecionado da lista compreendendo carboxamidas: boscalid, carboxina, benalaxil, fenexamid, flutolanil, furametpir, metalaxil, mefenoxam (metalaxil-M), ofurace, oxadixil, oxycarboxina, pentiopirad, tifluzamide, tiadinil, dimetomorf, fluopicolide (picobenzamid), diclocimet, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazole-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazole-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazole-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazole-4-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-

metilpirazole-4-carboxamida; 3,4-dicloro-N-(2-coanofenil)isotiazol-5-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',4'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',4'-dicloro-bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3',5'-difluoro-bifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida, N-(3',5'-difluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3',5'-diclorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazole-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3'-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida, N-(3'-clorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamide; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2'-fluorobifenil-2-il)-3-difluoro-metil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2'-clorbifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2'-fluoro-4'-cloro-5'-metilbifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-

pirazole-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(2',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1-metil-3-difluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-3-clorofluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-3-trifluoro-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida, N-[2-(2-cloro-1,1,2-trifluoroetoxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-[2-(2-clor-1,1,2-trifluoroetoxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetra-fluoroetoxi)fenil]-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometiltio)bifenil-2-il)-3-di-fluorometil-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida; N-(4'-(trifluorometil-tio)bifenil-2-il)-1-metil-3-trifluorometil-1H-pirazole-4-carboxamida; e [2-(1,2-dimetil-propil)-fenil]-amida do ácido 5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pyrazole-4-carboxílico.

São especialmente preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA seleccionado da lista compreendendo compostos heterocíclicos: pirimetanil, fenpiclonil, fludioxonil, aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, iprodiona, procimidona, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazole, diclomezina, piroquilon, proquinazid, triciclazole, captafol, captan, dazomet, fenoxanil, quinoxifeno, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 6-(3,4-dicloro-fenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-

7-il-amina, 6-(4-terc-butilfenil)-5-metil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 5-metil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 5-metil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 6-metil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 6-etil-5-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 5-etil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 6-octil-5-propil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 5-metoximetil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, 6-octil-5-trifluorometil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina, e 5-trifluorometil-6-(3,5,5-trimetil-hexil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidino-7-ilamina.

São especialmente preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA seleccionado da lista compreendendo carbamatos: mancozeb, maneb, metam, metiram, ferbam, propineb, tiram, zineb, ziram; dietofencarb, iprovalicarb, propamocarb, e 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metilbutirilamino)propanoato de metilo.

São especialmente preferidas as misturas binárias contendo a modificação IV como composto I e um composto fungicida IIA seleccionado da lista compreendendo: guazatina; estreptomicina; validamicina A, binapacril, dinocap, dinobuton; ditianon, isoprothiolano; sais de fentina, tais como acetato de fentina; edifenfos, iprobenfos, fosetil, pirazofos, clorotalonil, diclofluanid, flusulfamida, ftalida, quintozeno, tiofanato-metilo, tolilfluanid; acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre básico, enxofre; ciflufenamid, cimoxanil,

dimetirimol, etirimol, furalaxil, metrafenona, e espiroxamina.

O composto ativo IIA mencionado atrás, a sua preparação e a sua ação contra fungos perigosos são geralmente conhecidos (composição farmacêutica: <http://helrssi.demon.co.uk/index.html>); estes estão comercialmente disponíveis. Os compostos designados de acordo com a IUPAC, a sua preparação e a sua atividade fungicida são, do mesmo modo, conhecidos a partir dos documentos EP-A 12 01 648; EP-A 226 917; WO 98/46608; WO 99/24413; WO 2004/049804; WO 2003/066609; WO 2003/053145; WO 2003/14103; EP-A 1 035 122; EP-A 10 28 125; EP-A 71 792; EP-A 141 317; WO 2003/009687; WO 05/087771; WO 2005/087772; WO 2005/087773; WO 2006/087325; WO 2006/087325; WO 2006/092428; WO 2006/092428; WO 2006/087343; WO 2001/42223; WO 2005/34628; WO 2005/123689; WO 2005/123690; WO 2006/120219; PCT/EP2006/064991; WO 2007/017450, e Pedido de Patente EP No. 06123463.9.

No que respeita à utilização pretendida, são preferencialmente preferidas as seguintes misturas terciárias e quaternárias da modificação IV como composto I:

Tabela 1

Misturas em que o composto IIA é trifloxistrobina e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 2

Misturas em que o composto IIA é azoxistrobina e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 3

Misturas em que o composto IIA é piroclostrobina e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 4

Misturas em que o composto IIA é boscalid e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 5

Misturas em que o composto IIA é metalaxil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 6

Misturas em que o composto IIA é metalaxil-M e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 7

Misturas em que o composto IIA é ciproconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 8

Misturas em que o composto IIA é epoxiconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 9

Misturas em que o composto IIA é fenbuconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 10

Misturas em que o composto IIA é fluquinconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 11

Misturas em que o composto IIA é flutriafol e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 12

Misturas em que o composto IIA é ipconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 13

Misturas em que o composto IIA é metconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 14

Misturas em que o composto IIA é propiconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 15

Misturas em que o composto IIA é protioconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 16

Misturas em que o composto IIA é tebuconazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 17

Misturas em que o composto IIA é triadimenol e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 18

Misturas em que o composto IIA é triticonazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 19

Misturas em que o composto IIA é imazalil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 20

Misturas em que o composto IIA é procloraz e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 21

Misturas em que o composto IIA é carbendazim e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 22

Misturas em que o composto IIA é tiabendazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 23

Misturas em que o composto IIA é etaboxam e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 24

Misturas em que o composto IIA é himexazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 25

Misturas em que o composto IIA é pirimetanil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 26

Misturas em que o composto IIA é fludioxonil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 27

Misturas em que o composto IIA é aldimorf e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 28

Misturas em que o composto IIA é dodemorf e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 29

Misturas em que o composto IIA é fenpropimorf e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 30

Misturas em que o composto IIA é iprodiona e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 31

Misturas em que o composto IIA é captan e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 32

Misturas em que o composto IIA é fenoxanil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 33

Misturas em que o composto IIA é probenazole e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 34

Misturas em que o composto IIA é mancozeb e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 35

Misturas em que o composto IIA é metiram e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 36

Misturas em que o composto IIA é tiram e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 37

Misturas em que o composto IIA é ziram e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 38

Misturas em que o composto IIA é guazatim e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 39

Misturas em que o composto IIA é tiofanato-metilo e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 40

Misturas em que o composto IIA é clorotanolil e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela 41

Misturas em que o composto IIA é metrafenona e a combinação dos compostos IIB1 e IIB2 em cada caso corresponde a uma linha da Tabela Q.

Tabela Q

Mistura N°	Composto IIB1	Composto IIB2
M-1	Azoxistrobina	-

M-2	Azoxistrobina	Boscalid
M-3	Azoxistrobina	Metalaxil
M-4	Azoxistrobina	Ciproconazole
M-5	Azoxistrobina	Epoxiconazole
M-6	Azoxistrobina	Fenbuconazole
M-7	Azoxistrobina	Fluquinconazole
M-8	Azoxistrobina	Flutriafol
M-9	Azoxistrobina	Ipconazole
M-10	Azoxistrobina	Metconazole
M-11	Azoxistrobina	Propiconazole
M-12	Azoxistrobina	Protioconazole
M-13	Azoxistrobina	Tebuconazole
M-14	Azoxistrobina	Triadimenol
M-15	Azoxistrobina	Triticonazole
M-16	Azoxistrobina	Imazalil
M-17	Azoxistrobina	Procloraz
M-18	Azoxistrobina	Carbendazim
M-19	Azoxistrobina	Tiabendazole
M-20	Azoxistrobina	Etaboxam
M-21	Azoxistrobina	Himexazole
M-22	Azoxistrobina	Pirimietanil
M-23	Azoxistrobina	Fludioxonil
M-24	Azoxistrobina	Aldimorf
M-25	Azoxistrobina	Dodemorf
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-metilo
M-37	Azoxistrobina	Clorotalonil
M-38	Azoxistrobina	Metrafenona
M-39	Trifloxistrubina	-
M-40	Trifloxistrubina	Boscalid
M-41	Trifloxistrubina	Metalaxil
M-42	Trifloxistrubina	Ciproconazole
M-43	Trifloxistrubina	Epoxiconazole
M-44	Trifloxistrubina	Fenbuconazole
M-45	Trifloxistrubina	Fluquinconazole
M-46	Trifloxistrubina	Flutriafol
M-47	Trifloxistrubina	Ipconazole
M-48	Trifloxistrubina	Metconazole
M-49	Trifloxistrubina	Propiconazole
M-50	Trifloxistrubina	Protioconazole
M-51	Trifloxistrubina	Tebuconazole
M-52	Trifloxistrubina	Triadimenol
M-53	Trifloxistrubina	Triticonazole
M-54	Trifloxistrubina	Imazalil
M-55	Trifloxistrubina	Procloraz
M-56	Trifloxistrubina	Carbendazim
M-57	Trifloxistrubina	Tiabendazole
M-58	Trifloxistrubina	Etaboxam
M-59	Trifloxistrubina	Himexazole
M-60	Trifloxistrubina	Pirimietanil
M-61	Trifloxistrubina	Fludioxonil
M-62	Trifloxistrubina	Aldimorf
M-63	Trifloxistrubina	Dodemorf
M-64	Trifloxistrubina	Fenpropimorf
M-65	Trifloxistrubina	Iprodiona
M-66	Trifloxistrubina	Captan
M-67	Trifloxistrubina	Fenoxanil

M-68	Trifloxistrubina	Probenazol
M-69	Trifloxistrubina	Mancozeb
M-70	Trifloxistrubina	Metiram
M-71	Trifloxistrubina	Tiram
M-72	Trifloxistrubina	Ziram
M-73	Trifloxistrubina	Guazatina
M-74	Trifloxistrubina	Tiofanato-metilo
M-75	Trifloxistrubina	Clorotalonil
M-76	Trifloxistrubina	Metrafenona
M-77	Orisastrobina	-
M-78	Orisastrobina	Boscalid
M-79	Orisastrobina	Metalaxil
M-80	Orisastrobina	Ciproconazole
M-81	Orisastrobina	Epoxiconazole
M-82	Orisastrobina	Fenbuconazole
M-83	Orisastrobina	Fluquinconazole
M-84	Orisastrobina	Flutriafol
M-85	Orisastrobina	Ipconazole
M-86	Orisastrobina	Metconazole
M-87	Orisastrobina	Propiconazole
M-88	Orisastrobina	Protioconazole
M-89	Orisastrobina	Tebuconazole
M-90	Orisastrobina	Triadimenol
M-91	Orisastrobina	Triticonazole
M-92	Orisastrobina	Imazalil
M-93	Orisastrobina	Procloraz
M-94	Orisastrobina	Carbendazim
M-95	Orisastrobina	Tiabendazole
M-96	Orisastrobina	Etaboxam
M-97	Orisastrobina	Himexazole
M-98	Orisastrobina	Pirimietanil
M-99	Orisastrobina	Fludioxonil
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-metilo
M-113	Orisastrobina	Clorotalonil
M-114	Orisastrobina	Metrafenona
M-115	Piraclostrobina	-
M-116	Piraclostrobina	Boscalid
M-117	Piraclostrobina	Metalaxil
M-118	Piraclostrobina	Ciproconazole
M-119	Piraclostrobina	Epoxiconazole
M-120	Piraclostrobina	Fenbuconazole
M-121	Piraclostrobina	Fluquinconazole
M-122	Piraclostrobina	Flutriafol
M-123	Piraclostrobina	Ipconazole
M-124	Piraclostrobina	Metconazole
M-125	Piraclostrobina	Propiconazole
M-126	Piraclostrobina	Protioconazole
M-127	Piraclostrobina	Tebuconazole
M-128	Piraclostrobina	Triadimenol
M-129	Piraclostrobina	Triticonazole
M-130	Piraclostrobina	Imazalil
M-131	Piraclostrobina	Procloraz
M-132	Piraclostrobina	Carbendazim
M-133	Piraclostrobina	Tiabendazole

M-134	Piraclostrobina	Etaboxam
M-135	Piraclostrobina	Himexazole
M-136	Piraclostrobina	Pirimietanil
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
M-150	Piraclostrobina	Tiofanato-metilo
M-151	Piraclostrobina	Clorotalonil
M-152	Piraclostrobina	Metrafenona
M-153	Boscalid	-
M-154	Boscalid	Metalaxil
M-155	Boscalid	Ciproconazole
M-156	Boscalid	Epoxiconazole
M-157	Boscalid	Fenbuconazole
M-158	Boscalid	Fluquinconazole
M-159	Boscalid	Flutriafol
M-160	Boscalid	Ipconazole
M-161	Boscalid	Metconazole
M-162	Boscalid	Propiconazole
M-163	Boscalid	Protioconazole
M-164	Boscalid	Tebuconazole
M-165	Boscalid	Triadimenol
M-166	Boscalid	Triticonazole

M-167	Boscalid	Imazalil
M-168	Boscalid	Procloraz
M-169	Boscalid	Carbendazim
M-170	Boscalid	Tiabendazole
M-171	Boscalid	Etaboxam
M-172	Boscalid	Himexazole
M-173	Boscalid	Pirimietanil
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-metilo
M-188	Boscalid	Clorotalonil
M-189	Boscalid	Metrafenona
M-190	Metalaxil	-
M-191	Metalaxil	Ciproconazole
M-192	Metalaxil	Epoxiconazole
M-193	Metalaxil	Fenbuconazole
M-194	Metalaxil	Fluquinconazole
M-195	Metalaxil	Flutriafol
M-196	Metalaxil	Ipconazole
M-197	Metalaxil	Metconazole
M-198	Metalaxil	Propiconazole
M-199	Metalaxil	Protioconazole

M-200	Metalaxil	Tebuconazole
M-201	Metalaxil	Triadimenol
M-202	Metalaxil	Triticonazole
M-203	Metalaxil	Imazalil
M-204	Metalaxil	Procloraz
M-205	Metalaxil	Carbendazim
M-206	Metalaxil	Tiabendazole
M-207	Metalaxil	Etaboxam
M-208	Metalaxil	Himezazole
M-209	Metalaxil	Pirimietanil
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-metilo
M-224	Metalaxil	Clorotalonil
M-225	Metalaxil	Metrafenona
M-226	Ciproconazole	-
M-227	Ciproconazole	Epoxiconazole
M-228	Ciproconazole	Fenbuconazole
M-229	Ciproconazole	Fluquinconazole
M-230	Ciproconazole	Flutriafol
M-231	Ciproconazole	Ipconazole
M-232	Ciproconazole	Metconazole

M-233	Ciproconazole	Propiconazole
M-234	Ciproconazole	Protioconazole
M-235	Ciproconazole	Tebuconazole
M-236	Ciproconazole	Triadimenol
M-237	Ciproconazole	Triticonazole
M-238	Ciproconazole	Imazalil
M-239	Ciproconazole	Procloraz
M-240	Ciproconazole	Carbendazim
M-241	Ciproconazole	Tiabendazole
M-242	Ciproconazole	Etaboxam
M-243	Ciproconazole	Himexazole
M-244	Ciproconazole	Pirimietanil
M-245	Ciproconazole	Fludioxonil
M-246	Ciproconazole	Aldimorf
M-247	Ciproconazole	Dodemorf
M-248	Ciproconazole	Fenpropimorf
M-249	Ciproconazole	Iprodiona
M-250	Ciproconazole	Captan
M-251	Ciproconazole	Fenoxanil
M-252	Ciproconazole	Probenazol
M-253	Ciproconazole	Mancozeb
M-254	Ciproconazole	Metiram
M-255	Ciproconazole	Tiram
M-256	Ciproconazole	Ziram
M-257	Ciproconazole	Guazatina
M-258	Ciproconazole	Tiofanato-metilo
M-259	Ciproconazole	Clorotalonil
M-260	Ciproconazole	Metrafenona
M-261	Epoxiconazole	-
M-262	Epoxiconazole	Fenbuconazole
M-263	Epoxiconazole	Fluquinconazole
M-264	Epoxiconazole	Flutriafol
M-265	Epoxiconazole	Ipconazole

M-266	Epoxiconazole	Metconazole
M-267	Epoxiconazole	Propiconazole
M-268	Epoxiconazole	Protioconazole
M-269	Epoxiconazole	Tebuconazole
M-270	Epoxiconazole	Triadimenol
M-271	Epoxiconazole	Triticonazole
M-272	Epoxiconazole	Imazalil
M-273	Epoxiconazole	Procloraz
M-274	Epoxiconazole	Carbendazim
M-275	Epoxiconazole	Tiabendazole
M-276	Epoxiconazole	Etaboxam
M-277	Epoxiconazole	Himexazole
M-278	Epoxiconazole	Pirimietanil
M-279	Epoxiconazole	Fludioxonil
M-280	Epoxiconazole	Aldimorf
M-281	Epoxiconazole	Dodemorf
M-282	Epoxiconazole	Fenpropimorf
M-283	Epoxiconazole	Iprodiona
M-284	Epoxiconazole	Captan
M-285	Epoxiconazole	Fenoxanil
M-286	Epoxiconazole	Probenazol
M-287	Epoxiconazole	Mancozeb
M-288	Epoxiconazole	Metiram
M-289	Epoxiconazole	Tiram
M-290	Epoxiconazole	Ziram
M-291	Epoxiconazole	Guazatina
M-292	Epoxiconazole	Tiofanato-metilo
M-293	Epoxiconazole	Clorotalonil
M-294	Epoxiconazole	Metrafenona
M-295	Fenbuconazole	-
M-296	Fenbuconazole	Fluquinconazole
M-297	Fenbuconazole	Flutriafol
M-298	Fenbuconazole	Ipconazole

M-299	Fenbuconazole	Metconazole
M-300	Fenbuconazole	Propiconazole
M-301	Fenbuconazole	Protioconazole
M-302	Fenbuconazole	Tebuconazole
M-303	Fenbuconazole	Triadimenol
M-304	Fenbuconazole	Triticonazole
M-305	Fenbuconazole	Imazalil
M-306	Fenbuconazole	Procloraz
M-307	Fenbuconazole	Carbendazim
M-308	Fenbuconazole	Tiabendazole
M-309	Fenbuconazole	Etaboxam
M-310	Fenbuconazole	Himexazole
M-311	Fenbuconazole	Pirimietanil
M-312	Fenbuconazole	Fludioxonil
M-313	Fenbuconazole	Aldimorf
M-314	Fenbuconazole	Dodemorf
M-315	Fenbuconazole	Fenpropimorf
M-316	Fenbuconazole	Iprodiona
M-317	Fenbuconazole	Captan
M-318	Fenbuconazole	Fenoxanil
M-319	Fenbuconazole	Probenazol
M-320	Fenbuconazole	Mancozeb
M-321	Fenbuconazole	Metiram
M-322	Fenbuconazole	Tiram
M-323	Fenbuconazole	Ziram
M-324	Fenbuconazole	Guazatina
M-325	Fenbuconazole	Tiofanato-metilo
M-326	Fenbuconazole	Clorotalonil
M-327	Fenbuconazole	Metrafenona
M-328	Fluquinconazole	-
M-329	Fluquinconazole	Flutriafol
M-330	Fluquinconazole	Ipconazole
M-331	Fluquinconazole	Metconazole

M-332	Fluquinconazole	Propiconazole
M-333	Fluquinconazole	Protioconazole
M-334	Fluquinconazole	Tebuconazole
M-335	Fluquinconazole	Triadimenol
M-336	Fluquinconazole	Triticonazole
M-337	Fluquinconazole	Imazalil
M-338	Fluquinconazole	Procloraz
M-339	Fluquinconazole	Carbendazim
M-340	Fluquinconazole	Tiabendazole
M-341	Fluquinconazole	Etaboxam
M-342	Fluquinconazole	Himexazole
M-343	Fluquinconazole	Pirimietanil
M-344	Fluquinconazole	Fludioxonil
M-345	Fluquinconazole	Aldimorf
M-346	Fluquinconazole	Dodemorf
M-347	Fluquinconazole	Fenpropimorf
M-348	Fluquinconazole	Iprodiona
M-349	Fluquinconazole	Captan
M-350	Fluquinconazole	Fenoxanil
M-351	Fluquinconazole	Probenazol
M-352	Fluquinconazole	Mancozeb
M-353	Fluquinconazole	Metiram
M-354	Fluquinconazole	Tiram
M-355	Fluquinconazole	Ziram
M-356	Fluquinconazole	Guazatina
M-357	Fluquinconazole	Tiofanato-metilo
M-358	Fluquinconazole	Clorotalonil
M-359	Fluquinconazole	Metrafenona
M-360	Flutriafol	-
M-361	Flutriafol	Ipconazole
M-362	Flutriafol	Metconazole
M-363	Flutriafol	Propiconazole
M-364	Flutriafol	Protioconazole

M-365	Flutriafol	Tebuconazole
M-366	Flutriafol	Triadimenol
M-367	Flutriafol	Triticonazole
M-368	Flutriafol	Imazalil
M-369	Flutriafol	Procloraz
M-370	Flutriafol	Carbendazim
M-371	Flutriafol	Tiabendazole
M-372	Flutriafol	Etaboxam
M-373	Flutriafol	Himezazole
M-374	Flutriafol	Pirimietanil
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-metilo
M-389	Flutriafol	Clorotalonil
M-390	Flutriafol	Metrafenona
M-391	Ipconazole	-
M-392	Ipconazole	Metconazole
M-393	Ipconazole	Propiconazole
M-394	Ipconazole	Protioconazole
M-395	Ipconazole	Tebuconazole
M-396	Ipconazole	Triadimenol
M-397	Ipconazole	Triticonazole

M-398	Ipconazole	Imazalil
M-399	Ipconazole	Procloraz
M-400	Ipconazole	Carbendazim
M-401	Ipconazole	Tiabendazole
M-402	Ipconazole	Etaboxam
M-403	Ipconazole	Himexazole
M-404	Ipconazole	Pirimietanil
M-405	Ipconazole	Fludioxonil
M-406	Ipconazole	Aldimorf
M-407	Ipconazole	Dodemorf
M-408	Ipconazole	Fenpropimorf
M-409	Ipconazole	Iprodiona
M-410	Ipconazole	Captan
M-411	Ipconazole	Fenoxanil
M-412	Ipconazole	Probenazol
M-413	Ipconazole	Mancozeb
M-414	Ipconazole	Metiram
M-415	Ipconazole	Tiram
M-416	Ipconazole	Ziram
M-417	Ipconazole	Guazatina
M-418	Ipconazole	Tiofanato-metilo
M-419	Ipconazole	Clorotalonil
M-420	Ipconazole	Metrafenona
M-421	Metconazole	-
M-422	Metconazole	Propiconazole
M-423	Metconazole	Protioconazole
M-424	Metconazole	Tebuconazole
M-425	Metconazole	Triadimenol
M-426	Metconazole	Triticonazole
M-427	Metconazole	Imazalil
M-428	Metconazole	Procloraz
M-429	Metconazole	Carbendazim
M-430	Metconazole	Tiabendazole

M-431	Metconazole	Etaboxam
M-432	Metconazole	Himexazole
M-433	Metconazole	Pirimietanil
M-434	Metconazole	Fludioxonil
M-435	Metconazole	Aldimorf
M-436	Metconazole	Dodemorf
M-437	Metconazole	Fenpropimorf
M-438	Metconazole	Iprodiona
M-439	Metconazole	Captan
M-440	Metconazole	Fenoxanil
M-441	Metconazole	Probenazol
M-442	Metconazole	Mancozeb
M-443	Metconazole	Metiram
M-444	Metconazole	Tiram
M-445	Metconazole	Ziram
M-446	Metconazole	Guazatina
M-447	Metconazole	Tiofanato-metilo
M-448	Metconazole	Clorotalonil
M-449	Metconazole	Metrafenona
M-450	Propiconazole	-
M-451	Propiconazole	Protioconazole
M-452	Propiconazole	Tebuconazole
M-453	Propiconazole	Triadimenol
M-454	Propiconazole	Triticonazole
M-455	Propiconazole	Imazalil
M-456	Propiconazole	Procloraz
M-457	Propiconazole	Carbendazim
M-458	Propiconazole	Tiabendazole
M-459	Propiconazole	Etaboxam
M-460	Propiconazole	Himexazole
M-461	Propiconazole	Pirimietanil
M-462	Propiconazole	Fludioxonil
M-463	Propiconazole	Aldimorf

M-464	Propiconazole	Dodemorf
M-465	Propiconazole	Fenpropimorf
M-466	Propiconazole	Iprodiona
M-467	Propiconazole	Captan
M-468	Propiconazole	Fenoxanil
M-469	Propiconazole	Probenazol
M-470	Propiconazole	Mancozeb
M-471	Propiconazole	Metiram
M-472	Propiconazole	Tiram
M-473	Propiconazole	Ziram
M-474	Propiconazole	Guazatina
M-475	Propiconazole	Tiofanato-metilo
M-476	Propiconazole	Clorotalonil
M-477	Propiconazole	Metrafenona
M-478	Protioconazole	-
M-479	Protioconazole	Tebuconazole
M-480	Protioconazole	Triadimenol
M-481	Protioconazole	Triticonazole
M-482	Protioconazole	Imazalil
M-483	Protioconazole	Procloraz
M-484	Protioconazole	Carbendazim
M-485	Protioconazole	Tiabendazole
M-486	Protioconazole	Etaboxam
M-487	Protioconazole	Himexazole
M-488	Protioconazole	Pirimietanil
M-489	Protioconazole	Fludioxonil
M-490	Protioconazole	Aldimorf
M-491	Protioconazole	Dodemorf
M-492	Protioconazole	Fenpropimorf
M-493	Protioconazole	Iprodiona
M-494	Protioconazole	Captan
M-495	Protioconazole	Fenoxanil
M-496	Protioconazole	Probenazol

M-497	Protioconazole	Mancozeb
M-498	Protioconazole	Metiram
M-499	Protioconazole	Tiram
M-500	Protioconazole	Ziram
M-501	Protioconazole	Guazatina
M-502	Protioconazole	Tiofanato-metilo
M-503	Protioconazole	Clorotalonil
M-504	Protioconazole	Metrafenona
M-505	Tebuconazole	-
M-506	Tebuconazole	Triadimenol
M-507	Tebuconazole	Triticonazole
M-508	Tebuconazole	Imazalil
M-509	Tebuconazole	Procloraz
M-510	Tebuconazole	Carbendazim
M-511	Tebuconazole	Tiabendazole
M-512	Tebuconazole	Etaboxam
M-513	Tebuconazole	Himexazole
M-514	Tebuconazole	Pirimietanil
M-515	Tebuconazole	Fludioxonil
M-516	Tebuconazole	Aldimorf
M-517	Tebuconazole	Dodemorf
M-518	Tebuconazole	Fenpropimorf
M-519	Tebuconazole	Iprodiona
M-520	Tebuconazole	Captan
M-521	Tebuconazole	Fenoxanil
M-522	Tebuconazole	Probenazol
M-523	Tebuconazole	Mancozeb
M-524	Tebuconazole	Metiram
M-525	Tebuconazole	Tiram
M-526	Tebuconazole	Ziram
M-527	Tebuconazole	Guazatina
M-528	Tebuconazole	Tiofanato-metilo
M-529	Tebuconazole	Clorotalonil

M-530	Tebuconazole	Metrafenona
M-531	Triadimenol	-
M-532	Triadimenol	Triticonazole
M-533	Triadimenol	Imazalil
M-534	Triadimenol	Procloraz
M-535	Triadimenol	Carbendazim
M-536	Triadimenol	Tiabendazole
M-537	Triadimenol	Etaboxam
M-538	Triadimenol	Himexazole
M-539	Triadimenol	Pirimietanil
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-548	Triadimenol	Metiram
M-550	Triadimenol	Tiram
M-551	Triadimenol	Ziram
M-552	Triadimenol	Guazatina
M-553	Triadimenol	Tiofanato-metilo
M-554	Triadimenol	Clorotalonil
M-555	Triadimenol	Metrafenona
M-556	Triticonazole	-
M-557	Triticonazole	Imazalil
M-558	Triticonazole	Procloraz
M-559	Triticonazole	Carbendazim
M-560	Triticonazole	Tiabendazole
M-561	Triticonazole	Etaboxam
M-562	Triticonazole	Himexazole

M-563	Triticonazole	Pirimietanil
M-564	Triticonazole	Fludioxonil
M-565	Triticonazole	Aldimorf
M-566	Triticonazole	Dodemorf
M-567	Triticonazole	Fenpropimorf
M-568	Triticonazole	Iprodiona
M-569	Triticonazole	Captan
M-570	Triticonazole	Fenoxanil
M-571	Triticonazole	Probenazol
M-572	Triticonazole	Mancozeb
M-573	Triticonazole	Metiram
M-574	Triticonazole	Tiram
M-575	Triticonazole	Ziram
M-576	Triticonazole	Guazatina
M-577	Triticonazole	Tiofanato-metilo
M-578	Triticonazole	Clorotalonil
M-579	Triticonazole	Metrafenona
M-580	Imazalil	-
M-581	Imazalil	Procloraz
M-582	Imazalil	Carbendazim
M-583	Imazalil	Tiabendazole
M-584	Imazalil	Etaboxam
M-585	Imazalil	Himexazole
M-586	Imazalil	Pirimietanil
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-metilo
M-601	Imazalil	Clorotalonil
M-602	Imazalil	Metrafenona
M-603	Procloraz	-
M-604	Procloraz	Carbendazim
M-605	Procloraz	Tiabendazole
M-606	Procloraz	Etaboxam
M-607	Procloraz	Himexazole
M-608	Procloraz	Pirimietanil
M-609	Procloraz	Fludioxonil
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-metilo
M-623	Procloraz	Clorotalonil
M-624	Procloraz	Metrafenona
M-625	Carbendazim	-
M-626	Carbendazim	Tiabendazole
M-627	Carbendazim	Etaboxam
M-628	Carbendazim	Himexazole

M-629	Carbendazim	Pirimietanil
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-metilo
M-644	Carbendazim	Clorotalonil
M-645	Carbendazim	Metrafenona
M-646	Tiabendazole	-
M-647	Tiabendazole	Etaboxam
M-648	Tiabendazole	Himexazole
M-649	Tiabendazole	Pirimietanil
M-650	Tiabendazole	Fludioxonil
M-651	Tiabendazole	Aldimorf
M-652	Tiabendazole	Dodemorf
M-653	Tiabendazole	Fenpropimorf
M-654	Tiabendazole	Iprodiona
M-655	Tiabendazole	Captan
M-656	Tiabendazole	Fenoxanil
M-657	Tiabendazole	Probenazol
M-658	Tiabendazole	Mancozeb
M-659	Tiabendazole	Metiram
M-660	Tiabendazole	Tiram
M-661	Tiabendazole	Ziram

M-662	Tiabendazole	Guazatina
M-663	Tiabendazole	Tiofanato-metilo
M-664	Tiabendazole	Clorotalonil
M-665	Tiabendazole	Metrafenona
M-666	Etaboxam	-
M-667	Etaboxam	Himexazole
M-668	Etaboxam	Pirimietanil
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-metilo
M-683	Etaboxam	Clorotalonil
M-684	Etaboxam	Metrafenona
M-685	Himexazole	-
M-686	Himexazole	Pirimietanil
M-687	Himexazole	Fludioxonil
M-688	Himexazole	Aldimorf
M-689	Himexazole	Dodemorf
M-690	Himexazole	Fenpropimorf
M-691	Himexazole	Iprodiona
M-692	Himexazole	Captan
M-693	Himexazole	Fenoxanil
M-694	Himexazole	Probenazol

M-695	Himexazole	Mancozeb
M-696	Himexazole	Metiram
M-697	Himexazole	Tiram
M-698	Himexazole	Ziram
M-699	Himexazole	Guazatina
M-700	Himexazole	Tiofanato-metilo
M-701	Himexazole	Clorotalonil
M-702	Himexazole	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
M-713	Pirimetanil	Metiram
M-714	Pirimetanil	Tiram
M-715	Pirimetanil	Ziram
M-716	Pirimetanil	Guazatina
M-717	Pirimetanil	Tiofanato-metilo
M-718	Pirimetanil	Clorotalonil
M-719	Pirimetanil	Metrafenona
M-720	Fludioxonil	-
M-721	Pirimetanil	Aldimorf
M-722	Pirimetanil	Dodemorf
M-723	Pirimetanil	Fenpropimorf
M-724	Pirimetanil	Iprodiona
M-725	Pirimetanil	Captan
M-726	Pirimetanil	Fenoxanil
M-727	Pirimetanil	Probenazol

M-728	Pirimetanil	Mancozeb
M-729	Pirimetanil	Metiram
M-730	Pirimetanil	Tiram
M-731	Pirimetanil	Ziram
M-732	Pirimetanil	Guazatina
M-733	Pirimetanil	Tiofanato-metilo
M-734	Pirimetanil	Clorotalonil
M-735	Pirimetanil	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-metilo
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-metilo
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-metilo
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-metilo
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-795	Captan	Ziram
M-797	Captan	Guazatina
M-798	Captan	Tiofanato-metilo
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-metilo
M-809	Fenoxanil	Clorotalonil
M-810	Fenoxanil	Metrafenona
M-811	Probenazol	-
M-812	Probenazol	Mancozeb
M-813	Probenazol	Metiram
M-814	Probenazol	Tiram
M-815	Probenazol	Ziram
M-816	Probenazol	Guazatina
M-817	Probenazol	Tiofanato-metilo
M-818	Probenazol	Clorotalonil
M-819	Probenazol	Metrafenona
M-820	Mancozeb	-
M-821	Probenazol	Metiram
M-822	Probenazol	Tiram
M-823	Probenazol	Ziram
M-824	Probenazol	Guazatina
M-825	Probenazol	Tiofanato-metilo
M-826	Probenazol	Clorotalonil

M-827	Probenazol	Metrafenona
M-828	Metiram	-
M-829	Metiram	Tiram
M-830	Metiram	Ziram
M-831	Metiram	Guazatina
M-832	Metiram	Tiofanato-metilo
M-833	Metiram	Clorotalonil
M-834	Metiram	Metrafenona
M-835	Tiram	-
M-836	Tiram	Ziram
M-837	Tiram	Guazatina
M-838	Tiram	Tiofanato-metilo
M-839	Tiram	Clorotalonil
M-840	Tiram	Metrafenona
M-841	Ziram	-
M-842	Ziram	Guazatina
M-843	Ziram	Tiofanato-metilo
M-844	Ziram	Clorotalonil
M-845	Ziram	Metrafenona
M-846	Guazatina	-
M-847	Guazatina	Tiofanato-metilo
M-848	Guazatina	Clorotalonil
M-849	Guazatina	Metrafenona
M-850	Tiofanato-metilo	-
M-851	Tiofanato-metilo	Clorotalonil
M-852	Tiofanato-metilo	Metrafenona
M-853	Clorotalonilo	-
M-854	Clorotalonilo	Metrafenona
M-855	Metrafenona	-

A modificação cristalina IV e o um ou mais composto(s) dos grupos A.1-A.5 são usualmente aplicados numa razão em peso de 500:1 a 1:100, preferencialmente 20:1 a 1:50, em particular de 5:1 a 1:20.

O atrás mencionado aplica-se também às razões das combinações da modificação IV com os compostos fungicidas IIA. Os compostos IIB são usualmente combinados com a modificação I em razões de 100:1 a 1:100.

Dependendo do efeito desejado, as taxas de aplicação das misturas de acordo com o invento são de 5 g/ha a 2000 g/ha, preferencialmente de 50 a 1500 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 em qualquer e todos os estágios de desenvolvimento, tais como ovos, larvas, ninfas e adultos. As pestes podem ser controladas fazendo contactar a peste alvo, o seu alimento, habitat, zona de reprodução ou o seu locus, com uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, as misturas ou as composições de acordo com a invenção.

"Locus" significa planta, semente, solo, área, material ou ambiente em que a peste se está a desenvolver ou se pode desenvolver.

Em geral, "quantidade pesticidamente eficaz" significa a quantidade da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção necessárias para se conseguir um efeito observável no crescimento, incluindo os efeitos de necrose, morte, retardamento, prevenção; e remoção, destruição ou de outro modo diminuição da ocorrência e atividade do organismo alvo. A quantidade pesticidamente eficaz pode variar para as várias misturas/composições utilizadas na invenção. Uma quantidade pesticidamente eficaz das misturas/composições utilizadas

na invenção variará também de acordo com as condições em vigor tais como o efeito e a duração pesticida desejados, condições atmosféricas, espécies alvo, locus, modo de aplicação e semelhantes.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser também entregues para proteger as plantas de ataque ou infestação por insectos, ácaros ou nemátodos compreendendo o contacto com a planta ou solo ou água em que a planta está a crescer.

No contexto da presente invenção o termo planta refere-se a uma planta inteira, a uma parte da planta ou à propagação de material da planta ou seja semente ou plântula.

As plantas que podem ser tratadas com a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção incluem todas as plantas geneticamente modificadas ou plantas transgénicas, e.g. safras que tolerem a ação de herbicidas ou fungicidas ou insecticidas devidos à reprodução, incluindo métodos de engenharia genética, ou plantas que têm características modificadas em comparação com as plantas existentes, que podem ser geradas, por exemplo, através de métodos de reprodução tradicionais e/ou geração de mutantes, ou através de procedimentos recombinantes.

Algumas das misturas e composições da invenção têm uma ação sistémica e podem, por isso, ser utilizadas para a protecção de rebentos contra pestes foliares assim como para o tratamento de sementes e raízes contra pestes do solo. O termo tratamento das sementes compreende todas as técnicas para tratamento de sementes adequadas conhecidas na arte, tais como, mas não limitadas a, polvilhamento a

seco, revestimento das sementes, aplicação de pó, impregnação das sementes, revestimento das sementes com filme, revestimento multicamada das sementes, incrustação das sementes, gotejamento das sementes e peletização das sementes.

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

O termo semente engloba sementes e propágulos de plantas de todos os tipos incluindo mas não limitados a sementes verdadeiras, pedaços de sementes, rebentos, cormos, bolbos, frutos, tubérculos, grãos, estacas, rebentos e semelhantes e significa numa forma de realização preferida sementes verdadeiras.

As sementes adequadas são as sementes de cereais, culturas de tubérculos e raízes, culturas oleaginosas, vegetais, especiarias, produtos ornamentais, por exemplo, sementes de trigo duro, e outras de trigo, cevada, aveia, centeio, milho (milho para forragem e milho-doce e espadana), soja, culturas oleaginosas, crucífera, algodão, girassol, bananas, arroz, semente oleaginosa de colza, nabo-silvestre, beterrabas para açúcar, beterrabas para forragens, beringelas, batatas, erva, relva, turfa, erva forrageira, tomates, alho-porro, abóboras/abóboras-menina, couves, alfaces Iceberg, pimentos, pepinos, melões, brássicas, melões, feijões, ervilhas, alho, cebolas, cenouras, plantas com tubérculos, tais como batatas, cana de açúcar, tabaco, uvas, petúnias, gerânios/malvas, amores-perfeitos e plantas do género *Impatiens*.

Adicionalmente, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser também utilizadas para o tratamento de sementes de plantas, que tolerem a ação de herbicidas ou fungicidas ou insecticidas ou nematicidas devido a métodos de reprodução, mutação e/ou engenharia genética.

Por exemplo, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser empregues em colheitas transgênicas, que são resistentes a herbicidas do grupo constituído por sulfonilureias (EP-A-0257993, Pat. U.S. No. 5.013.659), imidazolinonas (ver por exemplo, os documentos 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), do tipo glufosinato (ver por exemplo, os documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) ou do tipo glifosato (ver, por exemplo, o documento WO 92/00377) ou em plantas resistentes a herbicidas seleccionados do grupo de herbicidas de ciclohexanodienona/ácido ariloxifenociorpiónico (documentos 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 colheitas transgênicas, por exemplo, algodão, com a capacidade de produzir toxinas *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que tornam as plantas resistentes a certas pestes (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

Para além disso, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas também no tratamento de sementes de plantas que têm características modificadas em comparação com as plantas existentes, que podem ser geradas por exemplo através de métodos de reprodução tradicionais e/ou geração de mutantes ou através de procedimentos recombinantes). Por exemplo,

foi descrito um certo número de casos de modificações recombinantes de safras de plantas com o fim de modificar o amido sintetizado nas plantas (por exemplo, documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) ou de safras transgênicas possuindo uma composição de ácidos gordos modificada (documento WO 91/13972).

A aplicação no tratamento de sementes da modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção é realizada pulverizando ou polvilhando as sementes antes de fazer a sementeira das plantas e antes da germinação das plantas.

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

As misturas e as composições de acordo com a invenção são eficazes quer através de contacto (via solo, vidro, parede, rede de cama, tapete, partes de plantas ou partes de animais) quer por ingestão (engodo, ou parte de planta) e através de trofalaxia e transferência.

Os métodos de aplicação preferidos são em massas de água, no solo, rachas e gretas, pastos, estrumes, esgotos, na água, no chão, ou por aplicação por pulverização de perímetro e engodo.

De acordo com outra forma de realização preferida da invenção, para utilização contra pestes não de colheitas tais como formigas, térmitas, vespas, moscas, mosquitos, grilos, gafanhotos ou baratas as misturas e as composições de acordo com a invenção são preparadas numa preparação de engodo.

O engodo pode ser uma preparação líquida, sólida ou semissólida (por exemplo, um gel). O engodo empregue nas misturas/composições é um produto que é suficientemente atrativo para incitar insectos tais como formigas, térmitas, vespas, moscas, mosquitos, grilos etc. ou baratas a comê-lo. Este produto que atrai pode ser escolhido de entre estimulantes de alimentação ou para e/ou feromonas sexuais facilmente conhecidas na técnica.

Os métodos para controlar as doenças infecciosas transmitidas por insectos (por exemplo, malária, dengue, febre amarela, filariose e leishmaniose) com as misturas da invenção e as suas composições respectivas compreendem também o tratamento das superfícies dos barracões e das casas, a pulverização no ar e a impregnação de cortinas, tendas, peças de vestuário, redes de cama, armadilhas para a mosca tsetse ou semelhantes. As composições insecticidas para aplicação a fibras, tecidos, malhas, têxteis não tecidos, materiais para redes ou películas e toldos compreendem, preferencialmente, uma composição incluindo as misturas da invenção, opcionalmente um repelente e, pelo menos um ligante.

A modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas para proteger materiais lenhosos, como as árvores, vedações, travessas,

etc. e edifícios, tais como moradias, telheiros, fábricas, mas também materiais de construção, mobiliário, couros, fibras, artigos vinílicos, cabos elétricos etc. das formigas e/ou térmitas, e para controlar formigas e térmitas para não danificarem colheitas ou seres humanos (por exemplo, quando as pestes invadem as casas e as instalações públicas).

No caso do tratamento do solo ou da aplicação aos locais de residência ou de nidificação das pestes, a quantidade de ingrediente ativo varia de 0,0001 a 500 g por 100 m², preferencialmente de 0,001 a 20 g por 100 m².

As quantidades de aplicação correntes na protecção de materiais são, por exemplo, de 0,01 g a 1000 g de composto activo por m² de material tratado, desejavelmente de 0,1 g a 50 g por m².

As composições insecticidas para utilização na impregnação de materiais contém tipicamente de 0,001 a 95% em peso, preferencialmente de 0,1 a 45% em peso e mais preferencialmente de 1 a 25% em peso de, pelo menos um repelente e/ou insecticida.

Para utilização nas composições de engodo, o teor típico do(s) ingrediente(s) ativo(s) é de 0,00001% em peso a 15% em peso, desejavelmente de 0,001% em peso a 5% em peso do composto ativo. A composição utilizada pode também compreender outros aditivos, tais como um solvente do material ativo, um agente de sabor, um agente de conservação, um corante ou um agente para dar sabor amargo. A sua atractividade pode ser também aumentada através de uma cor, forma ou textura especial.

Para utilização em composições para pulverização, o teor do(s) ingrediente(s) ativo(s) é de 0,001 a 80% em peso, preferencialmente de 0,01 a 50% em peso e muito preferencialmente de 0,01 a 15% em peso.

Para utilização no tratamento de colheitas, a quantidade de aplicação do(s) ingrediente(s) ativo(s) pode estar na gama de 0,1 g a 4000 g por hectare, desejavelmente de 25 g a 600 g por hectare, mais desejavelmente de 50 g a 500 g por hectare.

É também um objetivo da presente invenção proporcionar misturas adequadas para tratar, controlar, evitar e proteger animais de sangue quente, incluindo humanos, e peixes contra a infestação e infecção por pestes. Os problemas que podem ser encontrados com o controle de pestes em animais e/ou humanos são semelhantes aos descritos no início, nomeadamente a necessidade de reduzir as quantidades de dosagem e/ou melhorar o espectro de atividade e/ou a combinação da atividade de eliminação com a gestão do controle prolongado e/ou da resistência.

Esta invenção proporciona também um método para tratar, controlar, evitar ou proteger animais de sangue quente, incluindo humanos e peixes contra a infestação e a infecção por pestes das ordens Siphonaptera, Hymenoptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera e Dipetera, que compreende a administração ou aplicação oral, tópica ou parentérica aos referidos animais de uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, das misturas e composições de acordo com a invenção.

A invenção proporciona também um processo para a preparação de uma composição para tratar, controlar, evitar ou

proteger um animal de sangue quente ou um peixe contra a infestação e a infecção por pestes das ordens Siphonaptera, Hymenoptera, Orthoptera, Acarina, Phthiraptera e Dipetera, que compreende uma quantidade pesticidamente eficaz da modificação cristalina IV, das misturas e composições de acordo com a invenção.

O método anterior é particularmente útil para controlar e evitar infestações e infecções em animais de sangue quente tais como bovinos, ovinos, suínos, camelos, veados, cavalos, aves de capoeira, cabras, cães e gatos, assim como humanos.

Podem ser controladas, evitadas ou eliminadas as infestações em animais de sangue quente e peixes incluindo, mas não estando limitadas a, piolhos, pulgões, carraças, berne nasal, insectos sugadores de sangue, varejeiras, moscas moscoides, moscas, larvas de moscas, pulgas, mosquitos dos cogumelos, mosquitos e outros pulgões, com a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com o invento.

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 como alimentos para os animais, pré-misturas de alimentos para os animais, concentrados de alimentos para os animais, pílulas, soluções, pastas, suspensões, pulverizações, geles, comprimidos, bolus e cápsulas. Adicionalmente, 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 proporcionar ao animal 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 a animais parentericamente, por exemplo, através de 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 num portador fisiologicamente aceitável para injeção subcutânea. Alternativamente, a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser formuladas num implante para administração subcutânea. Adicionalmente a modificação cristalina IV, as misturas e as composições de acordo com a invenção podem ser administradas transdermicamente a animais. Para administração parentérica, a forma de dosagem escolhida deve proporcionar 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 podem ser também aplicadas topicamente aos animais na forma de formulações de impregnações, polvilhamentos, pós, coleiras, medalhões, pulverizações, e do tipo "spot-on" e "pour-on". Para aplicação tópica, as impregnações e as pulverizações conterão usualmente 0,5 ppm a 5000 ppm e preferencialmente 1 ppm a 3000 ppm da modificação cristalina IV. Adicionalmente, a modificação cristalina IV pode ser formulada como etiquetas para as orelhas para animais, particularmente quadrúpedes, tais como bovinos e ovinos.

As figuras e exemplos abaixo servem para ilustrar a invenção e não são entendidas como a limitando.

Figura 1: Difractograma de raios X de um pó da modificação IV

Figura 2: Análise Termogravimétrica da modificação IV

Figura 3: Termograma de Calorimetria de Exploração Diferencial da modificação IV

Figura 4: Difractograma de raios X de um pó das misturas de modificações I e V

Exemplos de preparação

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

Todos os procedimentos de preparação foram realizados com duas amostras de fipronil sólido como materiais de partida que foram obtidos de acordo com procedimentos tal como descrito no documento WO 01/30760, com a cristalização final do produto a partir de uma mistura de solvente de monoclorobenzeno/etanol (% em peso de etanol no início da cristalização: 13%) a temperaturas de 70°C a 35°C. Esta forma sólida em estudos de difractograma de raios X de um pó provou ser o fipronil cristalino de uma mistura de várias modificações cristalinas. Esta mistura foi caracterizada para consistir da modificação cristalina I e da modificação cristalina V, tal como identificado pela primeira vez e descrito num pedido de patente co-pendente. Uma afinação com os mínimos quadrados com o programa Topas com padrões de difractogramas de raios X de um pó a partir de dados de um único cristal da forma I e da forma V mostra que nestas duas amostras de exemplo, a percentagem de forma I varia de 30 a 70%. Os difractogramas de raios X de um pó das duas amostras são mostrados na figura 4.

Sem considerar a amostra de fipronil sólido utilizado como material de partida, o procedimento de cristalização dado no exemplo abaixo originou a mesma modificação I da invenção.

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

9 g de fipronil cristalino possuindo uma pureza química de 96% em peso foi dissolvido em 25 ml de acetona a 23-25°C num balão de fundo redondo. A mistura foi agitada a 23-25°C durante 30 minutos. Durante este tempo todo o material ficou completamente dissolvido. O solvente foi evaporado lentamente numa atmosfera de ar a 23-25°C durante um período de cerca de 15 horas. O fipronil sólido cristalino seco obtido tem o difractograma de raios X de um pó mostrado na Figura 1 com a reflexões listadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: valores 2θ e d da modificação IV

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

Análise:

O registo do difractograma de raios X de um pó apresentado na Figura 1 foi obtido utilizando um difractómetro Siemens D-500 (fabricante: Brucker AXS) com geometria de reflexão na gama de $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$ com incrementos de $0,02^\circ$, utilizando

radiação Cu-K α a 25°C. Os valores 2θ verificados foram utilizados para calcular o espaçamento interplanar mencionado d. Na Figura 1, a intensidade dos picos (eixo y: intensidade linear em contagens) é registada versus o ângulo 2θ (eixo x em graus 2θ).

Os dados de difração de raios X de cristal único foram recolhidos num detetor Bruker AXS CCD utilizando grafite-radiação Cu-K α . A estrutura foi resolvida utilizando métodos diretos, afinados e expandidos utilizando técnicas de Fourier com o programa informático SHELX (G.M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997). A correção da absorção foi realizada com um programa informático SADABS.

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

A DSC foi realizada num módulo Mettler Toledo DSC 823. Os cristais obtidos das águas mãe foram enxugados em papel de filtro e colocados em cadinhos de alumínio prensados mas abertos para a experiência de DSC. A dimensão da amostra, em cada caso, foi de 5 a 10 mg. A gama de temperaturas foi tipicamente de 30°C a 250°C com uma velocidade de aquecimento de 5K/min.

As medições de TGA foram realizadas num equipamento SEIKO em atmosfera de azoto em cadinhos de platina. A dimensão da amostra em cada caso foi de 8-10 mg. A gama de temperaturas foi de 30°C a 600°C com uma velocidade de aquecimento de 10K/min.

Lisboa, 22 de Agosto de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Modificação cristalina IV de fipronil que num difractograma de raios X de um pó registado utilizando radiação Cu-K α a 25°C, mostra pelo menos 4 das seguintes reflexões:

$$(1) \quad 2\theta = 7,8 \pm 0,2$$

$$(2) \quad 2\theta = 9,8 \pm 0,2$$

$$(3) \quad 2\theta = 11,6 \pm 0,2$$

$$(4) \quad 2\theta = 13,7 \pm 0,2$$

$$(5) \quad 2\theta = 16,8 \pm 0,2$$

$$(6) \quad 2\theta = 19,3 \pm 0,2$$

$$(7) \quad 2\theta = 24,8 \pm 0,2$$

$$(8) \quad 2\theta = 29,4 \pm 0,2$$

2. Modificação cristalina IV de acordo com a reivindicação 1 que sofre uma transformação de fase a 126°C a 130°C em duas outras modificações cristalinas I e V de fipronil possuindo pontos de fusão a 196°C a 197°C e a 202°C a 203°C, respetivamente.

3. Modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 e 2 que está presente no sistema triclinico possuindo o grupo espacial centrossimétrico P-1

4. Modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 a 3 possuindo um teor de fipronil de, pelo menos, 98% em peso.

5. Fipronil sólido contendo a modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e forma de fipronil que é diferente da modificação cristalina IV.

6. Fipronil sólido de acordo com a reivindicação 5 compreendendo a modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 em, pelo menos, 85% em peso.
7. Processo para preparar a modificação cristalina IV tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, compreendendo os passos de:
 - passo i) preparação de uma solução de uma forma sólida de fipronil que é diferente da modificação cristalina IV em acetona;
 - passo ii) realização da cristalização do fipronil; e
 - passo iii) isolamento do precipitado resultante.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que, no passo ii), a cristalização do fipronil é efetuada adicionando um solvente que reduz a solubilidade.
9. Processo de acordo com as reivindicações 7 ou 8, em que o passo ii) é realizado na presença de cristais semente da modificação cristalina IV de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.
10. Processo para preparar a modificação cristalina IV possuindo um ponto de fusão de 202 a 203°C, temperando a modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 a 4 a, pelo menos, 100°C.
11. Processo para preparar a modificação cristalina IV possuindo um ponto de fusão de 196 a 197°C, temperando a modificação cristalina IV de acordo com as reivindicações 1 a 4 a, pelo menos, 90 a 100°C

12. Mistura pesticida ou parasiticida sinérgica compreendendo, como componentes ativos, a modificação cristalina IV tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e um ou mais compostos pesticidas ou parasiticidas.
13. Composição pesticida ou parasiticida, compreendendo a modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou a mistura tal como definida na reivindicação 12 e portadores e/ou auxiliares pesticidamente ou parasiticidamente aceitáveis.
14. Utilização não terapêutica da modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido tal como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura tal como definida na reivindicação 12 ou da composição tal como definida na reivindicação 13, para o controlo de pestes.
15. Método de proteção de sementes compreendendo o contacto das sementes com a modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido tal como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura tal como definida na reivindicação 12 ou da composição tal como definida na reivindicação 13 em quantidades pesticidamente eficazes.
16. Sementes compreendendo a modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido tal como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura tal como definida na reivindicação 12 numa quantidade de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de sementes.

17. Modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido tal como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura tal como definida na reivindicação 12 ou da composição tal como definida na reivindicação 13 para combater parasitas em animais.
18. Processo para a preparação de uma composição para tratar, controlar, evitar, ou proteger animais contra a infestação ou infeção por parasitas que compreende uma quantidade parasiticidamente eficaz da modificação cristalina IV tal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 ou do fipronil sólido tal como definido nas reivindicações 5 ou 6 ou da mistura tal como definida na reivindicação 12 ou da composição tal como definida na reivindicação 13.

Lisboa, 22 de Agosto de 2011

Figura 1 Difractograma em pó

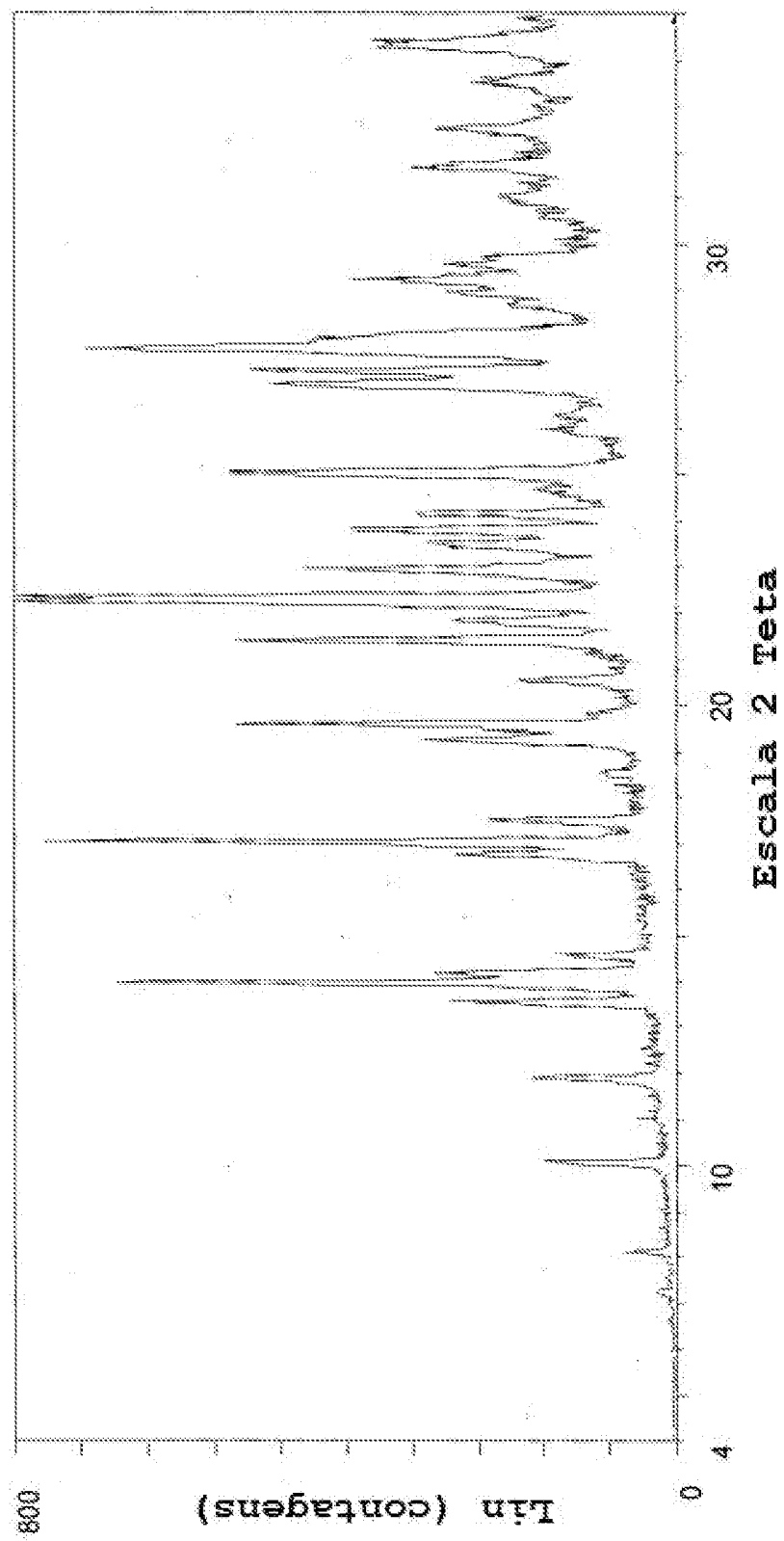
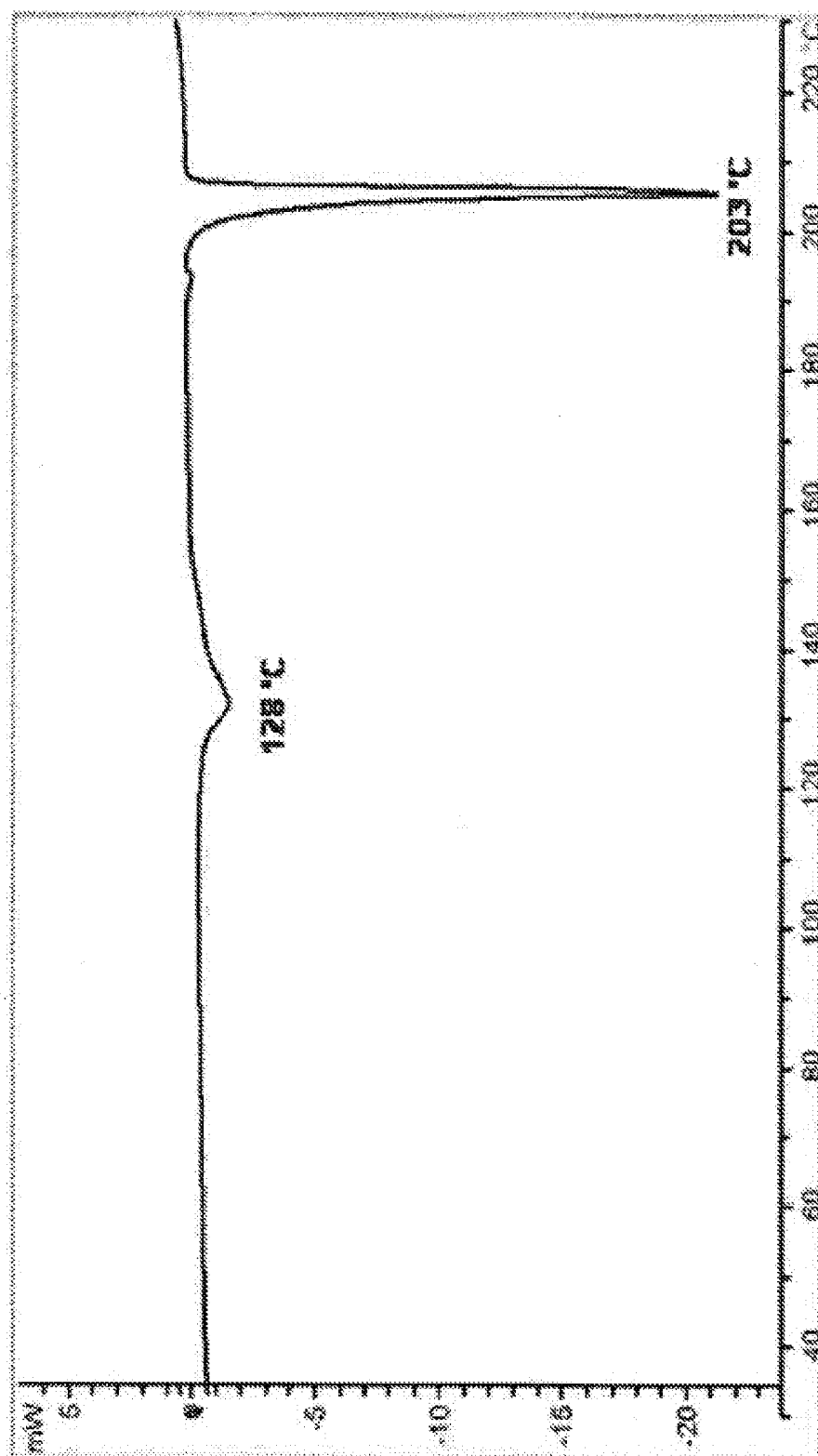


Figura 2 - Termograma de Calorimetria de Exploração Diferencial



**Figura 3 - Termograma de Calorimetria de Exploração
Diferencial da modificação IV**

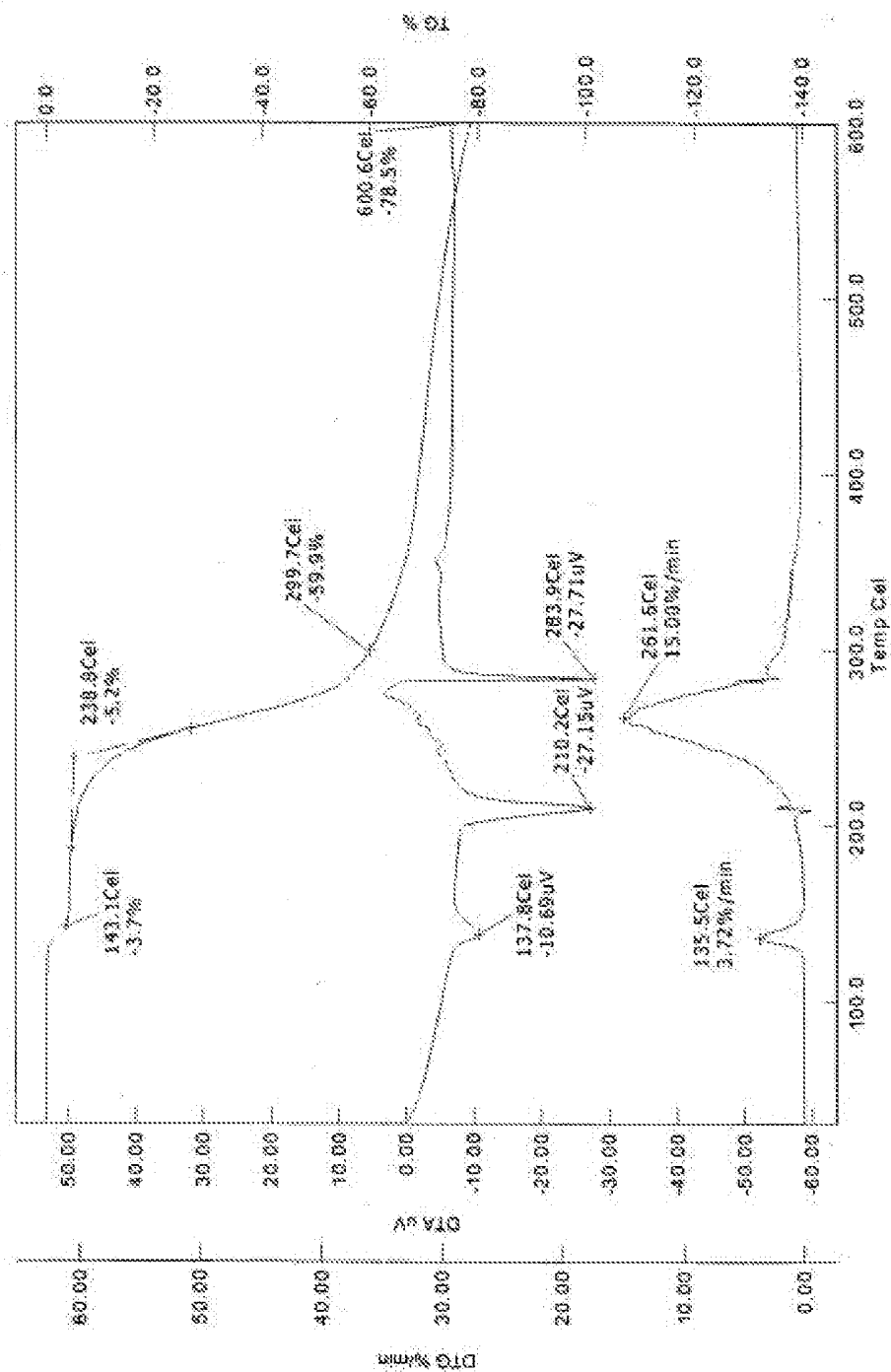


Figura 4 - Difractogramas de raios X de um pó de misturas de modificações I e V

