



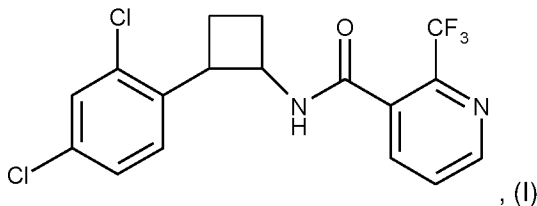
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129535** (13) **C2**
(51) МПК**C07D 213/81** (2006.01)**A01N 43/40** (2006.01)**A61K 31/44** (2006.01)**A61P 33/10** (2006.01)**A61P 31/10** (2006.01)НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**(21) Номер заявки: **а 2020 05765**(22) Дата подання заявки: **11.02.2019**(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **29.05.2025**(31) Номер попередньої **18156463.4**
заявки відповідно до
Паризької конвенції:(32) Дата подання **13.02.2018**
попередньої заявки
відповідно до
Паризької конвенції:(33) Код держави-учасниці **EP**
Паризької конвенції,
до якої подано
попередню заявку:(41) Публікація відомостей **26.10.2020**, Бюл.№ **20**
про заявку:(46) Публікація відомостей **28.05.2025**, Бюл.№ **22**
про державну
реєстрацію:(86) Номер та дата **PCT/EP2019/053292**,
подання міжнародної **11.02.2019**
заявки, поданої
відповідно до
Договору РСТ

(72) Винахідник(и):

**Хоун Джон (GB),
Джонс Іан Кевін (GB)**(73) Володілець (володільці):
СІНГЕНТА КРОП ПРОТЕКШН АГ,
Rosentalstrasse 67, 4058 Basel, Switzerland
(CH)(74) Представник:
**Петров Андрій Володимирович, реєстр.
№139**(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:
WO 2015/003951 A1, 15.01.2015
CAIRA ED - MONTCHAMP JEAN-LUC.
Crystalline Polymorphism of Organic
Compounds. TOPICS IN CURRENT
CHEMISTRY. SPRINGER, BERLIN, DE.
(1998-01-01). Vol. 198. Pages 163 - 208**UA 129535 C2****(54) КРИСТАЛІЧНА ФОРМА**

(57) Реферат:

Даний винахід стосується кристалічних форм **N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду** формули (I):

композицій, що містять указані кристалічні форми, і способів їх застосування як нематоцидів або фунгіцидів.

Галузь техніки

Даний винахід стосується кристалічних форм N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду, композицій, що містять указані кристалічні форми, і способів їх застосування як нематоцидів або фунгіцидів.

5 Рівень техніки

У [WO 2013/143811] розкриті способи одержання сполуки цис-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду, яка є рацематом двох енантіомерів N-[(1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду та N-[(1R, 2R)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду. цис-N-[2-(2,4-Дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід наведений як приклад у таблиці 57, приклад 57.011.

У [WO 2015/003951] розкриті способи одержання енантіомера N-[(1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду (приклад P5). Ця сполука розкрита як нематоцид, активний щодо широкого діапазону нематод.

15 Агрохімічні композиції, що містять цис-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід або його енантіомер N-[(1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід, загалом були розкриті як у [WO 2013/143811], так і у [WO 2015/003951]. Однак застосування деяких типів складів залежить від конкретної форми, тобто поліморфної або аморфної форми, застосовуваної для одержання складу. Наприклад, якщо форма, застосовувана для одержання концентрату суспензії (SC), не є стійкою в такому складі SC, то в складі може відбуватися поліморфне перетворення, що зумовлює небажаний ріст кристалів. Такий ріст кристалів може бути несприятливим, оскільки він може призводити до загущення та можливого затвердіння складу, що може, зі свого боку, призводити до закупорювання обладнання для нанесення складів, наприклад, у розпилювальних соплах у сільськогосподарській техніці. Отже, існує необхідність у забезпеченні стійких кристалічних форм указаної вище сполуки для одержання призначених для використання у сільському господарстві або фармацевтичних складів на її основі.

Докладний опис винаходу

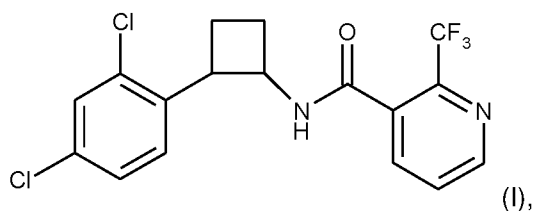
У контексті даного винаходу поліморф являє собою конкретну кристалічну форму хімічної сполуки, яка може існувати у більш ніж одній кристалічній формі у твердому стані. Кристалічна форма сполуки містить молекули, що складають її, які утворюють упорядковані повторювані структури, що простягаються у всіх трьох просторових вимірах (і навпаки, в аморфній твердій формі відсутній дальній порядок у розташуванні молекул). Різні поліморфи сполуки мають різні розташування атомів та/або молекул у своїй кристалічній структурі. Якщо сполука є біологічно активною сполукою, такою як нематоцид, то відмінність у кристалічних структурах може зумовлювати те, що різні поліморфи будуть мати різні хімічні, фізичні та біологічні властивості. Властивості, які можуть змінюватися, включають форму кристала, густину, твердість, колір, хімічну стабільність, пік плавлення, гігроскопічність, здатність до суспендування, швидкість розчинення та біологічну доступність. У зв'язку з цим певний поліморф може мати властивості, що роблять його більш переважним у конкретному застосуванні порівняно з іншим поліморфом тієї самої сполуки, зокрема, фізичні, хімічні та біологічні властивості, перераховані вище, можуть мати значний вплив на розробку способів одержання та складів, показник того, наскільки легко сполуку можна об'єднати у складі з іншими активними інгредієнтами та компонентами складу, а також якість та ефективність засобів для обробки рослин, таких як нематоциди. Зазначають, що неможливо передбачити, чи може сполука у твердому стані бути представленою у вигляді більш ніж одного поліморфу, а також неможливо передбачити властивості будь-якої з цих кристалічних форм.

У даному документі розкриті чотири поліморфні форми (форми А, В, С та D) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду. Способи одержання форми А були розкриті у [WO 2015/003951] (приклад P5). Способи одержання форми D були розкриті у [WO 2013/143811] (таблиця 57, приклад 57.011).

Для визначення характеристик поліморфів зазвичай застосовують декілька методик. Наприклад, часто застосовують методики порошкової рентгенівської дифракції (pXRD), інші методики, які можуть застосовуватися, включають диференційну сканувальну калориметрію (DSC), термогравіметричний аналіз (TGA) та раманівську або інфрачервону спектроскопію, ядерний магнітний резонанс (ЯМР), газову хроматографію, HPLC і, зокрема, рентгенівську дифракцію монокристалів.

Отже, у першому аспекті в даному винаході передбачена кристалічна форма (форма В) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду формули (I):

60



яка характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить чотири або більше значень кута 2-тета, вибраних із групи, що складається з $6,1\pm 0,2$, $11,2\pm 0,2$, $14,0\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $17,2\pm 0,2$, $18,5\pm 0,2$, $20,8\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$ та $24,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В одному варіанті здійснення першого аспекту кристалічна форма (форма В) характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить шість або більше значень кута 2-тета, вибраних із групи, що складається з $6,1\pm 0,2$, $11,2\pm 0,2$, $14,0\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $17,2\pm 0,2$, $18,5\pm 0,2$, $20,8\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$ та $24,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В одному варіанті здійснення першого аспекту кристалічна форма (форма В) характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить значення кута 2-тета, вибрані з групи, що складається з $6,1\pm 0,2$, $11,2\pm 0,2$, $14,0\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $17,2\pm 0,2$, $18,5\pm 0,2$, $20,8\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$ та $24,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В іншому варіанті здійснення першого аспекту кристалічна форма (форма В) характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, яка по суті збігається зі спектром на порошковій дифракційній рентгенограмі, показаній на фіг. 5, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

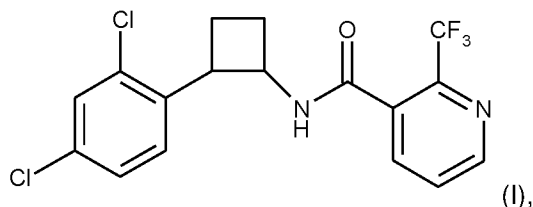
В іншому варіанті здійснення першого аспекту кристалічна форма (форма В) додатково характеризується наступними параметрами елементарної комірки:

$a=15,52\text{ }\text{Å}\pm 0,01\text{ }\text{Å}$, $b=7,24\text{ }\text{Å}\pm 0,01\text{ }\text{Å}$, $c=16,64\text{ }\text{Å}\pm 0,01\text{ }\text{Å}$, $\alpha=90^\circ\pm 0,01^\circ$, $\beta=105,03\pm 0,01^\circ$, $\gamma=90^\circ\pm 0,01^\circ$, $Z=4$.

Форма В являє собою моногідрат поліморфу енантіомера (1S, 2S) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду.

У ще одному варіанті здійснення першого аспекту пік плавлення кристалічної форми (форми В) передбачає широку ендотерму води на кривій DSC за приблизно $65\text{ }^\circ\text{C}$ (фіг. 6).

У другому аспекті в даному винаході описана кристалічна форма (форма С) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду формули (I)



яка характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить чотири або більше значень кута 2-тета, вибраних із групи, що складається з $10,8\pm 0,2$, $14,5\pm 0,2$, $17,5\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $23,5\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$, $26,0\pm 0,2$, $30,2\pm 0,2$, $32,6\pm 0,2$, $33,3\pm 0,2$, $34,1\pm 0,2$ та $35,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В одному варіанті здійснення другого аспекту кристалічна форма (форма С) характеризується значеннями $X-10,8\pm 0,2$, $14,5\pm 0,2$, $17,5\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $23,5\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$, $26,0\pm 0,2$, $30,2\pm 0,2$, $32,6\pm 0,2$, $33,3\pm 0,2$, $34,1\pm 0,2$ та $35,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В одному варіанті здійснення другого аспекту кристалічна форма (форма С) характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить значення кута 2-тета, вибрані з групи, що складається з $10,8\pm 0,2$, $14,5\pm 0,2$, $17,5\pm 0,2$, $19,0\pm 0,2$, $23,5\pm 0,2$, $24,5\pm 0,2$, $26,0\pm 0,2$, $30,2\pm 0,2$, $32,6\pm 0,2$, $33,3\pm 0,2$, $34,1\pm 0,2$ та $35,5\pm 0,2$, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

В іншому варіанті здійснення другого аспекту порошкова дифракційна рентгенограма кристалічної форми (форми С) по суті збігається зі спектром на порошковій дифракційній рентгенограмі, показаній на фіг. 8, за температури $21-26\text{ }^\circ\text{C}$.

У ще одному варіанті здійснення другого аспекту пік плавлення кристалічної форми (форми С) передбачає широку ендотерму води на кривій DSC за приблизно $85\text{ }^\circ\text{C}$.

В іншому варіанті здійснення другого аспекту кристалічна форма (форма С) додатково характеризується наступними параметрами елементарної комірки.

$a=7,27 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b=9,32 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=14,11 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\alpha=75,53^\circ \pm 0,01^\circ$, $\beta=87,03^\circ \pm 0,01^\circ$, $\gamma=71,48^\circ \pm 0,01^\circ$, $Z=2$.

Поліморфи за даним винаходом можна застосовувати в незмінній формі, але більш переважним є їх включення в агрохімічні або фармацевтичні композиції, зокрема агрохімічні композиції, за допомогою традиційних способів. Відповідно, у третьому аспекті передбачена агрохімічна або фармацевтична композиція, яка містить кристалічну форму згідно з першим аспектом (форма В) або будь-яким із варіантів здійснення першого аспекту та щонайменше один агрохімічно та/або фармацевтично прийнятний носій або розріджувач. У четвертому аспекті передбачена агрохімічна або фармацевтична композиція, яка містить кристалічну форму згідно з другим аспектом (форма С) або будь-яким із варіантів здійснення другого аспекту та щонайменше один агрохімічно та/або фармацевтично прийнятний носій або розріджувач.

Як згадувалося раніше, для успішного застосування агрохімічного та/або фармацевтичного складу є надзвичайно важливим, щоб кристалічна форма була стабільною в конкретному середовищі для складу. Склади текучих концентратів для обробки насіння (FS) одержували як для форми А, так і для форми В. Єдина відмінність між двома складами полягала у використовуваній поліморфній формі, усі інші компоненти були ідентичними. Склади тестували на критичну стабільність згідно з випробуванням на стійкість до термоциклювання, яке показане на фіг. 12. Склади аналізували під мікроскопом (40x) на предмет можливого росту кристалів, який може мати негативні наслідки, такі як загустіння та можливе затвердіння складу, що, зі свого боку, може призвести до закупорювання в обладнанні для нанесення складів, наприклад в обладнанні для нанесення покриттів на насіння або в розпилювальних соплах у сільськогосподарській техніці. Зображення одержували для складів (i) спочатку (фіг. 13a та 14a), (ii) відразу після випробування на стійкість до термоциклювання (фіг. 13b та 14b) і (iii) через два дні за кімнатної температури (к. т.) після випробування на стійкість до термоциклювання (фіг. 13c та 14c). На фіг. 13a, 13b та 13c показані зображення для складу, що містить форму А, і на фіг. 14a, 14b та 14c показані зображення для складів, що містять форму В. На фіг. 13a та 14a можна побачити, що обидва складу не демонструють будь-якого росту кристалів до випробування на стійкість до термоциклювання. На фіг. 13b продемонстрований ріст прозорих кристалів після випробування на стійкість до термоциклювання. Зберігання складу протягом ще двох днів за к. т. зумовлювало ще більший ріст кристалів (фіг. 13c). Дивовижно та несподівано, але те саме випробування на стійкість до термоциклювання показало, що для складу, який містить форму В, такий ріст кристалів відсутній, див. фіг. 14b та 14c. Це несподівано, оскільки було показано, що обидві поліморфні форми є хімічно стабільними у тестованих складах, тобто не спостерігалось розпаду сполуки. Однак було виявлено, що форма В несподівано є стійкою до росту кристалів під час дії типових умов зберігання. Отже, агрохімічні або фармацевтичні композиції, які містять кристалічну форму В, є переважними.

Агрохімічні композиції, що містять поліморфну форму В або С, характеризуються дуже переважним спектром дії для захисту тварин і корисних рослин від ураження та пошкодження нематодами, зокрема захисту корисних рослин від ураження та пошкодження нематодами.

Агрохімічні композиції, що містять поліморфну форму В або С, характеризуються дуже переважним спектром дії для захисту тварин і корисних рослин від ураження та пошкодження грибами, зокрема захисту корисних рослин від ураження та пошкодження грибами.

Агрохімічні композиції, що містять поліморфну форму В або С, можна використовувати для контролю або знищення шкідників, які зустрічаються, зокрема, на рослинах, особливо на корисних рослинах і декоративних рослинах у сільському господарстві, у садівництві та в лісах, або на органах, таких як плоди, квіти, листя, стебла, бульби, насіння або корені таких рослин, і в деяких випадках навіть органи рослин, які утворюються в більш пізній момент часу, залишаються захищеними від цих шкідників. Агрохімічні композиції за даним винаходом являють собою профілактично та/або лікувально корисні активні інгредієнти в галузі контролю шкідників навіть за низьких норм застосування, які можна використовувати щодо стійких до пестицидів шкідників, таких як комахи та гриби, і характеризуються дуже сприятливим біоцидним спектром і добре переносяться теплокровними видами тварин, рибами та рослинами.

Прикладами вищезгаданих шкідників-нематод є:

ендопаразитичні, напівендопаразитичні та ектопаразитичні нематоди, особливо нематоди, що паразитують на рослині, такі як бульбочкові нематоди, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* та інші види *Meloidogyne*; цистоутворювальні нематоди, *Globodera rostochiensis* та інші види *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* та інші види *Heterodera*;

пшеничні вугриці, види *Anguina*; стеблові та листові нематоди, види *Aphelenchoides*; жалкі нематоди, *Eelonolaimus longicaudatus* та інші види *Belonolaimus*; соснові нематоди, *Bursaphelenchus xylophilus* та інші види *Bursaphelenchus*; кільцеві нематоди, види *Criconema*, види *Criconemella*, види *Criconemoides*, види *Mesocriconema*; стеблові та цибулинні нематоди, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* та інші види *Ditylenchus*; шилоносі нематоди, види *Dolichodorus*; спіральні нематоди, *Helicotylenchus multicinctus* та інші види *Helicotylenchus*; оболонкові та оболонкоподібні нематоди, види *Hemicycliophora* та види *Hemicriconemoides*; види *Hirshmanniella*; ланцетоподібні нематоди, види *Horloaimus*; нематоди несправжніх кореневих наростів, види *Nacobbus*; голчасті нематоди, *Longidorus elongatus* та інші види *Longidorus*; короткотілі нематоди, види *Pratylenchus*; нематоди, які раять, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* та інші види *Pratylenchus*; риючі нематоди, *Radopholus similis* та інші види *Radopholus*; ниркоподібні нематоди, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* та інші види *Rotylenchus*; види *Scutellonema*; нематоди, що зумовлюють недорозвиненість коренів, *Trichodorus primitivus* та інші види *Trichodorus*, види *Paratrichodorus*; нематоди, що зумовлюють карликовість, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* та інші види *Tylenchorhynchus*; цитрусові нематоди, види *Tylenchulus*; нематоди-кинджали, види *Xiphinema*; та інші види нематод, що паразитують на рослинах, такі як *Subanguina* spp., *Nursoperine* spp., *Macroposthonia* spp., *Melinius* spp., *Punctodera* spp. та *Quinisulcius* spp.

20 Прикладами вищезгаданих грибів є:

недосконалі гриби (наприклад, *Botrytis*, *Pyricularia*, *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora* та *Alternaria*); *Basidiomycetes* (наприклад, *Rhizoctonia*, *Hemileia*, *Puccinia*); класи *Ascomycetes* (наприклад, *Venturia* та *Erysiphe*, *Podosphaera*, *Monilinia*, *Uncinula*); класи *Oomycetes* (наприклад, *Phytophthora*, *Pythium*, *Plasmopara*); *Zygomycetes* (наприклад, *Rhizopus* spp.); гриби родини *Phakopsoraceae*, зокрема гриби роду *Phakopsora*, наприклад *Phakopsora pachyrhizi*, який також називають азійською іржею сої, і гриби родини *Pucciniaceae*, зокрема гриби роду *Puccinia*, такі як *Puccinia graminis*, також відомі як стеблова іржа або чорна іржа, яка є небезпечною хворобою злакових культур, і *Puccinia recondita*, також відомий як бура іржа.

Серед рослин і можливих хвороб цих рослин, які підлягають захисту за допомогою способу згідно з даним винаходом, можна згадати:

30 - пшеницю, щодо контролю наступних хвороб насіння: фузаріозу (*Microdochium nivale* та *Fusarium roseum*), твердої сажки (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* або *Tilletia indica*), септоріозу (*Septoria nodorum*) та пильної сажки;

35 - пшеницю, щодо контролю наступних хвороб надземних частин рослини: очкової плямистості злаків (*Tapesia yallundae*, *Tapesia acuiiformis*), випрівання (*Gaeumannomyces graminis*), кореневої гнилі (*F. culmorum*, *F. graminearum*), чорної парші (*Rhizoctonia cerealis*), борошністої роси (*Erysiphe graminis* видова форма *tritici*), видів іржі (*Puccinia striiformis* та *Puccinia recondita*) і видів септоріозу (*Septoria tritici* та *Septoria nodorum*);

40 - пшеницю та ячмінь, щодо контролю бактеріальних і вірусних хвороб, наприклад жовтої мозаїки ячменю; - ячмінь, щодо контролю наступних хвороб насіння: сітчастої плямистості (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* та *Cochliobolus sativus*), пильної сажки (*Ustilago nuda*) та фузаріозу (*Microdochium nivale* та *Fusarium roseum*);

45 - ячмінь, щодо контролю наступних хвороб надземних частин рослини: очкової плямистості злаків (*Tapesia yallundae*), сітчастої плямистості (*Pyrenophora teres* та *Cochliobolus sativus*), борошністої роси (*Erysiphe graminis* видова форма *hordei*), карликової іржі ячменю (*Puccinia hordei*) та листової плямистості (*Rhynchosporium secalis*);

- картоплю, щодо контролю хвороб бульб (зокрема, *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*), мільдю (*Phytophthora infestans*) і певних вірусів (вірус Y);

50 - картоплю, щодо контролю наступних хвороб листя: бруї плямистості (*Alternaria solani*), мільдю (*Phytophthora infestans*);

- бавовник, щодо контролю наступних хвороб проростків, вирощуваних із насіння: в'янення та гнилі гілок (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*) та чорної кореневої гнилі (*Thielaviopsis basicola*);

55 - рослини, що продукують білок, наприклад горох, щодо контролю наступних хвороб насіння: антракнозу (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), фузаріозу (*Fusarium oxysporum*), сірої цвілі (*Botrytis cinerea*) та мільдю (*Peronospora pisi*);

- олійні рослини, наприклад рапс, щодо контролю наступних хвороб насіння: *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae* та *Sclerotinia sclerotiorum*;

60 - кукурудзу, щодо контролю хвороб насіння: (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp.,

Aspergillus sp. i *Gibber ellafujikuroi*);

- льон, щодо контролю хвороб насіння: *Alternaria linicola*;

- лісові породи дерев, щодо контролю в'янення (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*);

5 - рис, щодо контролю наступних хвороб надземних частин: пірикуляріозу (*Magnaporthe grisea*), ризоктоніозу (*Rhizoctonia solani*);

- бобові рослини, щодо контролю наступних хвороб насіння або проростків, вирощених із насіння: в'янення та гнилі гілок (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium* sp.);

10 - бобові рослини, щодо контролю наступних хвороб надземних частин: сірої цвілі (*Botrytis* sp.), борошнистої роси (зокрема, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea* та *Leveillula taurica*), фузаріозу (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), плямистості листя (*Cladosporium* sp.), альтернاریозу листя (*Alternaria* sp.), антракнозу (*Colletotrichum* sp.), септоріозної плямистості листя (*Septoria* sp.), чорної парші (*Rhizoctonia solani*), мільдю (наприклад, *Bremia lactucae*, *Peronospora* sp., *Pseudoperonospora* sp., *Phytophthora* sp.);

15 - фруктові дерева, щодо хвороб надземних частин: моніліозу (*Monilia fructigenae*, *M. laxa*), парші (*Venturia inaequalis*), борошнистої роси (*Podosphaera leucotricha*); - виноград, щодо хвороб листя: зокрема, сірої цвілі (*Botrytis cinerea*), борошнистої роси (*Uncinula necator*), чорної гнилі (*Guignardia biwelli*) і мільдю (*Plasmopara viticola*);

20 - буряк, щодо наступних хвороб надземних частин: церкоспоріозу (*Cercospora beticola*), борошнистої роси (*Erysiphe beticola*), плямистості листя (*Ramularia beticola*).

Відповідно, у п'ятому аспекті передбачений спосіб захисту сільськогосподарських культур корисних рослин від пошкоджень, спричинюваних нематодами або грибами, який включає обробку рослин або їхнього місця зростання за допомогою композиції згідно з третім або четвертим аспектом або будь-якими варіантами здійснення третього або четвертого аспекту, зокрема обробку рослин або їхнього місця зростання за допомогою композиції згідно з третім

25 аспектом або будь-якими варіантами здійснення третього аспекту.
У шостому аспекті передбачений спосіб захисту матеріалу для розмноження рослин від пошкоджень, спричинюваних нематодою або грибами, який включає обробку матеріалу для розмноження рослин за допомогою композиції згідно з третім або четвертим аспектом або будь-якими варіантами здійснення третього або четвертого аспектів, зокрема обробку матеріалу для розмноження рослин за допомогою композиції згідно з третім аспектом або будь-якими

30 варіантами здійснення третього аспекту.
У сьомому аспекті передбачений спосіб контролю та попередження заражень та інфікувань енто- та ектопаразитичними нематодами теплокровних тварин, який включає введення шляхом ін'єкції, місцеве нанесення або пероральне введення композиції згідно з третім або четвертим

35 аспектом або будь-якими варіантами здійснення третього або четвертого аспектів, зокрема композиції згідно з третім аспектом або будь-якими варіантами здійснення третього аспекту.
Крім того, у восьмому аспекті передбачена кристалічна форма згідно з першим і другим

40 аспектами для застосування в захисті корисних рослин від пошкоджень, спричинюваних шкідниками-нематодами або грибами.
Під терміном "матеріал для розмноження рослин" розуміють посадкові матеріали всіх типів (плоди, бульби, цибулини, зерна тощо), пагони, живці тощо.

Придатними цільовими рослинами для композицій за даним винаходом є, зокрема, зернові культури, такі як пшениця, ячмінь, жито, сорти вівса, рис, маїс або сорго; буряк, такий як цукровий буряк або кормовий буряк; плодові культури, наприклад зерняткові, кісточкові або ягідні культури, такі як сорти яблуні, груші, сливи, персика, мигдалю, вишні або ягід, наприклад сорти полуниці, малини або ожини; бобові рослини, такі як сорти бобів, сочевиці, гороху або соя; олійні рослини, такі як олійний рапс, гірчиця, сорти маку, олив, соняшнику, кокосова пальма, рицина, какао або сорти арахісу; гарбузові, такі як сорти гарбуза, огірка або дині;

50 волокнисті рослини, такі як бавовник, льон, коноплі або джут; цитрусові, такі як сорти апельсина, лимона, грейпфрут або сорти мандарина; овочі, такі як шпинат, латук, спаржа, сорти капусти, моркви, цибулі, томатів, картоплі або болгарського перцю; лаврові, такі як авокадо, кориця або камфора; а також тютюн, горіхи, кавове дерево, сорти баклажанів, цукрова тростина, чай, перець, сорти культурного винограду, хмелю, родина Подорожникові,

55 каучуконосні рослини та декоративні рослини (такі як квіти та газонна трава або дерен).

Під терміном "рослина" або "сільськогосподарська культура" слід розуміти такі рослини або сільськогосподарські культури, які зустрічаються в природі, одержані традиційними способами селекції або одержані за допомогою генної інженерії. Вони включають рослини або сільськогосподарські культури, які характеризуються так званими привнесеними ознаками

60 (наприклад, поліпшеною стійкістю під час зберігання, більш високою поживною цінністю та

смакоароматичними властивостями).

Термін "рослина" або "сільськогосподарська культура" слід розуміти як такий, що також включає ті рослини або сільськогосподарські культури, яким надали витривалості до гербіцидів, таких як бромоксиніл, або класів гербіцидів, таких як інгібітори ALS, EPSPS, GS, HPPD та PPO. Прикладом рослини, якій була надана витривалість до імідазолінонів, наприклад до імазамоксу, за допомогою традиційних способів селекції, є суріпиця Clearfield®. Приклади рослин, яким була надана витривалість до гербіцидів за допомогою способів генної інженерії, включають, наприклад, стійкі до гліфосату та глюфосинату сорти маїсу, комерційно доступні під торговими назвами RoundupReady®, Herculex I® та LibertyLink®.

Термін "рослина" або "сільськогосподарська культура" слід розуміти як такий, що включає такі рослини або сільськогосподарські культури, які за своєю природою є стійкими, або ті, яким надали стійкість до комах, що чинять шкоду. Вони включають рослини, трансформовані із застосуванням технологій рекомбінантної ДНК, наприклад, так, що вони здатні синтезувати один або декілька токсинів вибіркової дії, таких як ті, що відомі, наприклад, у бактерій, що продукують токсини. Приклади токсинів, які можуть бути експресовані, включають δ-ендотоксини, вегетативні інсектицидні білки (Vip), інсектицидні білки бактерій, що колонізують нематод, і токсини, що продукуються скорпіонами, павуками, осаами і грибами.

Прикладом рослини, яка була модифікована так, щоб експресувати токсин *Bacillus thuringiensis*, є Bt-маїс KnockOut® (Syngenta Seeds). Прикладом рослини, яка містить більше від одного гена, який кодує стійкість до комах і, таким чином, експресує декілька токсинів, є VipCot® (Syngenta Seeds). Рослини або їхній насінневий матеріал також можуть бути стійкими до декількох типів шкідників (так звані трансгенні об'єкти з пакетованими генами, якщо створені шляхом генної модифікації). Наприклад, рослина може мати здатність експресувати інсектицидний білок і водночас бути витривалою до гербіцидів, наприклад Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

Норма, в якій застосовують агрохімічні композиції за даним винаходом, буде залежати від конкретного типу нематоди або грибів тощо, які підлягають контролю, необхідної міри контролю, а також терміну та способу застосування і може бути встановлена фахівцем у даній галузі техніки. Загалом композиції за даним винаходом можна застосовувати за норми застосування, що становить від 0,005 кілограма/гектар (кг/га) до приблизно 5,0 кг/га в перерахунку на загальну кількість активного інгредієнта (де "активний інгредієнт" означає поліморфну форму В або С) у композиції. Переважною є норма застосування від приблизно 0,001 кг/га до приблизно 0,5 кг/га, при цьому особливо переважною є норма застосування від приблизно 0,01 кг/га до 0,04 кг/га.

На практиці агрохімічні композиції, що містять поліморфну форму В або С, застосовують у вигляді складу, що містить різні допоміжні речовини та носії, відомі або застосовувані в галузі.

Дані склади можуть знаходитися у різних фізичних формах, наприклад у формі розпилюваних порошків, гелів, змочуваних порошків, гранул, що диспергуються у воді, таблеток, що диспергуються у воді, шипучих драже, здатних до емульгування концентратів, концентратів мікроемульсій, емульсій типу "масло у воді", масляних текучих складів, водних дисперсій, масляних дисперсій, суспензій, капсульних суспензій, здатних до емульгування гранул, розчинних рідин, водорозчинних концентратів (із водою або змішуваним із водою органічним розчинником як носієм), просочених полімерних плівок або в інших формах, відомих, наприклад, із [Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides, United Nations, First Edition, Second Revision (2010)]. Такі склади можна застосовувати або безпосередньо, або розводити перед застосуванням. Розведення можна здійснювати, наприклад, за допомогою води, рідких добрив, поживних мікроелементів, біологічних організмів, масла або розчинників.

Склади можна одержати, наприклад, шляхом змішування поліморфу ("активного інгредієнта") з допоміжними речовинами для складання з одержанням складів у формі тонкодисперсних твердих речовин, гранул, розчинів, дисперсій або емульсій. Активний інгредієнт також можна складати з іншими допоміжними речовинами, такими як тонкодисперсні тверді речовини, мінеральні масла, масла рослинного або тваринного походження, модифіковані масла рослинного або тваринного походження, органічні розчинники, вода, поверхнево-активні речовини або їх комбінації.

Активний інгредієнт також може міститися в дуже дрібних мікрокапсулах. Мікрокапсули містять активний інгредієнт у пористому носії. Це забезпечує вивільнення активного інгредієнта у навколишнє середовище в контрольованих кількостях (наприклад, повільне вивільнення). Мікрокапсули зазвичай характеризуються діаметром від 0,1 до 500 мікронів. Вони містять активний інгредієнт у кількості, що становить від приблизно 25 до 95 % за вагою від ваги капсули. Активний інгредієнт може знаходитись у формі монолітної твердої речовини, у формі

дрібних частинок у твердій або рідкій дисперсії або у формі придатного розчину. Інкапсулювальні мембрани можуть містити, наприклад, природні або синтетичні каучуки, целюлозу, співполімери стиролу й бутадієну, поліакрилонітрил, поліакрилат, поліестери, поліаміди, полісечовини, поліуретан або хімічно модифіковані полімери та ксантати крохмалю або інші полімери, відомі фахівцю в даній галузі. Альтернативно можуть бути утворені дуже дрібні мікрокапсули, в яких активний інгредієнт міститься у вигляді тонкодисперсних частинок у твердій матриці основної речовини, але мікрокапсули самі по собі не є інкапсульованими.

Допоміжні речовини для складання, які є придатними для одержання складів за даним винаходом, відомі per se. Як рідкі носії можна застосовувати воду, толуол, ксилол, петролейний етер, рослинні олії, ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, ангідриди кислот, ацетонітрил, ацетофенон, амілацетат, 2-бутанон, бутиленкарбонат, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, алкілові естери оцтової кислоти, діацетоновий спирт, 1,2-дихлорпропан, діетаноламін, п-діетилбензол, діетиленгліколь, діетиленгліколю абістат, бутиловий етер діетиленгліколю, етиловий етер діетиленгліколю, метиловий етер діетиленгліколю, N, N-диметилформамід, диметилсульфоксид, 1,4-діоксан, дипропіленгліколь, метиловий етер дипропіленгліколю, дибензоат дипропіленгліколю, дипрокситол, алкілпіролідон, етилацетат, 2-етилгексанол, етиленкарбонат, 1,1,1-трихлоретан, 2-гептанон, альфа-пінен, d-лімонен, етиллактат, етиленгліколь, бутиловий етер етиленгліколю, метиловий етер етиленгліколю, гамма-бутиролактон, гліцерин, ацетат гліцерину, діацетат гліцерину, триацетат гліцерину, гексадекан, гексиленгліколь, ізоамілацетат, ізоборнілацетат, ізооктан, ізофорон, ізопропілбензол, ізопропілмірилат, молочну кислоту, лауриламін, мезитилоксид, метоксипропанол, метилізоамілкетон, метилізобутилкетон, метиллаурат, метилоктаноат, метилолеат, метиленхлорид, м-ксилол, н-гексан, н-октиламін, октадеканову кислоту, октиламінацетат, олеїнову кислоту, олеїламін, о-ксилол, фенол, поліетиленгліколь, пропіонову кислоту, пропіллактат, пропіленкарбонат, пропіленгліколь, метиловий етер пропіленгліколю, п-ксилол, толуол, триетилфосфат, триетиленгліколь, ксилолсульфонову кислоту, парафін, мінеральне масло, трихлоретилен, перхлоретилен, етилацетат, амілацетат, бутилацетат, метиловий етер пропіленгліколю, метиловий етер діетиленгліколю, метанол, етанол, ізопропанол і високомолекулярні спирти, такі як аміловий спирт, тетрагідрофурфуриловий спирт, гексанол, октанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, N-метил-2-піролідон тощо.

Придатними твердими носіями є, наприклад, тальк, діоксид титану, пірофілітова глина, діоксид кремнію, атапульгітова глина, кізельгур, вапно, карбонат кальцію, бентоніт, кальцієвий монтморилоніт, лушпиння насіння бавовнику, пшеничне борошно, соєве борошно, пемза, деревне борошно, подрібнена шкаралупа волоських горіхів, лігнін і подібні речовини.

Велику кількість поверхнево-активних речовин можна успішно застосовувати як у твердих, так і в рідких складах, особливо в таких складах, які можна розвести носієм перед застосуванням. Поверхнево-активні речовини можуть бути аніонними, катіонними, неіоногенними або полімерними, та їх можна застосовувати як емульгатори, змочувальні засоби або суспендувальні засоби або з іншою метою. Типові поверхнево-активні речовини включають, наприклад, солі алкілсульфатів, такі як лаурилсульфат діетаноламонію; солі алкіларилсульфонатів, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкілфенолу/алкіленоксиду, такі як етоксилат нонілфенолу; продукти приєднання спирту/алкіленоксиду, такі як етоксилат тридецилового спирту; мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі як дибутілнафталінсульфонат натрію; діалкілові естери сульфосукцинатних солей, такі як натрій-ди(2-етилгексил)сульфосукцинат; естери сорбіту, такі як сорбітолеат; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію, поліетиленгліколеві естери жирних кислот, такі як стеарат поліетиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду та пропіленоксиду та солі моно- та діалкілфосфатних естерів; а також додаткові речовини, що описані, наприклад, у [McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981)].

Додаткові допоміжні речовини, які можна застосовувати в пестицидних складах, включають інгібітори кристалізації, модифікатори в'язкості, суспендувальні засоби, барвники, антиоксиданти, спінювальні речовини, поглиначі світла, добавки для змішування, піногасники, комплексоутворювальні засоби, речовини та буфери для нейтралізації та модифікації рН, інгібітори корозії, запашні речовини, змочувальні засоби, підсилювачі поглинання, поживні мікроелементи, пластифікатори, речовини, які сприяють ковзанню, змачувальні засоби, диспергувальні речовини, загусники, засоби, що запобігають замерзанню, мікробіоциди й рідкі та тверді добрива.

Склади згідно з даним винаходом можуть включати добавку, яка містить масло рослинного або тваринного походження, мінеральне масло, алкілові естери таких масел або суміші таких

масел і похідних масел. Кількість масляної добавки у складах згідно з даним винаходом зазвичай становить від 0,01 до 10 % у перерахунку на суміш, що підлягає застосуванню. Наприклад, масляну добавку можна додавати в резервуар обприскувача в необхідній концентрації після одержання суміші для обприскування. Переважні масляні добавки

5 включають мінеральні масла або олію рослинного походження, наприклад ріпакову олію, оливкову олію або соняшникову олію, емульговану рослинну олію, алкілові естери олій рослинного походження, наприклад метилові похідні, або масло тваринного походження, таке як риб'ячий жир або яловиче сало. Переважні масляні добавки включають алкілові естери C₈-C₂₂ жирних кислот, особливо метилові похідні жирних кислот C₁₂-C₁₈, наприклад метилові естери лауринової кислоти, пальмітинової кислоти й олеїнової кислоти (метиллаурат, метилпальмітат і метилолеат відповідно). Багато з похідних масел відомі з [Compendium of Herbicide Adjuvants, 10th Edition, Southern Illinois University, 2010].

Склади за даним винаходом зазвичай містять від 0,1 до 99 % за вагою, зокрема від 0,1 до 95 % за вагою поліморфів за даним винаходом і від 1 до 99,9 % за вагою допоміжної речовини для складання, яка переважно містить від 0 до 25 % за вагою поверхнево-активної речовини. Оскільки комерційні продукти переважно можуть бути складені у вигляді концентратів, то кінцевий споживач зазвичай буде використовувати розбавлені склади.

Норми застосування змінюються у широких межах і залежать від властивостей ґрунту, способу застосування, культурної рослини, шкідника, який підлягає контролю, кліматичних умов, які переважають, та інших факторів, зумовлених способом застосування, часом застосування та цільовою сільськогосподарською культурою. Як загальна настанова сполуки можна застосовувати за норми від 1 до 2000 л/га, зокрема від 10 до 1000 л/га.

Переважні склади можуть характеризуватися наступними композиціями (вага %).

Здатні до емульгування концентрати

Активний інгредієнт: 1-95 %, переважно 60-90 %;
поверхнево-активна речовина: 1-30 %, переважно 5-20 %;
рідкий носій: 1-80 %, переважно 1-35 %.

Пилоподібні препарати

Активний інгредієнт: 0,1-10 %, переважно 0,1-5 %;
твердий носій: 99,9-90 %, переважно 99,9-99 %.

Суспензійні концентрати

Активний інгредієнт: 5-75 %, переважно 10-50 %;
вода: 94-24 %, переважно 88-30 %;
поверхнево-активна речовина: 1-40 %, переважно 2-30 %.

Змочувані порошки

Активний інгредієнт: 0,5-90 %, переважно 1-80 %;
поверхнево-активна речовина: 0,5-20 %, переважно 1-15 %;
твердий носій: 5-95 %, переважно 15-90 %.

Гранули

Активний інгредієнт: 0,1-30 %, переважно 0,1-15 %;
твердий носій: 99,5-70 %, переважно 97-85 %.

Кожен із вищенаведених складів можна одержувати у вигляді упаковки, яка містить поліморфну форму В або С разом з іншими інгредієнтами складу (розріджувачами, емульгаторами, поверхнево-активними речовинами тощо). Склади також можна одержувати за допомогою способу змішування в резервуарі, згідно з яким інгредієнти одержують окремо та об'єднують на ділянці, де здійснюють вирощування рослин.

Дані склади можна застосовувати на ділянках, де необхідний контроль за допомогою традиційних способів. Пилоподібні та рідкі склади, наприклад, можна застосовувати за допомогою моторних обпилювачів, віника, і ручних розпилювачів, і обладнання для розпилення. Склади також можна застосовувати з літаків у вигляді пилоподібного препарату або спрею або за допомогою застосування мотузкового ґнота. Як тверді, так і рідкі склади можна застосовувати щодо ґрунту у місці розташування рослини, що підлягає обробці, із забезпеченням проникнення активного інгредієнта у рослину через корені. Склади за даним винаходом також можна застосовувати в способах протравлювання матеріалу для розмноження рослин із забезпеченням захисту матеріалу для розмноження рослин від інфекцій, спричинених комахами, а також від комах, що зустрічаються в ґрунті. Зокрема, активний інгредієнт, тобто поліморфну форму В або С або композицію, що містить поліморфну форму В або С, можна застосовувати щодо матеріалу для розмноження рослин, який підлягає захисту, шляхом просочування матеріалу для розмноження рослин, зокрема насіння, або рідким складом на основі поліморфної форми В або С, або шляхом нанесення на нього покриття за

допомогою твердого складу. В особливих випадках також можливі інші типи застосування, наприклад специфічна обробка пагонів або відростків рослин, які слугують для розмноження.

Відповідно, агрохімічні композиції та склади за даним винаходом застосовують до розвитку захворювання. Норми та частота застосування складів є традиційно застосовними у даній галузі та будуть залежати від ризику зараження комахою, яка є патогеном.

Зазвичай під час обробки сільськогосподарської культури фермер буде застосовувати одну або декілька інших агрономічних хімічних речовин додатково до кристалічного поліморфу за даним винаходом. Приклади агрономічних хімічних речовин включають пестициди, такі як акарициди, бактерициди, фунгіциди, гербіциди, інсектициди, нематоциди, а також поживні речовини для рослин і добрива для рослин.

Відповідно, в даному винаході передбачено застосування композиції згідно з даним винаходом разом з одним або декількома пестицидами, поживними речовинами для рослин або добривами для рослин. Комбінація може також охоплювати конкретні ознаки рослини, включені у рослину із застосуванням будь-яких засобів, наприклад традиційної селекції або генетичної модифікації.

Суміші поліморфної форми В або С з іншими активними речовинами можуть також мати додаткові несподівані переваги, які також можна описати в ширшому сенсі як синергічна дія. Наприклад, це ліпша переносимість рослинами, знижений ступінь фітотоксичності, можливість контролю комах на різних стадіях їхнього розвитку або ліпші показники щодо їх одержання, наприклад подрібнювання або змішування, зберігання або застосування.

Нижче наведені переважні суміші, де поліморфна форма В або С позначена як "I":

Композиції, що містять допоміжну речовину, включають I + сполуки, вибрані з групи речовин, що складається з нафтових масел.

Композиції, що містять акарицид, включають I+1,1-біс(4-хлорфеніл)-2-етоксиетанол, I+2,4-дихлорфенілбензолсульфонат, I+2-фтор-N-метил-N-1-нафтилацетамід, I+4-хлорфенілфенілсульфон, I + абамектин, I + ацеквіноцил, I + ацетопрол, I + акринатрин, I + альдикарб, I + альдоксикарб, I + альфа-циперметрин, I + амідитіон, I + амідофлумет, I + амідотіоат, I + амітон, I + гідрооксалат амітону, I + амітраз, I + араміт, I + оксид миш'яку, I+AVI 382, I+AZ 60541, I + азинфос-етил, I + азинфос-метил, I + азобензол, I + азоциклотин, I + азотоат, I + беноміл, I + беноксафос, I + бензоксимат, I + бензилбензоат, I + біфеназат, I + біфентрин, I + бінапакрил, I + брофенвалерат, I + бромоциклен, I + бромофос, I + бромофос-етил, I + бромпропілат, I + бупрофезин, I + бутокарбоксим, I + бутоксикарбоксим, I + бутилпіридабен, I + полісульфід кальцію, I + камфехлор, I + карбанолат, I + карбарил, I + карбофуран, I + карбофенотіон, I+CGA 50'439, I + хінометіонат, I + хлорбензид, I + хлордимеформ, I + гідрохлорид хлордимеформу, I + хлорфенапір, I + хлорфенетол, I + хлорфенсон, I + хлорфенсульфід, I + хлорфенвінфос, I + хлорбензилат, I + хлоромебутоформ, I + хлорометіурон, I + хлорпропілат, I + хлорпірифос, I + хлорпірифос-метил, I + хлортіофос, I + цинерин I, I + цинерин II, I + цинерини, I + клофентезин, I + клозантел, I + кумафос, I + кротапітон, I + кротоксифос, I + куфранеб, I + ціантоат, I + цифлуметофен, I + цигалотрин, I + цигексатин, I + циперметрин, I+DCPM, I+DDT, I + демефіон, I + демефіон-О, I + демефіон-S, I + деметон, I + деметон-метил, I + деметон-О, I + деметон-О-метил, I + деметон-S, I + деметон-S-метил, I + деметон-S-метилсульфон, I + діафентіурон, I + діаліфос, I + діазинон, I + дихлорфлуанід, I + дихлофос, I + дикліфос, I + дикофол, I + дикротофос, I + дієнохлор, I + димефокс, I + диметоат, I + динактин, I + динекс, I + динекс-диклексин, I + динобутон, I + динокап, I + динокап-4, I + динокап-6, I + диноктон, I + динопентон, I + диноссульфон, I + динотербон, I + діоксатіон, I + дифенілсульфон, I + дисульфірам, I + дисульфотон, I+DNOC, I + дофенапін, I + дорамектин, I + ендосульфат, I + ендотіон, I+EPN, I + еприномектин, I + етіон, I + етоат-метил, I + етоксазол, I + етримфос, I + феназафлор, I + феназаквін, I + фенбутатин оксид, I + фенотіокарб, I + фенпропатрин, I + фенпірад, I + фенпіроксимат, I + фензон, I + фентрифаніл, I + фенвалерат, I + фіпроніл, I + флуакрипірим, I + флуазурон, I + флубензімін, I + флуциклоксурон, I + флуцитринат, I + флуенетил, I + флуфеноксурон, I + флуметрин, I + флуорбензид, I + флувалінат, I+FMC 1137, I + форметанат, I + гідрохлорид форметанату, I + формотіон, I + формпаранат, I + гамма-НСН, I + гліюдин, I + галфенпрокс, I + гептенофос, I + гексадецилциклопропанкарбоксилат, I + гекситіазокс, I + йодметан, I + ізокарбофос, I + ізопропіл-О-(метоксиамінотіофосфорил)саліцилат, I + івермектин, I + жасмолін I, I + жасмолін II, I + йодифенфос, I + ліндан, I + люфенурон, I + малатіон, I + малонобен, I + мекарбам, I + мефосфолан, I + месульфен, I + метакрифос, I + метамідофос, I + метидатіон, I + метіокарб, I + метоміл, I + метилбромід, I + метолкарб, I + мевінфос, I + мексакарбат, I + мілбемектин, I + мілбеміцину оксим, I + міпафокс, I + монокротофос, I + морфотіон, I + моксидектин, I + налед, I+NC-184, I+NC-512, I + ніфлуридид, I + нікоміцини, I + нітрилакарб, I + комплекс нітрилакарбу та

хлориду цинку 1:1, I+NNI-0101, I+NNI-0250, I + ометоат, I + оксаміл, I + оксидепрофос, I + оксидисульфотон, I+pp'-DDT, I + паратіон, I + перметрин, I + нафтові масла, I + фенкаптон, I + фентоат, I + форат, I + фозалон, I + фосфолан, I + фосмет, I + фосфамідон, I + фоксим, I + піриміфос-метил, I + поліхлортерпени, I + полінактини, I + проклонол, I + профенофос, I + промацил, I + пропаргіт, I + пропетафос, I + пропоксур, I + протидатіон, I + протоат, I + піретрин I, I + піретрин II, I + піретрини, I + придабен, I + придафентіон, I + примідифен, I + примітат, I + квіналфос, I + квінтіофос, I+R-1492, I+RA-17, I + ротенон, I + шрадан, I + себуфос, I + селамектин, I+SI-0009, I + софамід, I + спіродиклофен, I + спіромезифен, I+SSI-121, I + сульфірам, I + сульфлурамід, I + сульфотеп, I + сірку, I+SZI-121, I + тау-флувалінат, I + тебуфенпірад, I+TEPP, I + тербам, I + тетрахлорвінфос, I + тетрадифон, I + тетранактин, I + тетрасул, I + тіафенокс, I + тіокарбоксим, I + тіофанокс, I + тіометон, I + тіоквінокс, I + турингієнсин, I + триаміфос, I + триаратен, I + триазофос, I + триазурон, I + трихлорфон, I + трифенофос, I + трінактин, I + вамідотон, I + ваніліпрол і I+YI-5302.

Композиції, що містять антигельмінтний засіб, включають I + абамектин, I + круфомат, I + дорамектин, I + емаектин, I + емаектинбензоат, I + епріномектин, I + івермектин, I + мілбеміцину оксим, I + моксидектин, I + піперазин, I + селамектин, I + спіносад і I + тіофанат.

Композиції, що містять авіцид, включають I + хлоралозу, I + ендрин, I + фентіон, I + піридин-4-амін і I + стрихнін.

Композиції, що містять засіб біологічного контролю, включають I+Adoxophyes orana GV, I+Agrobacterium radiobacter, I+Amblyseius spp., I+Anagrapha falcifera NPV, I+Anagrus atomus, I+Aphelinus abdominalis, I+Aphidius colemani, I+Aphidoletes aphidimyza, I+Autographa californica NPV, I+Bacillus firmus, I+Bacillus sphaericus Neide, I+Bacillus thuringiensis Berliner, I+Bacillus thuringiensis підвид aizawai, I+Bacillus thuringiensis підвид israelensis, I+Bacillus thuringiensis підвид japonensis, I+Bacillus thuringiensis підвид kurstaki, I+Bacillus thuringiensis підвид tenebrionis, I+Beauveria bassiana, I+Beauveria brongniartii, I+Chrysoperla carnea, I+Cryptolaemus montrouzieri, I+Cydia pomonella GV, I+Dacnusa sibirica, I+Diglyphus isaea, I+Encarsia formosa, I+Eretmocerus eremicus, I+Helicoverpa zea NPV, I+Heterorhabditis bacteriophora і H. megidis, I+Hippodamia convergens, I+Leptomastix dactylopii, I+Macrolophus caliginosus, I+Mamestra brassicae NPV, I+Metaphycus helvolus, I+Metarhizium anisopliae var. acridum, I+Metarhizium anisopliae var. anisopliae, I+Neodiprion sertifer NPV та N. lecontei NPV, I+Orius spp., I+Paecilomyces fumosoroseus, I+Phytoseiulus persimilis, I + мультикапсидний вірус ядерного поліедрозу Spodoptera exigua, I+Steinernema bibionis, I+Steinernema carpocapsae, I+Steinernema feltiae, I+Steinernema glaseri, I+Steinernema riobrave, I+Steinernema riobravis, I+Steinernema scapterisci, I+Steinernema spp., I+Trichogramma spp., I+Typhlodromus occidentalis і I+Verticillium lecanii.

Композиції, що містять стерилізатор ґрунту, включають I + йодметан і метилбромід.

Композиції, що містять хемостерилізатор, включають I + афолат, I + бісазир, I + бусульфам, I + дифлубензурон, I + диматиф, I + хемел, I + хемпу, I + метепу, I + метіотепу, I + метилафолат, I + морзид, I + пенфлурон, I + тепу, I + тіохемпу, I + тіотепу, I + третамін і I + уредепу.

Композиції, що містять феромон комах, включають I + (E)-дец-5-ен-1-ілацетат із (E)-дец-5-ен-1-олом, I + (E)-тридец-4-ен-1-ілацетат, I + (E)-6-метилгепт-2-ен-4-ол, I + (E, Z)-тетрадека-4,10-дієн-1-ілацетат, I + (Z)-додец-7-ен-1-ілацетат, I + (Z)-гексадец-11-еналь, I + (Z)-гексадец-11-ен-1-ілацетат, I + (Z)-гексадец-13-ен-11-ін-1-ілацетат, I + (Z)-ікоз-13-ен-10-он, I + (Z)-тетрадец-7-ен-1-аль, I + (Z)-тетрадец-9-ен-1-ол, I + (Z)-тетрадец-9-ен-1-ілацетат, I + (7E, 9Z)-додека-7,9-дієн-1-ілацетат, I + (9Z, 11E)-тетрадека-9,11-дієн-1-ілацетат, I + (9Z, 12E)-тетрадека-9,12-дієн-1-ілацетат, I+14-метилоктадец-1-ен, I+4-метилнонан-5-ол із 4-метилнонан-5-оном, I + альфа-мултистриатин, I + брєвікомін, I + кодлелур, I + кодлемон, I + куелур, I + диспарлур, I + додец-8-ен-1-ілацетат, I + додец-9-ен-1-ілацетат, I + додека-8, I+10-дієн-1-ілацетат, I + домінікалур, I + етил-4-метилоктаноат, I + євгенол, I + фронталін, I + госиплур, I + грандлур, I + грандлур I, I + грандлур II, I + грандлур III, I + грандлур IV, I + гексалур, I + іпсдієнол, I + іпсенол, I + японілур, I + лінеатин, I + літлур, I + луллур, I + медлур, I + мегатомєву кислоту, I + метилєвгенол, I + мускалур, I + октадека-2,13-дієн-1-ілацетат, I + октадека-3,13-дієн-1-ілацетат, I + орфралур, I + орикталур, I + острамон, I + сиглур, I + сордидин, I + сулкатол, I + тетрадец-11-ен-1-ілацетат, I + тримедлур, I + тримедлур A, I + тримедлур B₁, I + тримедлур B₂, I + тримедлур C і I + транк-колу.

Композиції, що містять репелент від комах, включають I+2-(октилтіо)етанол, I + бутопіроноксил, I + бутокси(поліпропіленгліколь), I + дибутиладипат, I + дибутилфталат, I + дибутилсукцинат, I + діетилтолуамід, I + диметилкарбат, I + диметилфталат, I + етилгександіол, I + гексамід, I + метоквін-бутил, I + метилнеодеканамід, I + оксамат і I + пікаридин.

Композиції, що містять інсектицид, включають I+1-дихлор-1-нітроетан, I+1,1-дихлор-2,2-біс(4-етилфеніл)етан, I +, I+1,2-дихлорпропан, I+1,2-дихлорпропан із 1,3-дихлорпропеном, I+1-

бром-2-хлоретан, I+2,2,2-трихлор-1-(3,4-дихлорфеніл)етилацетат, I+2,2-дихлорвініл 2-етилсульфінілетилметилфосфат, I+2-(1,3-дитіолан-2-іл)фенілдиметилкарбамат, I+2-(2-бутоксietoкси)етилтіоціанат, I+2-(4,5-диметил-1,3-діоксолан-2-іл)фенілметилкарбамат, I+2-(4-хлор-3,5-ксілілокси)етанол, I+2-хлорвінілдіетилфосфат, I+2-імідазолідон, I+2-ізовалериліндан-1,3-діон, I+2-метил(проп-2-ініл)амінофенілметилкарбамат, I+2-тіоціанатоетиллаурат, I+3-бром-1-хлорпроп-1-ен, I+3-метил-1-фенілпіразол-5-ілдиметилкарбамат, I+4-метил(проп-2-ініл)аміно-3,5-ксілілметилкарбамат, I+5,5-диметил-3-оксоциклогекс-1-енілдиметилкарбамат, I + абамектин, I + ацефат, I + ацетаміпрід, I + ацетіон, I + ацетопрол, I + акринатрин, I + акрилонітрил, I + аланікарб, I + альдикарб, I + альдоксикарб, I + альдрин, I + алетрин, I + алозамідин, I + аліксикарб, I + альфа-циперметрин, I + альфа-екдизон, I + фосфід алюмінію, I + амідитіон, I + амідотіоат, I + амінокарб, I + амітон, I + гідрооксалат амітону, I + амітраз, I + анабазин, I + атидатіон, I+AVI 382, I+AZ 60541, I + азадирахтин, I + азаметифос, I + азинфос-етил, I + азинфос-метил, I + азотоат, I + дельта-ендотоксини *Bacillus thuringiensis*, I + гексафторсилікат барію, I + полісульфід барію, I + бартрин, I+Bayer 22/190, I+Bayer 22408, I + бендіокарб, I + бенфуракарб, I + бенсултап, I + бета-цифлутрин, I + бета-циперметрин, I + біфентрин, I + біоалетрин, I + ізомер біоалетрин-S-циклопентенілу, I + біоетанометрин, I + біоперметрин, I + біоресметрин, I + біс(2-хлоретил)етер, I + бістрифлурун, I + боракс, I + брофенвалерат, I + бромфенвінфос, I + бромоциклен, I + бром-DDT, I + бромфос, I + бромфос-етил, I + буфенкарб, I + бупрофезин, I + бутакарб, I + бутатіофос, I + бутокарбоксим, I + бутонат, I + бутоксикарбоксим, I + бутилпіридабен, I + кадусафос, I + арсенат кальцію, I + ціанід кальцію, I + полісульфід кальцію, I + камфехлор, I + карбанолат, I + карбарил, I + карбофуран, I + дисульфід вуглецю, I + тетрахлорид вуглецю, I + карбофенотіон, I + карбосульфат, I + картап, I + гідрохлорид картапу, I + цевадин, I + хлорбіциклен, I + хлордан, I + хлордекон, I + хлордимеформ, I + гідрохлорид хлордимеформу, I + хлоретоксифос, I + хлорфенапір, I + хлорфенвінфос, I + хлорфлуазурон, I + хлормефос, I + хлороформ, I + хлорпікрин, I + хлорфоксим, I + хлорпразофос, I + хлорпірифос, I + хлорпірифос-метил, I + хлортіофос, I + хромафенозид, I + цинерин I, I + цинерин II, I + цинерини, I + цис-ресметрин, I + цисметрин, I + клоцитрин, I + клоетокарб, I + клозантел, I + клотіанідин, I + ацетоарсеніт міді, I + арсенат міді, I + олеат міді, I + кумафос, I + кумітоат, I + кротамітон, I + кротоксифос, I + круфомат, I + кріоліт, I+CS 708, I + ціанофенфос, I + ціанофос, I + ціантоат, I + циклетрин, I + циклопротрин, I + цифлутрин, I + цигалотрин, I + циперметрин, I + цифенотрин, I + циромазин, I + цитіоат, I+d-лімонен, I+d-тетраметрин, I+DAEP, I + дазомет, I+DDT, I + декарбофуран, I + дельтаметрин, I + демефіон, I + демефіон-O, I + демефіон-S, I + деметон, I + деметон-метил, I + деметон-O, I + деметон-O-метил, I + деметон-S, I + деметон-S-метил, I + деметон-S-метилсульфон, I + діафентіурон, I + діаліфос, I + діамідафос, I + діазинон, I + дикаптон, I + дихлофентіон, I + дихлофос, I + дикліфос, I + дикрезил, I + дикротофос, I + дицикланіл, I + діелдрин, I + діетил-5-метилпіразол-3-ілфосфат, I + дифлубензурон, I + дилор, I + димефлутрин, I + димефокс, I + диметан, I + диметоат, I + диметрин, I + диметилвінфос, I + диметилан, I + динекс, I + динекс-диклексин, I + динопроп, I + диносам, I + диносеб, I + динотефуран, I + діофенолан, I + діоксабензофос, I + діоксакарб, I + діоксатіон, I + дисульфотон, I + дитикрофос, I+DNOC, I + дорамектин, I+DSP, I + екдистерон, I+EI 1642, I + емаектин, I + емаектинбензоат, I+EMPC, I + емпентрин, I + ендосульфат, I + ендотіон, I + ендрин, I+EPBP, I+EPN, I + епофенонан, I + еприномектин, I + есфенвалерат, I + етафос, I + етіофенкарб, I + етіон, I + етипрол, I + етоат-метил, I + етопрофос, I + етилформіат, I + етил-DDD, I + етилендібромід, I + етилендихлорид, I + етиленоксид, I + етофенпрокс, I + етримфос, I+EXD, I + фамфур, I + фенаміфос, I + феназафлор, I + фенхлорфос, I + фенетакарб, I + фенфлутрин, I + фенітротіон, I + фенобукарб, I + феноксакрим, I + феноксикарб, I + фенпіритрин, I + фенпропатрин, I + фенпірад, I + фенсульфотіон, I + фентіон, I + фентіон-етил, I + фенвалерат, I + фіпроніл, I + флонікамід, I + флубендіамід, I + флукофурун, I + флуциклоксурон, I + флуцитринат, I + флуенетил, I + флуфенерим, I + флуфеноксурон, I + флуфенпрокс, I + флуметрин, I + флувалінат, I+FMC 1137, I + фонофос, I + форметанат, I + гідрохлорид форметанату, I + формотіон, I + формпаранат, I + фосметилан, I + фоспірат, I + фостіазат, I + фостіетан, I + фуратіокарб, I + фуретрин, I + гамма-цигалотрин, I + гамма-HCH, I + гуазатин, I + ацетати гуазатину, I+GY-81, I + галфенпрокс, I + галофенозид, I+HCH, I+HEOD, I + гептахлор, I + гептенофос, I + гетерофос, I + гексафлумурон, I+HNHDN, I + гідраметилнон, I + ціановодень, I + гідропрен, I + хіквінкарб, I + імідаклопрід, I + іміпротрин, I + індоксакарб, I + йодметан, I+IPSP, I + ізазофос, I + ізобензан, I + ізокарбофос, I + ізодрин, I + ізофенфос, I + ізолан, I + ізопрокарб, I + ізопропіл-O-(метоксиамінотіофосфорил)саліцилат, I + ізопротіолан, I + ізотіоат, I + ізоксатіон, I + івермектин, I + жасмолін I, I + жасмолін II, I + йодофенфос, I + ювенільний гормон I, I + ювенільний гормон II, I + ювенільний гормон III, I + келеван, I + кінопрен, I + лямбда-цигалотрин,

I + арсенат свинцю, I + лепімектин, I + лептофос, I + ліндан, I + ліримфос, I + люфенурон, I + літидатіон, I + м-куменілметилкарбамат, I + фосфід магнію, I + малатіон, I + малонобен, I + мазидокс, I + мекарбам, I + мекарфон, I + меназон, I + мефосфолан, I + хлорид ртуті, I + месульфенфос, I + метафлумізон, I + метам, I + метам-калію, I + метам-натрію, I + метакрифос, I + метамідофос, I + метансульфонілфторид, I + метидатіон, I + метіокарб, I + метокротофос, I + метоміл, I + метопрен, I + метоквін-бутил, I + метотрин, I + метоксихлор, I + метоксифенозид, I + метилбромід, I + метилізотіоціанат, I + метилхлороформ, I + метиленхлорид, I + метофлутрин, I + метолкарб, I + метоксадіазон, I + мевінфос, I + мексакарбат, I + мілбемектин, I + мілбеміцину оксим, I + міпафокс, I + мірекс, I + монокротофос, I + морфотіон, I + моксидектин, I + нафталофос, I + налед, I + нафталін, I+NC-170, I+NC-184, I + нікотин, I + сульфат нікотину, I + ніфлуридид, I + нітенпірам, I + нітіазин, I + нітрилакарб, I + комплекс нітрилакарбу та хлориду цинку 1:1, I+NNI-0101, I+NNI-0250, I + норнікотин, I + новалурон, I + новіфлумурон, I+O-5-дихлор-4-йодфеніл-О-етилетилфосфонотіоат, I+O, O-діетил-О-4-метил-2-оксо-2Н-хромен-7-ілфосфотіоат, I+O, O-діетил-О-6-метил-2-пропілпіримідин-4-ілфосфотіоат, I+O, O, O',O'-тетрапропілдітіопірофосфат, I + олеїнову кислоту, I + ометоат, I + оксаміл, I + оксидеметон-метил, I + оксидепрофос, I + оксидисульфотон, I+pp'-DDT, I + парадихлорбензол, I + паратіон, I + паратіон-метил, I + пенфлурон, I + пентахлорфенол, I + пентахлорфеніллаурат, I + перметрин, I + нафтові масла, I+PH 60-38, I + фенкаптон, I + фенотрин, I + фентоат, I + форат + ТХ, I + фозалон, I + фосфолан, I + фосмет, I + фосніхлор, I + фосфамідон, I + фосфін, I + фоксим, I + фоксим-метил, I + піриметафос, I + піримікарб, I + піриміфос-етил, I + піриміфос-метил, I + поліхлордициклопентадієнових ізомерів, I + поліхлортерпени, I + арсеніт калію, I + тіоціанат калію, I + пралетрин, I + прекоцен I, I + прекоцен II, I + прекоцен III, I + примідофос, I + профенофос, I + профлутрин, I + промацил, I + промекарб, I + пропафос, I + пропетамфос, I + пропоксур, I + протидатіон, I + протіофос, I + протоат, I + протрифенбут, I + піметрозин, I + піраклофос, I + піразофос, I + піресметрин, I + піретрин I, I + піретрин II, I + піретрини, I + піридабен, I + піридаліл, I + піридафентіон, I + піримідифен, I + піримітат, I + пірипроксифен, I + квасю, I + квіналфос, I + квіналфос-метил, I + квінотіон, I + квінтіофос, I+R-1492, I + рафоксанід, I + ресметрин, I + ротенон, I+RU 15525, I+RU 25475, I + ріанію, I + ріанодин, I + сабадилу, I + шрадан, I + себуфос, I + селамактин, I+SI-0009, I+SI-0205, I+SI-0404, I+SI-0405, I + силафлуофен, I+SN 72129, I + арсеніт натрію, I + ціанід натрію, I + фторид натрію, I + гексафторсилікат натрію, I + пентахлорфеноксид натрію, I + селенат натрію, I + тіоціанат натрію, I + софамід, I + спіносад, I + спіромезифен, I + спіротетрамат, I + сулкофурун, I + сулкофурун-натрію, I + сульфурамід, I + сульфотеп, I + сульфурилфторид, I + сульпрофос, I + дьогтьові масла, I + тау-флувалінат, I + тазимкарб, I+TDE, I + тебуфенозид, I + тебуфенпірад, I + тебупіримфос, I + тефлубензурон, I + тефлутрин, I + темефос, I+TEPP, I + тералетрин, I + тербам, I + тербуфос, I + тетрахлоретан, I + тетрахлорвінфос, I + тетраметрин, I + тета-циперметрин, I + тіаклопрід, I + тіафенокс, I + тіаметоксам, I + тикрофос, I + тіокарбоксим, I + тіоциклам, I + гідрооксалат тіоцикламу, I + тіодикарб, I + тіофанокс, I + тіометон, I + тіоназин, I + тіосултап, I + тіосултап-натрію, I + турингієнсин, I + толфенпірад, I + тралометрин, I + трансфлутрин, I + трансперметрин, I + триаміфос, I + триамаат, I + триазофос, I + триазурон, I + трихлорфон, I + трихлорметафос-3, I + трихлоронат, I + трифенофос, I + трифлумурон, I + триметакарб, I + трипрен, I + вамідотіон, I + ваніліпрол, I + вератридин, I + вератрин, I+ХМС, I + ксилікарб, I+YI-5302, I + зета-циперметрин, I + зетаметрин, I + фосфід цинку, I + золапрофос і ZXI 8901, I + ціантраніліпрол, I + хлорантраніліпрол, I + цієнопірафен, I + цифлуметофен, I + пірифлуквіназон, I + спінеторам, I + спіротетрамат, I + сульфоксафлор, I + флуфіпрол, I + меперфлутрин, I + тетраметилфлутрин, I + трифлумезопірим.

Композиції, що містять молюскоцид, включають I + біс(трибутилолово)оксид, I + бромацетамід, I + арсенат кальцію, I + клоетокарб, I + ацетоарсеніт міді, I + сульфат міді, I + фентин, I + фосфат заліза, I + метальдегід, I + метіокарб, I + ніклосоамід, I + ніклосоамід-оламін, I + пентахлорфенол, I + пентахлорфеноксид натрію, I + тазимкарб, I + тіодикарб, I + оксид трибутилолова, I + трифенморф, I + триметакарб, I + ацетат трифенілолова та гідроксид трифенілолова, I + пірипрол.

Композиції, що містять нематоцид, включають I+AKD-3088, I+1,2-дибром-3-хлорпропан, I+1,2-дихлорпропан, I+1,2-дихлорпропан із 1,3-дихлорпропеном, I+1,3-дихлорпропен, I+3,4-дихлортетрагідротіофен-1,1-діоксид, I+3-(4-хлорфеніл)-5-метилроданін, I+5-метил-6-тіоксо-1,3,5-тіадіазинан-3-ілоцтову кислоту, I+6-ізопентеніламінопурин, I + абамактин, I + ацетопрол, I + аланікарб, I + альдикарб, I + альдоксикарб, I+AZ 60541, I + бенклотіаз, I + беноміл, I + бутилпіридабен, I + кадусафос, I + карбофуран, I + дисульфід вуглецю, I + карбосульфат, I + хлорпікрин, I + хлорпірифос, I + клоетокарб, I + цитокініни, I + дазомет, I+DBCP, I+DCIP, I + діамідафос, I + дихлофентіон, I + дикліфос, I + диметоат, I + дорамактин, I + емамактин, I +

емамектинбензоат, I + еприномектин, I + етопрофос, I + етилендибромід, I + фенаміфос, I + фенпірад, I + фенсульфотіон, I + фостіазат, I + фостіетан, I + фурфурол, I+GY-81, I + гетерофос, I + йодметан, I + ізамідофос, I + ізазофос, I + івермектин, I + кінетин, I + мекарфон, I + метам, I + метам-калію, I + метам-натрію, I + метилбромід, I + метилізотіоціанат, I + мілбеміцину оксим, I +

5

моксидектин, I + композиція на основі *Myrothecium verrucaria*, I+NC-184, I + оксаміл, I + форат, I + фосфамідон, I + фосфокарб, I + себуфос, I + селамектин, I + спіносад, I + тербам, I + тербуфос, I + тетралхортіофен, I + тіафенокс, I + тіоназин, I + триазофос, I + триазурон, I + ксиленоли, I+YI-5302 і зеатин, I + флуенсульфон.

10

Композиції, що містять синергіст, включають I+2-(2-бутоксуетокси)етилпіперонілат, I+5-(1,3-бензодіоксол-5-іл)-3-гексилциклогекс-2-енон, I + фарнезол із неролідолом, I+MB-599, I+MGK 264, I + піперонілбутоксид, I + піпротал, I + пропіловий ізомер, I+S421, I + сезамекс, I + сезасмолін і I + сульфоксид.

15

Композиції, що містять, засіб для відлякування тварин, включають I+ антрахінон, I + хлоралозу, I + нафтенат міді, I + оксихлорид міді, I + діазинон, I + дициклопентадієн, I + гуазатин, I + ацетати гуазатину, I + метіокарб, I + піридин-4-амін, I + тирам, I + триметакарб, I + нафтенат цинку та I + цирам.

20

Додаткові композиції включають I + брoфлутринат, I + циклоксаприд, I + дифловідазин, I + флометоквін, I + флугексафон, I + гуадипір, I + вірус гранульозу *Plutella xylostella*, I + вірус гранульозу *Cydia pomonella*, I + харпін, I + іміціафос, I + вірус ядерного поліедрозу *Heliothis virescens*, I + вірус ядерного поліедрозу *Heliothis punctigera*, I + вірус ядерного поліедрозу *Helicoverpa armigera*, I + вірус ядерного поліедрозу *Helicoverpa zea*, I + вірус ядерного поліедрозу *Spodoptera frugiperda*, I + вірус ядерного поліедрозу *Plutella xylostella*, I+Pasteuria nishizawae, I + п-цимол, I + піфлубумід, I + пірафлупрол, I + піретрум, I+QRD 420, I+QRD 452, I+QRD 460, I + суміші терпеноїдів, I + терпеноїди, I + тетраніліпрол і I + α-терпінєн.

25

Композиція також включає суміші поліморфу та активної речовини, позначеної кодом, як наприклад I + код AE 1887196 (BSC-BX60309), I + код NNI-0745 GR, I + код IKI-3106, I + код JT-L001, I + код ZNQ-08056, I + код IPPA152201, I + код HNPC-A9908 (№ CAS [660411-21-2]), I + код HNPC-A2005 (№ CAS [860028-12-2]), I + код JS118, I + код ZJ0967, I + код ZJ2242, I + код JS7119 (№ CAS [929545-74-4]), I + код SN-1172, I + код HNPC-A9835, I + код HNPC-A9955, I + код HNPC-A3061, I + код Chuanhua 89-1, I + код IPP-10, I + код ZJ3265, I + код JS9117, I + код SYP-9080, I + код ZJ3757, I + код ZJ4042, I + код ZJ4014, I + код ITM-121, I + код DPX-RAB55 (DKI-2301), I + код Me5382, I + код NC-515, I + код NA-89, I + код MIE-1209, I + код MCI-8007, I + код BCS-CL73507, I + код S-1871, I + код DPX-RDS63 і I + код AKD-1193.

30

Хоча композиції, що містять поліморфну форму В або С та інший інсектицид тощо, в явній формі розкриті вище, фахівець зрозуміє, що даний винахід поширюється на трикомпонентну суміш, а також на багато комбінацій, що містять двокомпонентні суміші, вказані вище.

35

Для уникнення неясності, навіть якщо чітко не вказано вище, компоненти, що змішуються, також можуть знаходитися у формі будь-якого придатного агрохімічно прийнятного естеру або солі, як згадується, наприклад, у *The Pesticide Manual, Fifteenth Edition, British Crop Protection Council, 2009*.

40

Вагове співвідношення поліморфної форми В або С та іншого інсектициду зазвичай становить від 1000:1 до 1:100, більш переважно від 500:1 до 1:100, наприклад від 250:1 до 1:66, від 125:1 до 1:33, від 100:1 до 1:25, від 66:1 до 1:10, від 33:1 до 1:5 і від 8:1 до 1:3.

Опис графічних матеріалів

45

На фіг. 1 показана порошкова дифракційна рентгенограма на основі розрахункових значень для форми А.

На фіг. 2 показана виміряна порошкова дифракційна рентгенограма для форми А.

На фіг. 3 показана крива DSC (ДИФЕРЕНЦІЙНА СКАНУВАЛЬНА КАЛОРИМЕТРИЯ) для форми А.

50

На фіг. 4 показана порошкова дифракційна рентгенограма на основі розрахункових значень для форми В.

На фіг. 5 показана виміряна порошкова дифракційна рентгенограма для форми В.

На фіг. 6 показана крива DSC (ДИФЕРЕНЦІЙНА СКАНУВАЛЬНА КАЛОРИМЕТРИЯ) для форми В.

55

На фіг. 7 показана порошкова дифракційна рентгенограма на основі розрахункових значень для форми С.

На фіг. 8 показана виміряна порошкова дифракційна рентгенограма для форми С.

На фіг. 9 показана крива DSC (ДИФЕРЕНЦІЙНА СКАНУВАЛЬНА КАЛОРИМЕТРИЯ) для форми С.

60

На фіг. 10 показана виміряна порошкова дифракційна рентгенограма для форми D.

На фіг. 11 показана крива DSC (ДИФЕРЕНЦІЙНА СКАНУВАЛЬНА КАЛОРИМЕТРІЯ) для форми D.

На фіг. 12 показане випробування на стійкість до термоциклювання для оцінки росту кристалів.

5 Фіг. 13a, 13b, 13c: фіг. 13a являє собою зображення, одержане за допомогою мікроскопа (40x), для складу з формою A на початку термоциклювання, фіг. 13b – після термоциклювання, і фіг. 13c – після термоциклювання та зберігання за кімнатної температури протягом двох днів.

10 Фіг. 14a, 14b, 14c: фіг. 14a являє собою зображення, одержане за допомогою мікроскопа (40x), для складу з формою B на початку термоциклювання, фіг. 14b – після термоциклювання, і фіг. 14c – після термоциклювання та зберігання за кімнатної температури протягом двох днів.

Експериментальна частина

1. Одержання поліморфів

1.1 Форма A

15 Способи одержання форми A були розкриті у [WO 2015/003951] (приклад P5). Приклад одержання форми A полягає в наступному.

20 Додавали розчин (1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутанаміну в толуолі (339 г, 0,40 моль) до твердого NaHCO₃ (47 г, 0,56 моль). Потім у реакційну суміш додавали воду (140 г, 7,79 моль) і суміш нагрівали до T_i=50 °C (T_i = внутрішня температура в посудині). Потім у реакційну суміш додавали розчин 2-(трифторметил)піридин-3-карбонілхлориду в толуолі (247 г, 0,42 моль) протягом 53 хвилин за T_i=50 °C. Після досягнення повного перетворення реакційну суміш нагрівали до T_i=70 °C та перемішували протягом 20 хвилин за тієї самої температури. Після розділення фаз органічну фазу екстрагували водою (201 г, 11,1 моль) за T_i=80 °C. Після розділення фаз органічну фазу концентрували, потім приблизно 35 % розчин метилциклогексану (140 г, 1,4 моль) додавали протягом 20 хвилин до концентрованої органічної

25 фази за T_i=80 °C. Потім реакційну суміш охолоджували до T_i=5 °C протягом 2,5 год., при цьому затравку додавали за T_i=72 °C (кристалізація відбувається також без введення затравки). Реакційну суміш перемішували протягом 30 хвилин доти, доки реакційна суміш не досягала T_i=5 °C, після чого суспензію фільтрували, промивали метилциклогексаном (200 г, 2,0 моль) та висушували за підвищеної температури за зниженого тиску з виділенням N-[(1S, 2S)-2-(2,4-

30 дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду (141,6 г).

FT-IR 3282, 3077, 2981, 2952, 1650, 1593, 1543, 1473, 1353, 1187, 1138, 1074, 1066, 1054 cm⁻¹

1.2 Форма B

35 Форму A розчиняли у 10 % суміші вода/метанол у флаконі для HPLC. Забезпечували випарювання розчинника за кімнатної температури.

Альтернативний спосіб полягає в наступному.

0,02 г форми A зважували у флаконі для HPLC та додавали 0,3 мл 50 % суміші вода/метанол. Забезпечували перемішування зразка за 25 °C протягом тижня та одержували кристали форми B.

40 Інший альтернативний спосіб полягає в наступному.

Форму A N-[(1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду (80 г) розчиняли в суміші ацетону (240 г, 4,1 моль) та води (80 г, 4,4 моль) за T_i=55 °C (T_i = температура в посудині). Потім суміш охолоджували до T_i=8 °C і додавали кристали затравки за T_i=29 °C. У реакційну суміш додавали воду (86 г, 4,8 моль) протягом 60 хвилин після того, як реакційна суміш досягла температури 8 °C. Реакційну суміш перемішували протягом 30 хвилин після додавання іншої аліквоти води (174 г, 9,7 моль) протягом 1 год. Потім додавали кінцеву аліквоту води (340 г, 18,9 моль) і суспензію перемішували протягом 80 хвилин. Суспензію фільтрували та осад на фільтрі промивали водою (2×80 г, 4 рази), після чого його висушували за зниженого тиску за 35 °C з одержанням моногідрату N-[(1S, 2S)-2-(2,4-

50 дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду (94,6 г).

¹H ЯМР (400MHz, CDCl₃) δ 8,65 (dd, J=4,6 Гц, J=1,2 Гц, 1H), 7,60-7,58 (m, 1H), 7,47-7,44 (m, 1H), 7,41-7,40 (m, 1H), 7,33-7,25 (m, 2H), 5,54 (br d, J=7,8 Гц, 1H), 5,03 (quin, J=7,3 Гц, 1H), 4,24 (q, J=7,8 Гц, 1H), 2,65-2,56 (m, 1H), 2,44-2,28 (m, 2H), 2,10-2,01 (m, 1H).

FT-IR 3403, 3232, 3079, 2948, 1660, 1645, 1593, 1575, 1471, 1326, 1186, 1126, 1076, 1054

55 cm⁻¹.

1.3 Форма C

60 Рацемат цис-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду [спосіб одержання був розкритий у WO 2013/143811] розчиняли в первинному розчиннику (метанолі, ацетоні або ацетонітрилі) у флаконі та додавали воду для осадження сполуки. Потім суспензію піддавали термоциклюванню від 10 до 50 °C, охолоджували до кімнатної температури (природне охолодження) та залишали протягом 48 годин із наступним одержанням

кристалів.

1.4 Форма D

цис-N-[2-(2,4-Дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід, який є рацематом двох енантіомерів N-[(1S, 2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду та N-[(1R, 2R)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду, можна одержати, як описано у [WO2013/143811], де цис-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід наведений як приклад у таблиці 57, приклад 57.011.

2. Визначення характеристик поліморфів

2.1 Експериментальні умови

Аналіз за допомогою порошкової рентгенівської дифракції (pXRD)

Аналіз за допомогою порошкової рентгенівської дифракції твердого матеріалу проводили із використанням порошкового дифрактометра Bruker D8 за кімнатної температури та відносної вологості, вищої за 40 %. Зразки закріплювали у тримачах зразка Perspex та зразки вирівнювали. Тримач зразка обертали та рентгенівські промені вловлювали від 4° до 34° 2-тета, при цьому час сканування становив 25-30 хвилин залежно від інтенсивності картини. Виміряні порошкові дифракційні рентгенограми для поліморфів форм А, В та С показані на фіг. 2, 5 та 8 відповідно.

Дані інтенсивності для монокристала

Форма А. Дані щодо інтенсивності для монокристала збирали на дифрактометрі Oxford Xcalibar PX Ultra із застосуванням випромінення Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) та графітового монохроматора. Кристал поміщали в масло NVH за 100 К для збору даних. Дані розшифровували з використанням пакета програмного забезпечення CRYSTALS. Ці дані використовували для одержання порошкової дифракційної рентгенограми на основі розрахункових значень для поліморфної форми А (фіг. 1).

Форма В. Дані щодо інтенсивності для монокристала збирали на дифрактометрі Oxford Xcalibar PX Ultra із застосуванням випромінення Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) та графітового монохроматора. Кристал поміщали в масло NVH за 298 К для збору даних. Дані розшифровували з використанням пакета програмного забезпечення CRYSTALS. Ці дані використовували для одержання порошкової дифракційної рентгенограми на основі розрахункових значень для поліморфної форми В (фіг. 4).

Форма С. Дані щодо інтенсивності для монокристала збирали на дифрактометрі Rigaku XtaLAB SuperNova із застосуванням випромінення Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) та графітового монохроматора. Кристал поміщали в масло NVH за 100 К для збору даних. Дані розшифровували з використанням пакета програмного забезпечення CRYSTALS. Ці дані використовували для одержання порошкової дифракційної рентгенограми на основі розрахункових значень для поліморфної форми С (фіг. 7).

Диференційна сканувальна калориметрія (DSC)

DSC проводили із застосуванням Mettler Toledo DSC1. Завантажували приблизно 5 мг зразка та нагрівали його від 25 °С до 250 °С зі швидкістю 10 °С/хвилина. У кришці тигля DSC були отвори для забезпечення можливості виходу будь-якого газу, утвореного під час нагрівання зразка.

2.2 Форма А

а) pXRD

Порошкова дифракційна рентгенограма форми А показана на фіг. 2.

Таблиця 1:

значення 2-Тета та міжплощинної відстані d, виміряні для форми А

2-Тета	d
9,3	9,5
10,4	8,5
10,7	8,3
13,1	6,8
13,3	6,6
14,0	6,3
14,6	6,1
16,8	5,3
17,2	5,1

Таблиця 1:

значення 2-Тета та міжплощинної відстані d, виміряні для форми А

18,3	4,8
20,6	4,3
20,7	4,3

b) Параметри елементарної комірки для монокристала

Таблиця 2:

кристалографічні дані для форми А

Об'єм елементарної комірки (Å ³)	3382,98
Розрахована густина (г/см ³)	1,598
Просторова група	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	9,56
b (Å)	18,37
c (Å)	19,27
α	90
β	90
γ	90
Z	8
Z'	2

5 2.3 Форма В

a) pXRD

Порошкова дифракційна рентгенограма форми В показана на фіг. 5.

Таблиця 3:

значення 2-Тета та міжплощинної відстані d, виміряні для форми В

2-Тета	d
6,1-5,9	14,5-15,00
11,2-11,0	7,9-8,04
14,0	6,3
16,7	5,3
17,2-17,00	5,1-5,2
18,5	4,8
20,8	4,3
21,3	4,2
22,3	4,0
23,6	3,8
23,9-23,7	3,7-3,8
24,5	3,6

10 b) Параметри елементарної комірки для монокристала

Таблиця 4:

кристалографічні дані для форми В

Об'єм елементарної комірки (Å ³)	1805,56
Розрахована густина (г/см ³)	1,497
Просторова група	P2 ₁
a (Å)	15,52
b (Å)	7,24

Таблиця 4:

кристалографічні дані для форми В

c (Å)	16,64
α	90
β	105,03
γ	90
Z	4
Z'	2

с) DSC (Диференційна сканувальна калориметрія)

Пік плавлення кристалічної форми (форми В) передбачає широку ендотерму води на кривій DSC за приблизно 65 °С.

5 Форма В являє собою моногідрат поліморфу енантіомера (1S, 2S) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду, тобто (1S, 2S) N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід·H₂O.

2.4 Форма С

а) Порошкова рентгенівська дифракція

10 Порошкова дифракційна рентгенограма форми С показана на фіг. 5.

Таблиця 5:

значення 2-Тета та міжплощинної відстані d, виміряні для форми С

2-Тета	d
10,8	8,2
14,5	6,1
17,5	5,1
19,0	4,7
23,5	3,8
24,5	3,6
26,0	3,4
30,2	3,0
32,6	2,7
33,3	2,7
34,1	2,6
35,5	2,5

б) Параметри елементарної комірки для монокристала

Таблиця 6:

кристалографічні дані для форми С

Об'єм елементарної комірки (Å ³)	877,3
Розрахована густина (г/см ³)	-
Просторова група	P-1
a (Å)	7,27
b (Å)	9,32
c (Å)	14,11
α	75,53
β	87,03
γ	71,48
Z	2
Z'	1

15

с) DSC (Диференційна сканувальна калориметрія)

Пік плавлення кристалічної форми (форми С) передбачає широку ендотерму води на кривій

DSC за приблизно 85 °C.

Форма С являє собою моногідрат поліморфу цис-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду. Форма С характеризується співвідношенням енантіомерів (1S, 2S)-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду та (1R, 2R)-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду, що становить 1:1, тобто (1S, 2S)-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід·(1R, 2R)-N-[2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксамід·H₂O.

2.5 Форма D

а) Порошкова рентгенівська дифракція

Порошкова дифракційна рентгенограма форми D показана на фіг. 10.

Таблиця 7:

значення 2-Тета та міжплощинної відстані d, виміряні для форми D

2-Тета	d
9,5	9,3
10,2	8,7
13,3	6,6
15,2	5,8
16,8	5,3
19,5	4,5
20,0	4,4
22,8	3,9
23,7	3,8
26,1	3,4
26,5	3,4
28,2	3,2

б) DSC (Диференційна сканувальна калориметрія)

Пік плавлення кристалічної форми (форми D) на кривій DSC знаходиться за приблизно 157 °C.

3. Одержання складів, що містять форму А та В

Склади, що містять поліморфну форму А та В, були складені у вигляді текучого концентрату для обробки насіння FS200 із застосуванням тієї самої рецептури. Використовувана рецептура наведена в таблиці 8.

Таблиця 8:

композиція складів FS200

Призначення	Склад, що містить форму А (мг)	Склад, що містить форму В (мг)
Форма А	20	-
Форма В	-	20
Засіб, що запобігає замерзанню	1,87	1,87
Піногасник	0,2	0,2
Диспергувальна речовина	8	8
Диспергувальна речовина	2	2
Пігмент	16,67	16,67
Наповнювач	До 100	До 100
Загальна кількість	100 мг	100 мг

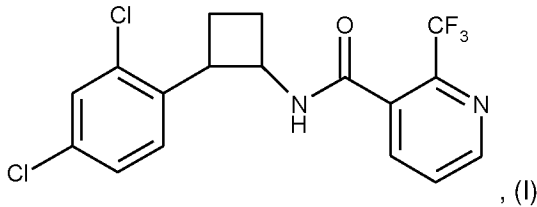
Вищевказані склади тестували на стабільність у випробуванні на стійкість до термоциклювання, як показано на фіг. 12. Склади потім аналізували під мікроскопом (40x) для перевірки можливих проблем зі стабільністю, зокрема росту кристалів, та одержували

зображення. На фіг. 13b та 13c продемонстрований ріст кристалів, при цьому на фіг. 13a, 14a, 14b та 14c жоден ріст кристалів не продемонстрований.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Кристалічна форма N-[(1S,2S)-2-(2,4-дихлорфеніл)циклобутил]-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксаміду формули (I):



10

яка характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить чотири або більше значень кута 2-тета, вибраних із групи, що складається з $6,1\pm 0,2$, $11,2\pm 0,2$, $14,0\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $17,2\pm 0,2$, $18,5\pm 0,2$, $20,8\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$ та $24,5\pm 0,2$, при температурі 21-26 °C.

15

2. Кристалічна форма за п. 1, яка характеризується порошковою дифракційною рентгенограмою, що містить шість або більше значень кута 2-тета, вибраних із групи, що складається з $6,1\pm 0,2$, $11,2\pm 0,2$, $14,0\pm 0,2$, $16,7\pm 0,2$, $17,2\pm 0,2$, $18,5\pm 0,2$, $20,8\pm 0,2$, $21,3\pm 0,2$, $22,3\pm 0,2$, $23,6\pm 0,2$, $23,9\pm 0,2$ та $24,5\pm 0,2$, при температурі 21-26 °C.

20

3. Кристалічна форма за п. 1 або 2, яка характеризується наступними параметрами елементарної комірки:
 $a=15,52 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b=7,24 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=16,64 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ \pm 0,01^\circ$, $\beta=105,03^\circ \pm 0,01^\circ$, $\gamma=90^\circ \pm 0,01^\circ$, $Z=4$.

25

4. Фармацевтична або призначена для використання в сільському господарстві композиція, яка містить кристалічну форму за будь-яким із пп. 1-3 та щонайменше один прийнятний носій або розріджувач.

30

5. Композиція за п. 4, яка додатково містить один з інсектицидно, акарицидно, нематоцидно або фунгіцидно активних засобів.

35

6. Застосування кристалічної форми за будь-яким із пп. 1-3 для захисту корисних рослин від пошкоджень, спричинюваних шкідниками-нематодами або грибами.

40

7. Спосіб захисту сільськогосподарських культур корисних рослин від пошкоджень, спричинюваних шкідниками-нематодами, який полягає в тому, що рослини або місце їхнього зростання обробляють композицією за п. 4 або 5.

45

8. Спосіб захисту матеріалу для розмноження рослин від пошкоджень, спричинюваних шкідниками-нематодами, який полягає в тому, що даний матеріал обробляють композицією за п. 4 або 5.

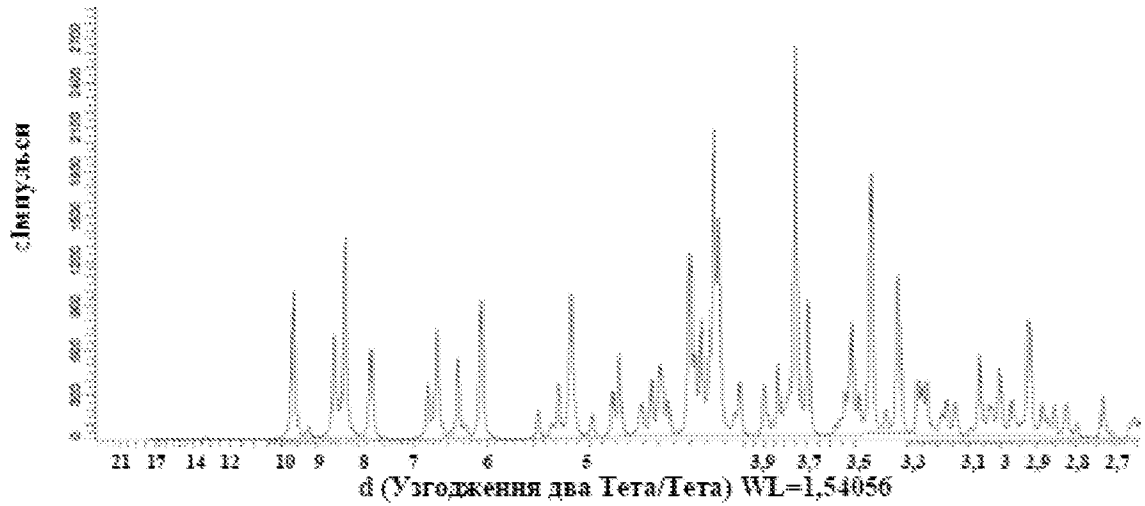
50

9. Спосіб захисту сільськогосподарських культур корисних рослин від пошкоджень, спричинюваних грибами, який полягає в тому, що рослини або місце їхнього зростання обробляють композицією за п. 4 або 5.

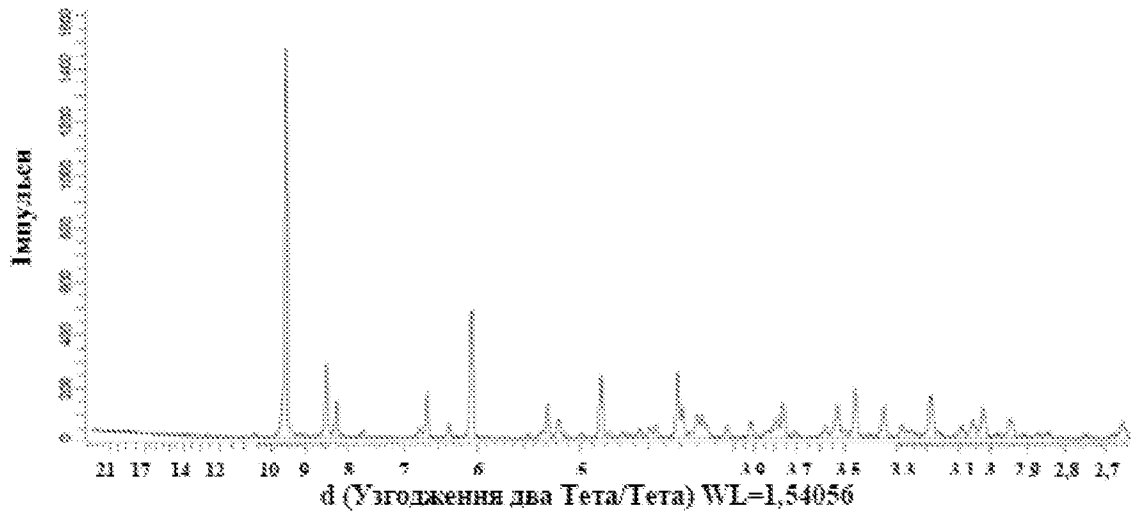
55

10. Спосіб захисту матеріалу для розмноження рослин від пошкоджень, спричинюваних грибами, який полягає в тому, що даний матеріал обробляють композицією за п. 4 або 5.

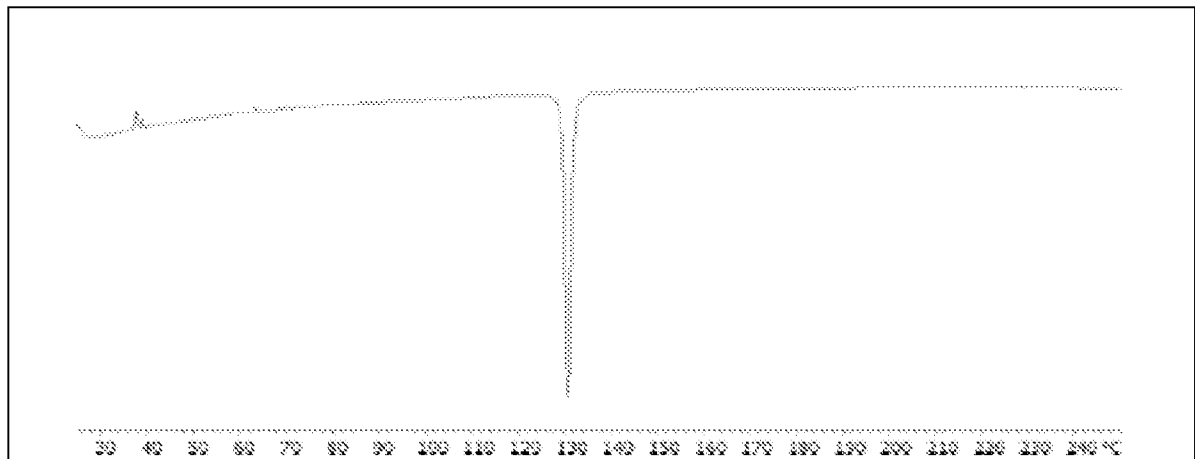
60



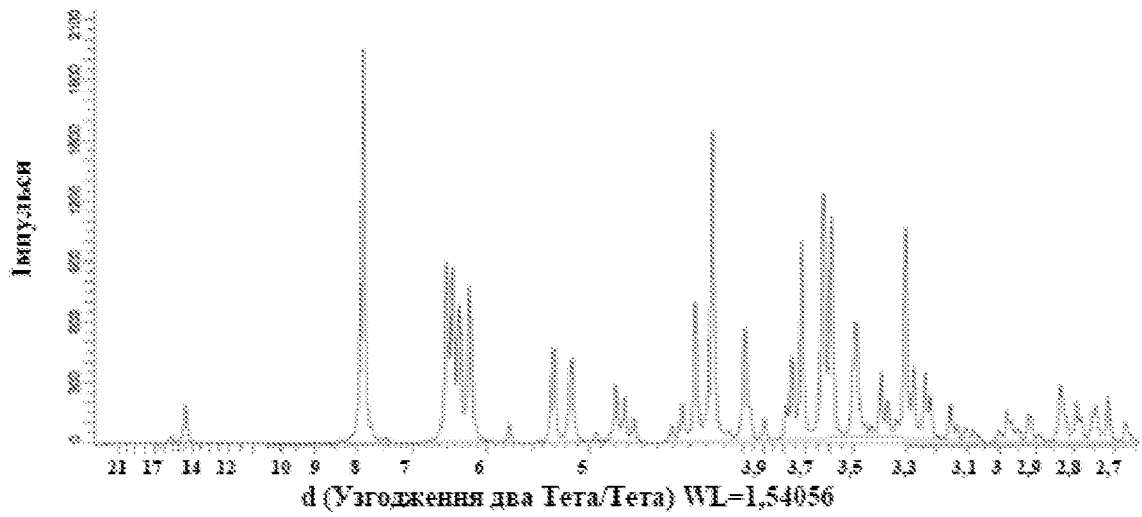
Фіг. 1



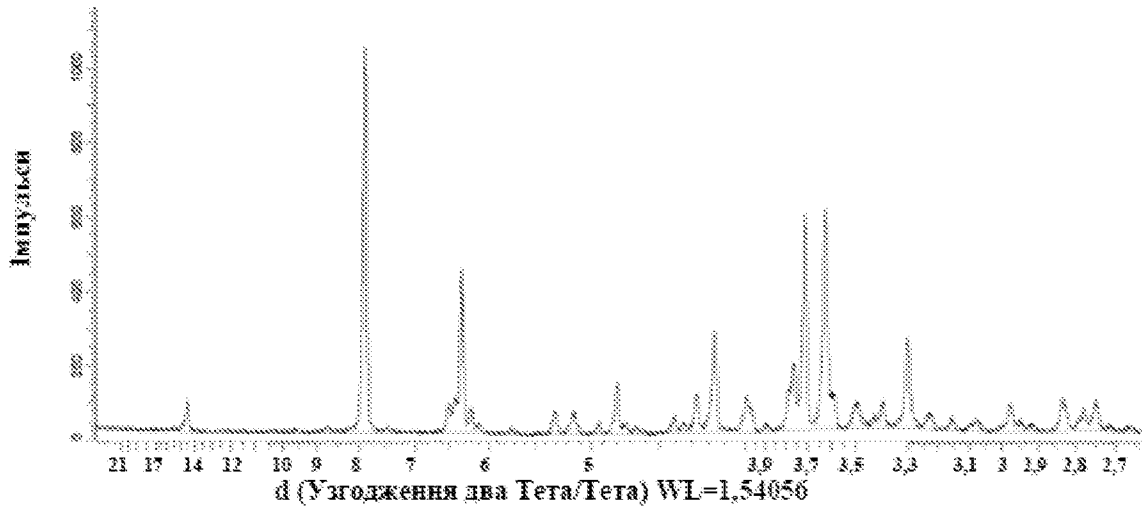
Фіг. 2



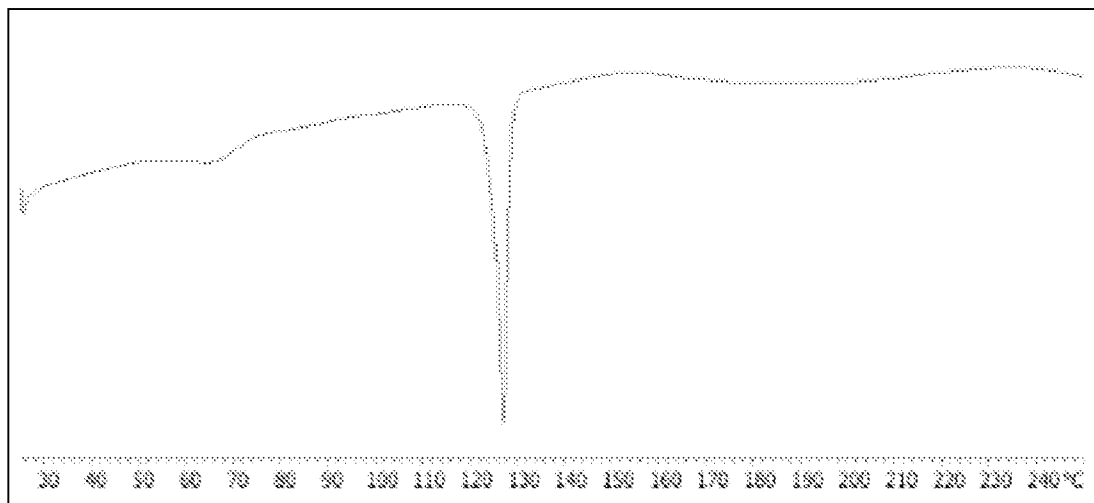
Фіг. 3



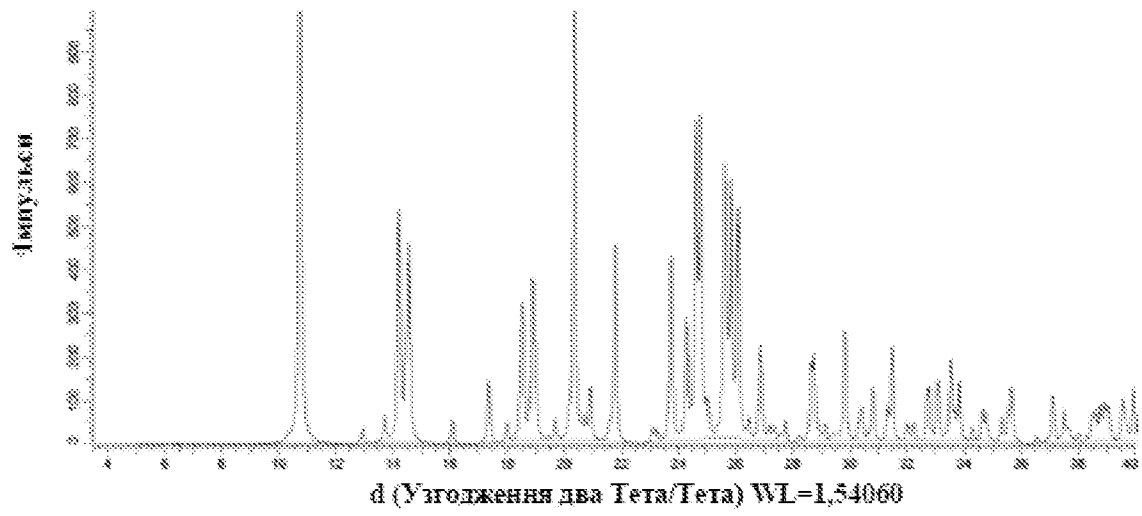
Фиг. 4



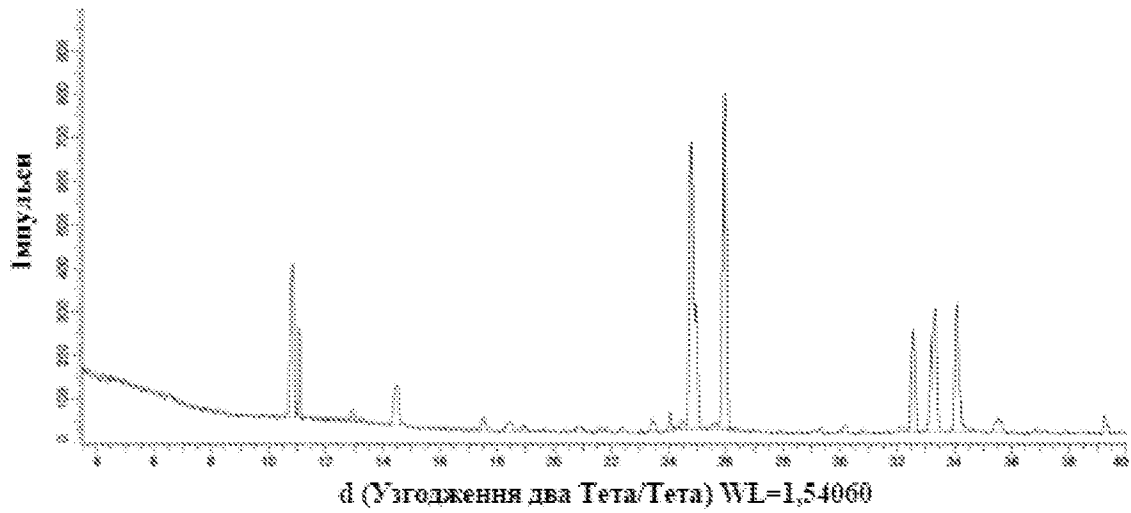
Фиг. 5



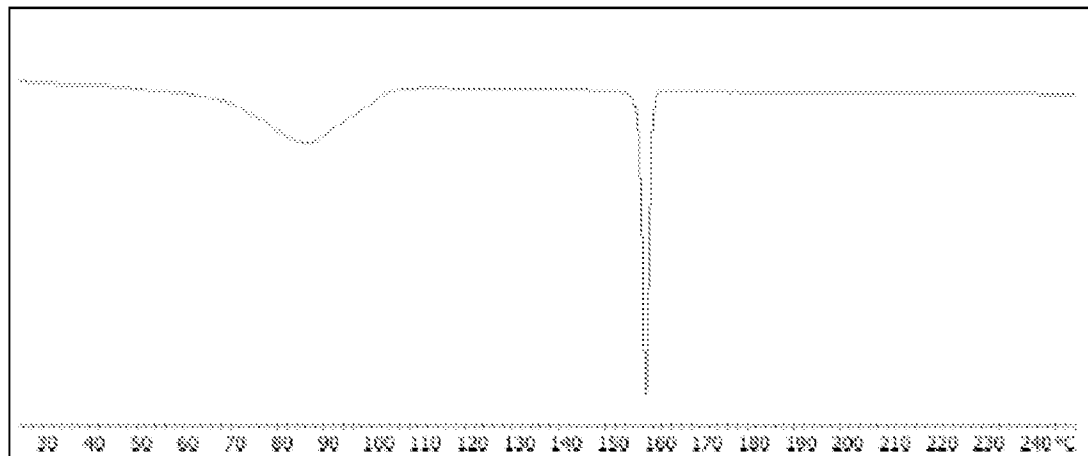
Фиг. 6



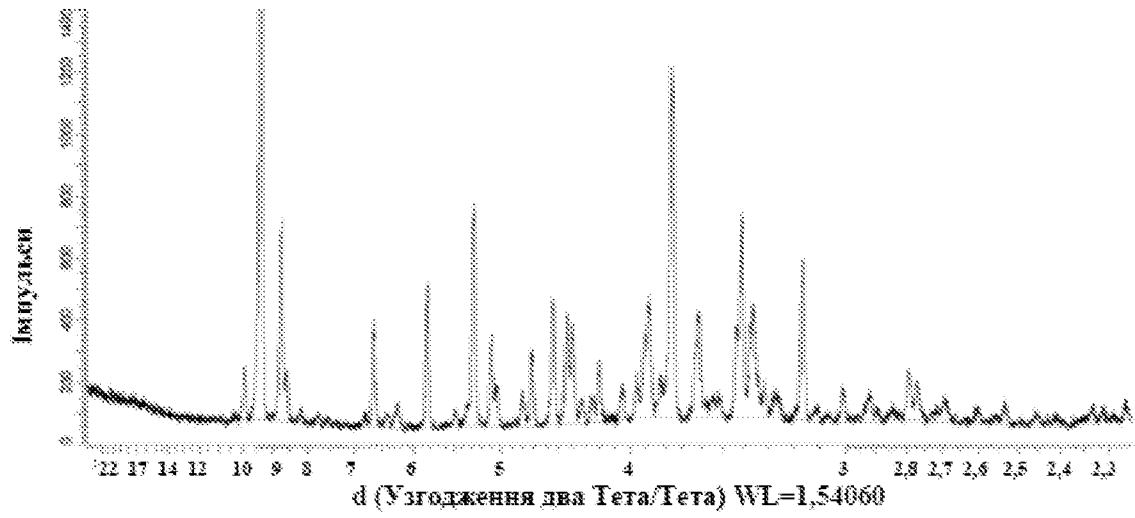
Фіг. 7



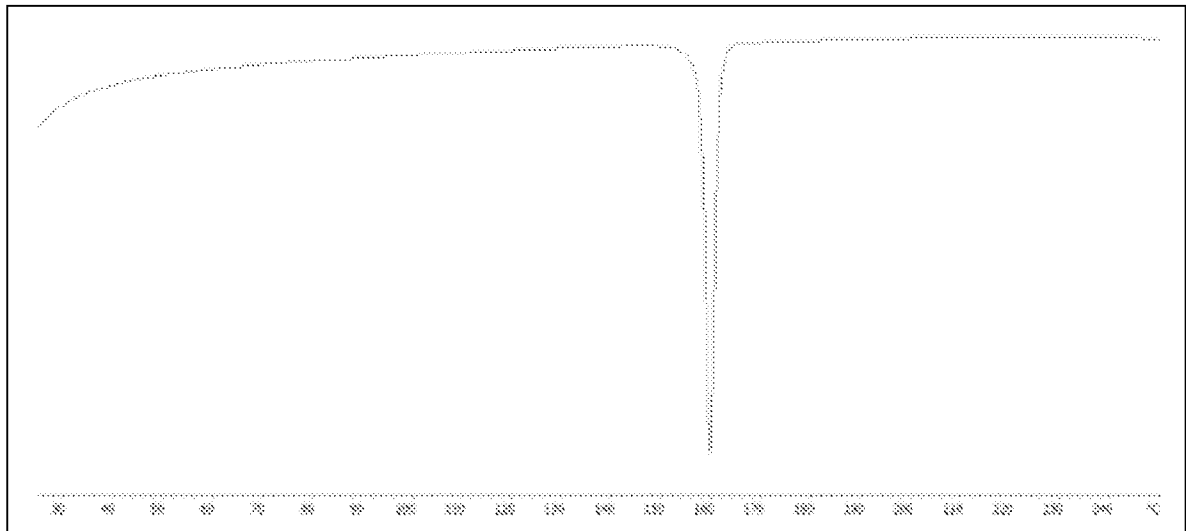
Фіг. 8



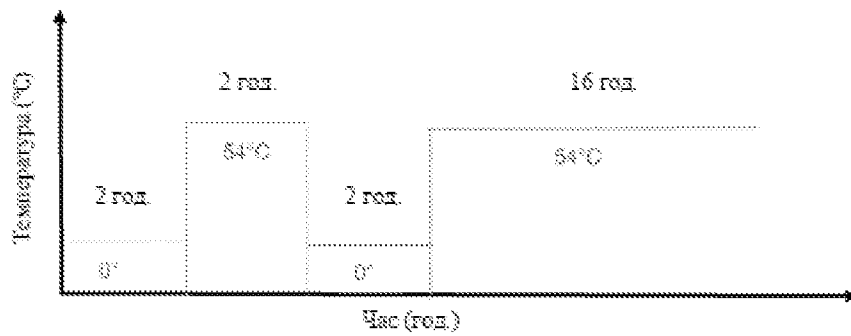
Фіг. 9



Фіг. 10



Фіг. 11



Фіг. 12

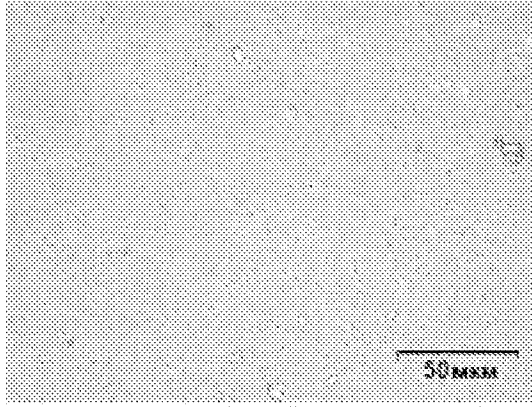


Fig. 13a

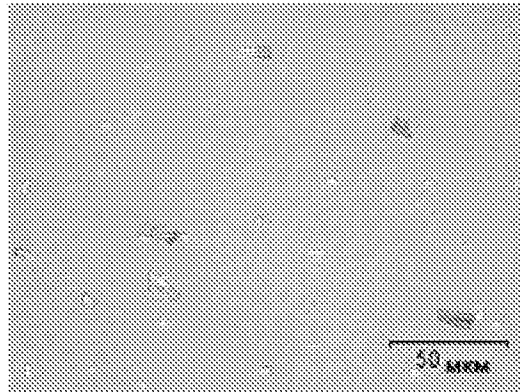


Fig. 13b

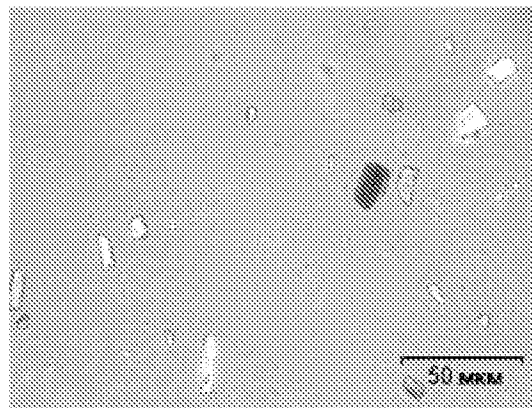


Fig. 13c

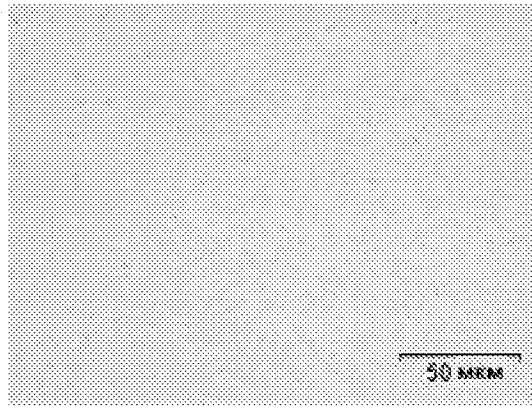


Fig. 14a

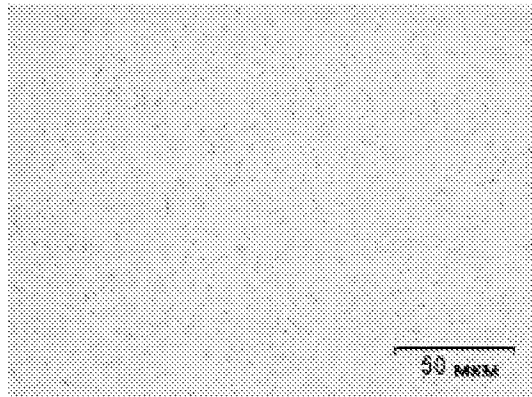


Fig. 14b

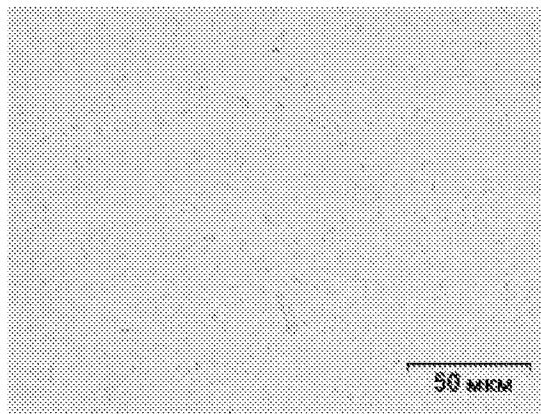


Fig. 14c