

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 863 327**

51 Int. Cl.:

**C07D 401/04** (2006.01)

**A01N 43/90** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2017 PCT/EP2017/082983**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18114648**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2017 E 17826174 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2021 EP 3558961**

54 Título: **Polimorfos**

30 Prioridad:

**22.12.2016 GB 201622006**  
**18.10.2017 GB 201717104**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2021**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**  
**Rosentalstrasse 67**  
**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**JONES, IAN, KEVIN;**  
**HONE, JOHN y**  
**GEORGE, NEIL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 863 327 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

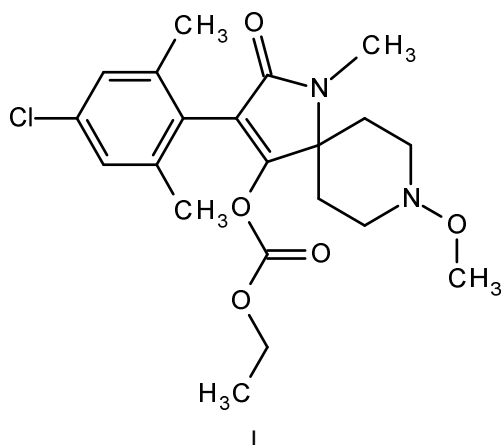
## DESCRIPCIÓN

Polimorfos

La presente invención se refiere a formas sólidas de derivados espiroheterocíclicos de pirrolidina diona sustituidos con N-alquil amida, a las composiciones que comprenden las formas sólidas y a los métodos de su uso como insecticidas.

El documento WO 2010/066780 divulga que ciertos derivados espiroheterocíclicos de pirrolidina diona sustituidos con N-alquil alquilamida tienen actividad plaguicida, en particular, actividad insecticida, acaricida, molusquicida y nematocida. En particular, se divulga un compuesto de fórmula I:

10



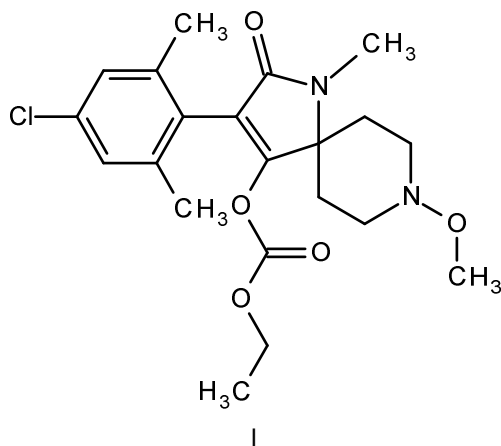
Se divulgan mezclas de este compuesto con otros insecticidas en los documentos WO 2013/079564, WO 2013/107793, WO 2013/107794, WO 2013/107795 y WO 2013/107796.

15

Se acaban de descubrir nuevas formas sólidas de este compuesto, sus composiciones y métodos para su preparación y uso.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a formas cristalinas novedosas de un derivado espiroheterocíclico de pirrolidina diona sustituido con N-alquil amida de fórmula I:

20



El polimorfo cristalino de la invención se puede caracterizar según los parámetros de la celda unitaria de su monocristal, como se muestra en la Tabla 1. El polimorfo se obtuvo utilizando el método descrito en el Ejemplo 1.

25

TABLA 1

Clase	Triclínica
Grupo espacial	P
Longitudes de celdas (Å)	a = 8.85, b = 11.43, c = 11.96
Ángulos de la celda (°)	$\alpha = 65.26$ , $\beta = 77.82$ , $\gamma = 72.60$
Volumen de la celda unitaria (Å <sup>3</sup> )	1043
Z	2

En la tabla, a, b, c = longitud de los lados de la celda unitaria;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = ángulos de la celda unitaria; y Z = moléculas por celda.

5 Por tanto, en una realización de la presente invención, el polimorfo cristalino de la invención tiene los siguientes parámetros de la red cristalina;  $a=8.85 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b=11.43 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c=11.96 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.26^\circ \pm 0.01^\circ$ ,  $\beta = 77.82^\circ \pm 0.01^\circ$ ,  $\gamma = 72.60^\circ \pm 0.01^\circ$  y volumen =  $1043 \text{ \AA}^3 \pm 1 \text{ \AA}^3$ .

10 El polimorfo cristalino también se puede caracterizar según el patrón de difracción de rayos X en polvo expresado como ángulos  $2\theta$  o espaciados d. Por lo tanto, en otra realización de la invención, el polimorfo cristalino tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo que comprende al menos un valor del ángulo  $2\theta$  a  $9.4 \pm 0.2$ , un valor del ángulo  $2\theta$  a  $10.3 \pm 0.2$  y al menos tres, al menos seis, al menos nueve, al menos doce, al menos quince o todos los valores de ángulos  $2\theta$  seleccionados del grupo que consiste en  $8.1 \pm 0.2$ ,  $11.6 \pm 0.2$ ,  $11.9 \pm 0.2$ ,  $13.9 \pm 0.2$ ,  $14.8 \pm 0.2$ ,  $16.0 \pm 0.2$ ,  $18.2 \pm 0.2$ ,  $18.8 \pm 0.2$ ,  $20.4 \pm 0.2$ ,  $20.6 \pm 0.2$ ,  $21.2 \pm 0.2$ ,  $21.7 \pm 0.2$ ,  $21.9 \pm 0.2$ ,  $22.1 \pm 0.2$ ,  $22.4 \pm 0.2$  y  $23.4 \pm 0.2$ . Estos valores de los picos, junto los correspondientes valores de espaciado d, se muestran en la Tabla 2 siguiente:

15

TABLA 2

2-Theta	d
8.1	10.85
9.4	9.94
10.3	8.62
11.6	7.65
11.9	7.41
13.9	6.38
14.8	5.97
16.0	5.55
18.2	4.87
18.8	4.71
20.4	4.36
20.6	4.30
21.2	4.15
21.7	4.10
21.9	4.05
22.1	4.01
22.4	3.98
23.4	3.79

20 Estos valores de ángulos  $2\theta$  derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo del polimorfo que se ha calculado utilizando los datos de la celda unitaria del monocristal. Los valores se generan utilizando una longitud de onda promedio de  $1.54056 \text{ \AA}$  con un tamaño de paso para  $2\theta$  de  $0.02^\circ$ .

25 En otra realización, el polimorfo cristalino designado de la invención tiene un punto de fusión de  $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este punto de fusión se obtiene utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

30 Un polimorfo cristalino adicional, denominado Forma A de Referencia, se puede caracterizar según los parámetros de la celda unitaria de su monocristal, como se muestra en la Tabla 3. El polimorfo se obtuvo utilizando el método descrito en el Ejemplo1 y se divulgó originalmente en el documento WO 2010/066780.

TABLA 3

Clase	Monoclínica
Grupo espacial	C c
Longitudes de celdas (Å)	$a = 15.92$ , $b = 6.36$ , $c = 22.27$
Ángulos de la celda (°)	$\alpha = 90$ , $\beta = 105.52$ , $\gamma = 90$
Volumen de la celda unitaria (Å <sup>3</sup> )	2173
Z	4

35 En la tabla, a, b, c = longitud de los lados de la celda unitaria;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = ángulos de la celda unitaria; y Z = moléculas por celda.

El polimorfo cristalino designado Forma A de Referencia también se puede caracterizar según el patrón de difracción de rayos X en polvo expresado como ángulos  $2\theta$  o espacios d. Este polimorfo cristalino tiene un patrón de difracción

de rayos X en polvo que comprende valores de ángulos  $2\theta$  seleccionados del grupo que consiste en  $8.2 \pm 0.2$ ,  $11.5 \pm 0.2$ ,  $15.0 \pm 0.2$ ,  $15.8 \pm 0.2$ ,  $17.7 \pm 0.2$ ,  $20.2 \pm 0.2$ ,  $21.0 \pm 0.2$ ,  $21.9 \pm 0.2$ ,  $23.2 \pm 0.2$  y  $24.2 \pm 0.2$ . Estos valores de los picos, junto los correspondientes valores de espaciado  $d$ , se muestran en la Tabla 4 siguiente:

5

TABLA 4

<b>2-Theta</b>	<b>d</b>
8.2	10.74
11.5	7.66
15.0	5.89
15.8	8.26
17.7	4.94
20.2	4.33
21.0	4.18
21.9	4.02
23.2	3.84
24.2	3.65

10

Estos valores de ángulos  $2\theta$  derivan de un patrón de difracción de rayos X en polvo del polimorfo que se ha calculado utilizando los datos de la celda unitaria del monocristal. Los valores se generan utilizando una longitud de onda promedio de 1.54056 Å con un tamaño de paso para  $2\theta$  de  $0.02^\circ$ .

15

El polimorfo cristalino designado Forma A de Referencia tiene un punto de fusión de  $133^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Este punto de fusión se obtiene utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

20

En el contexto de la presente invención, un polimorfo es una forma cristalina particular de un compuesto químico que puede existir en más de una forma cristalina en estado sólido. Una forma cristalina de un compuesto contiene las moléculas constituyentes dispuestas en patrones repetidos ordenadamente que se extienden en las tres dimensiones espaciales (por el contrario, una forma sólida amorfa no presenta un orden de largo alcance en la posición de las moléculas). Diferentes polimorfos de un compuesto presentan diferentes disposiciones de átomos y/o moléculas en su estructura cristalina. Cuando el compuesto es un compuesto biológicamente activo, tal como un insecticida, la diferencia en las estructuras cristalinas puede provocar que distintos polimorfos tengan distintas propiedades químicas, físicas y biológicas. Las propiedades que se pueden ver afectadas incluyen la forma del cristal, densidad, dureza, color, estabilidad química, punto de fusión, hidrosopicidad, suspensibilidad, tasa de disolución y disponibilidad biológica. En este sentido, un polimorfo específico puede presentar unas propiedades que lo hagan más favorable para un uso particular en comparación con otro polimorfo del mismo compuesto: en particular, las propiedades físicas, químicas y biológicas enumeradas anteriormente pueden tener un efecto considerable en el desarrollo de métodos de producción y formulaciones, la facilidad con la que un compuesto se puede combinar en una formulación con otros principios activos y componentes de la formulación y en la calidad y eficacia de los agentes de tratamiento de plantas, tales como insecticidas. Cabe destacar que no es posible predecir si el estado sólido de un compuesto puede estar presente como más de un polimorfo, ni tampoco es posible predecir las propiedades de cualquiera de estas formas cristalinas.

25

30

35

En particular, el uso de un polimorfo específico puede permitir el uso de nuevas formulaciones en comparación con formas polimórficas/amorfas existentes de un compuesto. Esto podría resultar favorable debido a una serie de razones. Por ejemplo, se puede preferir una formulación que sea un concentrado en suspensión (CS) en lugar de un concentrado en emulsión (CE) debido a que la carencia de disolvente en el CS significa a menudo que probablemente la formulación será menos fitotóxica que una formulación de CE equivalente; sin embargo, si la forma existente de un compuesto no es estable en una formulación de CS de este tipo, puede tener lugar una conversión polimórfica que provoque el crecimiento de un cristal no deseado. Tal crecimiento cristalino es perjudicial porque provoca, por ejemplo, el espesamiento y la posible solidificación de la formulación, lo cual puede generar obstrucciones en los equipos de aplicación, por ejemplo, en las boquillas de pulverización de la maquinaria de aplicación agrícola. El uso de una forma polimórfica estable solucionaría estos problemas.

40

45

La evaluación de la fase sólida para detectar la presencia de cristales se puede llevar a cabo utilizando métodos convencionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, es conveniente y rutinario utilizar técnicas de difracción de rayos X en polvo. Otras técnicas que se pueden utilizar incluyen calorimetría diferencial de barrido (CDB), análisis termogravimétrico (ATG) y espectroscopía Raman o infrarroja, RMN, cromatografía de gases o HPLC. La difracción de rayos X de monocristal es especialmente útil para identificar estructuras cristalinas.

50

El polimorfo de la invención se puede aplicar en una forma no modificada pero se incorpora más preferentemente en composiciones agroquímicas utilizando medios convencionales. En consecuencia, en otro aspecto, la invención proporciona una composición agroquímica que comprende el polimorfo de la invención según se ha definido anteriormente y al menos un portador o diluyente aceptable en agricultura.

Las composiciones agroquímicas que comprenden el polimorfo de la presente invención son principios activos valiosos desde el punto de vista de la prevención y/o curación en el campo del control de plagas, incluso con tasas de aplicación bajas, tienen un espectro biocida favorable y son bien tolerados por las especies de sangre caliente, peces y plantas. Las composiciones de la invención pueden actuar contra todas o solo las etapas del desarrollo individual de plagas animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes del orden de los ácaros. La actividad insecticida o acaricida de las composiciones se puede manifestar directamente, es decir, en la destrucción de las plagas, la cual se produce inmediatamente o poco tiempo después de que haya transcurrido cierto tiempo, por ejemplo, durante la ecdisis, o indirectamente, por ejemplo, en una tasa reducida de oviposición y/o eclosión, correspondiendo una actividad satisfactoria a una tasa de destrucción (mortalidad) de al menos de un 50 al 60%.

En este sentido, las composiciones agroquímicas que comprenden el polimorfo de la presente invención se pueden utilizar para controlar insectos patógenos de plantas en una serie de especies vegetales. Por consiguiente, la invención también proporciona un método para prevenir o controlar la infección por parte de insectos en plantas o material de propagación vegetal que comprende tratar la planta o el material de propagación vegetal con una cantidad eficaz como insecticida de una composición agrícola de la invención.

El término "insecticida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un compuesto o composición que controla o modifica el crecimiento de los insectos. La expresión "cantidad eficaz como insecticida" se refiere a la cantidad de un compuesto o composición de este tipo o combinación de compuestos o composiciones de este tipo que es capaz de exterminar, controlar o infectar insectos, retrasar el crecimiento o la reproducción de insectos, reducir una población de insectos y/o reducir los daños en las plantas provocados por insectos.

La expresión "material de propagación vegetal" se refiere a semillas de todo tipo (frutos, tubérculos, bulbos, granos, etc.), esquejes, brotes cortados y similares.

Son ejemplos de las plagas animales mencionadas previamente:

del orden de los ácaros, por ejemplo, *Acalitus spp.*, *Aculus spp.*, *Acaricalus spp.*, *Aceria spp.*, *Acarus siro*, *Amblyomma spp.*, *Argas spp.*, *Boophilus spp.*, *Brevipalpus spp.*, *Bryobia spp.*, *Calipitimerus spp.*, *Chorioptes spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides spp.*, *Eotetranychus spp.*, *Eriophyes spp.*, *Hemitarsonemus spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Olygonychus spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Polyphagotarsonus latus*, *Panonychus spp.*, *Phyllocoptura oleivora*, *Phytonemus spp.*, *Polyphagotarsonemus spp.*, *Psoroptes spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Rhizoglyphus spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Steneotarsonemus spp.*, *Tarsonemus spp.* y *Tetranychus spp.*;

del orden de los anopluros, por ejemplo, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Pemphigus spp.* y *Phylloxera spp.*;

del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Agriotes spp.*, *Amphimallon majale*, *Anomala orientalis*, *Anthonomus spp.*, *Aphodius spp.*, *Astylus atromaculatus*, *Ataenius spp.*, *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Ceratomyza spp.*, *Conoderus spp.*, *Cosmopolites spp.*, *Cotinis nitida*, *Curculio spp.*, *Cyclocephala spp.*, *Dermestes spp.*, *Diabrotica spp.*, *Diloboderus abderus*, *Epilachna spp.*, *Eremnus spp.*, *Heteronychus arator*, *Hypothenemus hampei*, *Lagria vilosa*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus spp.*, *Liogenys spp.*, *Maecolaspis spp.*, *Maladera castanea*, *Megascelis spp.*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha spp.*, *Myochrous armatus*, *Oryzaephilus spp.*, *Otiorynchus spp.*, *Phyllophaga spp.*, *Phlyctinus spp.*, *Popillia spp.*, *Psylliodes spp.*, *Rhysomatus aubtilis*, *Rhizopertha spp.*, *Scarabeidae*, *Sitophilus spp.*, *Sitotroga spp.*, *Somaticus spp.*, *Sphenophorus spp.*, *Sternechus subsignatus*, *Tenebrio spp.*, *Tribolium spp.* y *Trogoderma spp.*;

del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Antherigona soccata*, *Bactrocea oleae*, *Bibio hortulanus*, *Bradysia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Culex spp.*, *Cuterebra spp.*, *Dacus spp.*, *Delia spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Fannia spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Geomyza tripunctata*, *Glossina spp.*, *Hypoderma spp.*, *Hyppobosca spp.*, *Liriomyza spp.*, *Lucilia spp.*, *Melanagromyza spp.*, *Musca spp.*, *Oestrus spp.*, *Orseolia spp.*, *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia spp.*, *Rhagoletis spp.*, *Rivelia quadrifasciata*, *Scatella spp.*, *Sciara spp.*, *Stomoxys spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.* y *Tipula spp.*;

del orden de los hemípteros, por ejemplo, *Acanthocoris scabrator*, *Acrosternum spp.*, *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathycoelia thalassina*, *Blissus spp.*, *Cimex spp.*, *Clavigralla tomentosicollis*, *Creontiades spp.*, *Distantiella theobroma*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus spp.*, *Edessa spp.*, *Euchistus spp.*, *Eurydema pulchrum*, *Eurygaster spp.*, *Halyomorpha halys*, *Horcias nobillellus*, *Leptocoris spp.*, *Lygus spp.*, *Margarodes spp.*, *Murgantia histrionic*, *Neomegalotomus spp.*, *Nesidiocoris tenuis*, *Nezara spp.*, *Nysius simulans*, *Oebalus insularis*, *Piesma spp.*, *Piezodorus spp.*, *Rhodnius spp.*, *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophara spp.*, *Thyanta spp.*, *Triatoma spp.*, y *Vatiga illudens*;

del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosium pisum*, *Adalges spp.*, *Agalliana ensigera*, *Agonoscena targionii*, *Aleurodicus spp.*, *Aleurocanthus spp.*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrix floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Amarasca biguttula*, *Amritodus atkinsoni*, *Aonidiella spp.*, *Aonidiella auranti*, *Aphididae*, *Aphis spp.*, *Aspidiotus spp.*, *Aulacorthum*

- 5 *solani, Bactericera cockerelli, Bemisia spp, Brachycaudus spp, Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp, Cavariella aegopodii Scop., Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Cicadella spp, Cofana spectra, Cryptomyzus spp, Cicadulina spp, Coccus hesperidum, Dalbulus maidis, Dialeurodes spp, Diaphorina citri, Diuraphis noxia, Dysaphis spp, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytrae , Unaspis citri, Zygina flammigera, y Zyginidia scutellaris;*
- 10
- 15 del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Acromyrmex, Arge spp, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp, Slenopsis invicta, Solenopsis spp. y Vespa spp.;*
- 20 del orden de los isópteros, por ejemplo, *Coptotermes spp, Cornitermes cumulans, Incisitermes spp, Macrotermes spp, Mastotermes spp, Microtermes spp, Reticulitermes spp.;* *Solenopsis geminate;*
- 25 del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyresthia spp, Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp, Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp, Estigmene acrea, Etiella zinckenella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculiferia, Grapholita spp., Hedya nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp, Noctua spp, Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp, Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, y Yponomeuta spp.;*
- 30
- 35 del orden de los malófagos, por ejemplo, *Damalinea spp. y Trichodectes spp.;*
- 40 del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp. , Scapteriscus spp, y Schistocerca spp.;*
- 45 del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Liposcelis spp.;*
- del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;*
- 50 del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliothrips spp, Hercinothrips spp., Parthenothrips spp, Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp; y/o*
- 55 del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina.*
- Son ejemplos de plagas que habitan en la tierra, que pueden dañar un cultivo en las primeras etapas del desarrollo de la planta:
- 60 del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acleris spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Autographa spp., Busseola fusca, Cadra cautella, Chilo spp., Crocidolomia binotalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Elasmopalpus spp., Heliothis spp., Mamestra brassicae, Phthorimaea operculella, Plutella xylostella, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Spodoptera spp. y Tortrix spp.;*
- 65 del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Agriotes spp., Anthonomus spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Conotrachelus spp., Cosmopolites spp., Curculio spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dilopoderus spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus spp., Lissorhoptrus spp., Melolontha spp., Oryzaephilus spp., Otiiorhynchus spp., Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitotroga spp., Somaticus spp., Tanymecus spp., Tenebrio spp., Tribolium spp., Trogoderma spp. y Zabrus spp.;*
- del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Gryllotalpa spp.;*

del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*;

del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Liposcelis spp.*;

del orden de los anopluros, por ejemplo, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Pemphigus spp.* y *Phylloxera spp.*;

del orden de los homópteros, por ejemplo, *Eriosoma larigerum*;

del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Acromyrmex*, *Atta spp.*, *Cephus spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion spp.*, *Solenopsis spp.* y *Vespa spp.*;

del orden de los dípteros, por ejemplo, *Tipula spp.*;

escarabajos pulga de crucíferas (*Phyllotreta spp.*), larvas de la raíz (*Delia spp.*), gorgojo de la vaina de la col (*Ceutorhynchus spp.*) y áfidos.

En particular, las composiciones de la invención son particularmente eficaces contra insectos del orden *Homoptera* (en particular, moscas blancas, áfidos, psílidos y escamas blindadas y suaves), *Thysanoptera* (trips) y *Acarina* (ácaros).

Las composiciones de la invención también pueden ser útiles para controlar nematodos. En este sentido, las composiciones agroquímicas que comprenden el polimorfo de la presente invención se pueden utilizar para controlar nematodos patógenos de plantas en una serie de especies vegetales. Por consiguiente, la invención también proporciona un método para controlar el daño en una planta y partes de esta debida a nematodos parasitarios (nematodos endoparasitarios, semiendoparasitarios y ectoparasitarios), comprendiendo el método tratar la planta o el material de propagación vegetal con una cantidad eficaz como nematicida de una composición agrícola de la invención.

El término "nematicida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un compuesto o composición que controla o modifica el crecimiento de los nematodos. La expresión "cantidad eficaz como nematicida" se refiere a la cantidad de un compuesto o composición de este tipo o combinación de compuestos o composiciones de este tipo que es capaz de exterminar, controlar o infectar nematodos, retrasar el crecimiento o la reproducción de nematodos, reducir una población de nematodos y/o reducir los daños en las plantas provocados por nematodos.

Son ejemplos de los nematodos parasitarios de plantas mencionados anteriormente:

Nematodos del nudo de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de cistos, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera* especies; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nematodos de la agalla de la semilla, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de picadura, *Eelionolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconea*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconea*; nematodos del tallo y el bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos de espiral, *Heliocotylenchus multinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de vaina y envolventes, especies de *Hemicyclophora*, especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza, especies de *Hoploaimus*; nematodos falsos del nudo de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos alfiler; especies de *Pratylenchus*; nematodos de lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos *Reniform*, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz corta y gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus* nematodos que producen atrofia, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies parasíticas de plantas, tales como *Subanguina.*, *spp Hypsoperine spp.*, *Macroposthonia spp.*, *Melinius spp.*, *Punctodera spp.*, y *Quinisulcius spp.*

En particular, las especies de nematodos *Meloidogyne spp.*, *Heterodera spp.*, *Rotylenchus spp.* y *Pratylenchus spp.* se pueden controlar con las composiciones de la invención.

Los cultivos de plantas útiles en los que se puede utilizar la composición de acuerdo con la invención incluyen cultivos perennes y anuales tales como plantas de bayas, por ejemplo moras, arándanos azules, arándanos rojos, frambuesas y fresas; cereales, por ejemplo, cebada, maíz, mijo, avena, arroz, centeno, sorgo tritical y trigo; plantas fibrosas, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, yute y sisal; cultivos de campo, por ejemplo, remolacha azucarera y forrajera, café, lúpulo, mostaza, colza oleaginosa (canola), amapola, caña de azúcar, girasol, té y tabaco; árboles frutales, por

ejemplo, los que producen manzana, albaricoque, aguacate, plátano, cereza, cítricos, nectarina, durazno, pera y ciruela; pastos, por ejemplo, grama común, pasto azul, agróstide, *Eremochloa ophiuroides*, festuca, *Lolium*, pasto de San Agustín y pasto *Zoysia*; hierbas tales como albahaca, borraja, cebollinos, cilantro, lavanda, levístico, menta, orégano, perejil, romero, salvia y tomillo; legumbres, por ejemplo, frijoles, lentejas, guisantes y soya; frutos secos, por ejemplo, almendra, castaña de cajú, nuez molida, avellana, cacahuete, pacana, pistacho y nuez; palmeras, por ejemplo, palmera oleaginosa; ornamentales, por ejemplo flores, arbustos y árboles; otros árboles, por ejemplo, los que producen cacao, coco, olivas y caucho; hortalizas, por ejemplo espárrago, berenjena, brócoli, repollo, zanahoria, pepino, ajo, lechuga, calabacín, melón, quingombó, cebolla, pimienta, papa, calabaza, ruibarbo, espinaca y tomate; y vides, por ejemplo, uvas.

Se debe entender que los cultivos son aquellos que son de origen natural, que se han obtenido mediante métodos convencionales de reproducción o que se han obtenido mediante ingeniería genética. Incluyen cultivos que contienen los denominados rasgos externos (por ejemplo, una estabilidad mejorada de almacenamiento, mayor valor nutricional y mejor sabor).

Se debe entender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas, como el bromoxinilo, o a clases de herbicidas tales como los inhibidores de ALS, EPSPS, GS, HPPD y PPO. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de fitomejoramiento es la canola de verano Clearfield®. Algunos ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

También se debe entender que los cultivos son aquellos que son resistentes por naturaleza o se han modificado para que sean resistentes a insectos dañinos. Esto incluye plantas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, por ejemplo, para que sean capaces de sintetizar una o más toxinas que actúan selectivamente tales como, por ejemplo, las conocidas que proceden de bacterias productoras de toxinas. Los ejemplos de toxinas que pueden ser expresadas incluyen  $\delta$ -endotoxinas, proteínas insecticidas vegetativas (Vip), proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, y toxinas producidas por escorpiones, arácnidos, avispas y hongos.

Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que exprese la toxina de *Bacillus thuringiensis* es el maíz Bt KnockOut® (Syngenta Seeds). Un ejemplo de un cultivo que comprende más de un gen que codifica resistencia a insecticidas y que expresa de este modo más de una toxina es VipCot® (Syngenta Seeds). Los cultivos o el material seminal de estos también pueden ser resistentes a múltiples tipos de plagas (los denominados eventos transgénicos apilados cuando se crean mediante modificación genética). Por ejemplo, una planta puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida a la vez que es tolerante a herbicidas, por ejemplo, Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

La tasa con la que se aplican las composiciones agroquímicas de la invención dependerá del tipo particular de insecto, etc. que se deba controlar, el grado de control requerido y el tiempo y método de aplicación, y puede ser determinada fácilmente por un experto en la técnica. En general, las composiciones de la invención se pueden aplicar con una tasa de aplicación comprendida entre 0.005 kilogramos/hectárea (kg/ha) y aproximadamente 5.0 kg/ha, basada en la cantidad total del principio activo (donde la expresión "principio activo" se refiere al polimorfo de la invención) en la composición. Se prefiere una tasa de aplicación comprendida entre aproximadamente 0.1 kg/ha y aproximadamente 1.5 kg/ha, siendo especialmente preferida una tasa de aplicación comprendida entre aproximadamente 0.3 kg/ha y 0.8 kg/ha.

En la práctica, las composiciones agroquímicas que comprenden los polimorfos de la invención se aplican como una formulación que contiene los distintos adyuvantes y portadores conocidos o utilizados en la industria.

Estas formulaciones se pueden presentar en varias formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, microgránulos efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, fluidos oleosos, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, descritas en el Manual sobre Elaboración y Empleo de las Especificaciones de la FAO y de la OMS para Plaguicidas, Naciones Unidas, primera edición, segunda revisión (2010). Tales formulaciones se pueden utilizar directamente o diluir antes de su uso. Las diluciones se pueden preparar, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones se pueden preparar, por ejemplo, mezclando el polimorfo ("principio activo") con los adyuvantes de formulación para obtener formulaciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. El principio activo también se puede formular con otros adyuvantes tales como sólidos finamente divididos,

aceites minerales, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de estos.

El principio activo también puede estar contenido en microcápsulas muy finas. Las microcápsulas contienen el principio activo en un portador poroso. Esto permite liberar el principio activo en el ambiente en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas suelen tener un diámetro comprendido entre 0.1 y 500 micras. Contienen el principio activo en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 25 y un 95% en peso del peso de la cápsula. El principio activo puede estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida, o en forma de una solución adecuada. Las membranas de encapsulación pueden comprender, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros con los que está familiarizado el experto en la técnica. De manera alternativa, se pueden formar microcápsulas muy finas en las que el principio activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero las microcápsulas en sí no están encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención son conocidos *per se*. Como portadores líquidos se pueden utilizar: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídridos de ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres alquílicos del ácido acético, alcohol diacetónico, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, *d*-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, cetona isoamil metílica, cetona isobutil metílica, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol, ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular superior tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, *N*-metil-2-pirrolidona y similares.

Los portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofílica, sílice, arcilla atapulgílica, kieselguhr, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita cálcica, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y sustancias similares.

Se pueden utilizar convenientemente un gran número de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que se pueden diluir con un portador antes de ser utilizadas. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas, y se pueden utilizar como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión, o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; sales de ésteres dialquílicos de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamónio, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y dialquifosfato; y también sustancias adicionales descritas, por ejemplo, en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey (1981).

Los adyuvantes adicionales que pueden utilizarse en formulaciones pesticidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, colorantes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes de luz, agentes auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes complejantes, sustancias y tampones neutralizantes o que modifican el pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la captación, micronutrientes, plastificantes, desluzantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, y fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden incluir un aditivo que comprenda un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres alquílicos de tales aceites o mezclas de tales aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo oleoso en las formulaciones de acuerdo con la invención es generalmente de un 0.01 a un 10%, basándose en la mezcla que se va a aplicar. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir a un tanque de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite

de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, derivados metílicos, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo bovino. Los aditivos oleosos preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, los ésteres metílicos del ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (laurato de metilo, palmitato de metilo y oleato de metilo, respectivamente). Muchos de los derivados oleosos se describen en Compendium of Herbicide Adjuvants, 10<sup>a</sup> edición, Southern Illinois University, 2010.

Las formulaciones de la invención comprenden generalmente de un 0.1 a un 99% en peso, especialmente de un 0.1 a un 95% en peso, de polimorfos de la presente invención, y de un 1 a un 99.9% en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferentemente de un 0 a un 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se pueden formular preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Las tasas de aplicación varían dentro de unos límites amplios y dependen de la naturaleza de la tierra, el método de aplicación, la planta de cultivo, la plaga que ha de controlarse, las condiciones climáticas dominantes y otros factores determinados por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo objetivo. Como directrices generales, los compuestos se pueden aplicar a una tasa de 1 a 2000 l/ha, especialmente de 10 a 1000 l/ha.

Las formulaciones preferidas pueden tener las siguientes composiciones (% en peso):

20 Concentrados emulsionables:

principio activo: de un 1 a un 95%, preferentemente de un 60 a un 90%

agente tensioactivo: de un 1 a un 30%, preferentemente de un 5 a un 20%

portador líquido: de un 1 a un 80%, preferentemente de un 1 a un 35%

Polvos:

principio activo: de un 0.1 a un 10%, preferentemente de un 0.1 a un 5%

portador sólido: de un 99.9 a un 90%, preferentemente de un 99.9 a un 99%

35 Concentrados en suspensión:

principio activo: de un 5 a un 75%, preferentemente de un 10 a un 50%

agua: de un 94 a un 24%, preferentemente de un 88 a un 30%

agente tensioactivo: de un 1 a un 40%, preferentemente de un 2 a un 30%

Polvos humectables:

principio activo: de un 0.5 a un 90%, preferentemente de un 1 a un 80%

agente tensioactivo: de un 0.5 a un 20%, preferentemente de un 1 a un 15%

portador sólido: de un 5 a un 95%, preferentemente de un 15 a un 90%

50 Gránulos:

principio activo: de un 0.1 a un 30%, preferentemente de un 0.1 a un 15%

portador sólido: de un 99.5 a un 70%, preferentemente de un 97 a un 85%

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

<u>Polvos humectables</u>	a)	b)	c)
principio activo	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	10 %
éter fenólico de polietilenglicol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico muy disperso	5 %	10 %	10 %

caolín	62 %	27 %	-
--------	------	------	---

La combinación se mezcla vigorosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

5

<u>Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
principio activo	25 %	50 %	75 %
aceite mineral ligero	5 %	5 %	5 %
ácido silícico muy disperso	5 %	5 %	-
caolín	65 %	40 %	-
Talco	-	-	20

La combinación se mezcla vigorosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele a fondo en un molino adecuado, proporcionando polvos que se pueden utilizar directamente para el tratamientos de las semillas.

<u>Concentrado emulsionable</u>	
principio activo	10 %
éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
poliglicoléter de aceite de ricino (35 moles de óxido de etileno)	4 %
Ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

10

Pueden obtenerse emulsiones de cualquier dilución requerida, que pueden usarse en la protección de plantas, a partir de este concentrado mediante dilución con agua.

<u>Polvos finos</u>	a)	b)	c)
principio activo	5 %	6 %	4 %
Talco	95 %	-	-
Caolín	-	94 %	-
carga mineral	-	-	96 %

15

Se obtienen polvos finos listos para usar mezclando la combinación con el portador y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Tales polvos también se pueden utilizar en recubrimientos en seco para semillas.

<u>Gránulos extrusores</u>	
principio activo	15 %
lignosulfonato de sodio	2 %
carboximetilcelulosa	1 %
Caolín	82 %

20

Se mezcla la combinación, se muele con los adyuvantes y se humedece la mezcla con agua. Se extrude la mezcla y después se seca en una corriente de aire.

<u>Gránulos recubiertos</u>	
principio activo	8 %
polietilenglicol (peso molecular 200)	3 %
Caolín	89 %

25

Se aplica uniformemente la combinación finamente molida, en una mezcladora, sobre el caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen los gránulos recubiertos que no generan polvo.

Concentrado en suspensión

principio activo	40 %
propilenglicol	10 %
nonilfenol éter de polietilenglicol (15 moles de óxido de etileno)	6 %
Lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %

aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1 %
Agua	32 %

Se mezcla íntimamente la combinación finamente molida con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando tales diluciones, se pueden tratar y proteger tanto plantas vivas como material de propagación vegetal contra la infestación por parte de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

#### Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

principio activo	40 %
propilenglicol	5 %
Copolímero de butanol OP/OE	2 %
triestirenofenol con 10-20 moles de OE	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0.5 %
sal cálcica de pigmento monoazo	5 %
Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0.2 %
Agua	45.3 %

Se mezcla íntimamente la combinación finamente molida con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando tales diluciones, se pueden tratar y proteger tanto plantas vivas como material de propagación vegetal contra la infestación por parte de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

#### Suspensión de cápsulas de liberación lenta

Se mezclan 28 partes del principio activo con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de una mezcla de diisocianato de tolueno/polifenilisocianato de polimetileno (8:1). Se emulsiona esta mezcla en una mezcla de 1.2 partes de alcohol polivinílico, 0.05 partes de un desespumante y 51.6 partes de agua, hasta que se obtiene el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2.8 partes de 1,6-diaminohexano en 5.3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que finaliza la reacción de polimerización. Se estabiliza la suspensión de cápsulas obtenida añadiendo 0.25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de suspensión de cápsulas contiene un 28% del principio activo. El diámetro medio de cápsula es de 8-15 micras. Se aplica la formulación resultante a semillas como una suspensión acuosa en un equipo adecuado para dicho fin.

Cada una de las formulaciones anteriores se puede preparar como un paquete que contiene el polimorfo de la invención junto con otros ingredientes de la formulación (diluyentes, emulsionantes, surfactantes, etc.). Las formulaciones también se pueden preparar mediante un método de mezcla en tanque, en el cual los ingredientes se obtienen por separado y se combinan en el lugar del agricultor.

Estas formulaciones se pueden aplicar a las zonas en las que se desee aplicar el control mediante métodos convencionales. Las formulaciones líquidas y de polvos finos, por ejemplo, se pueden aplicar utilizando espolvoreadores de polvos, escobas, pulverizadores manuales y espolvoreadores de aerosoles. Las formulaciones también se pueden aplicar desde aviones como un polvo fino o un aerosol o mediante aplicaciones de mecha. Tanto las formulaciones sólidas como las líquidas también se pueden aplicar a la tierra en el emplazamiento de la planta que se ha de tratar, lo cual permite que el principio activo penetre en la planta a través de las raíces. Las formulaciones de la invención también se pueden utilizar para aplicaciones de revestimiento sobre el material de propagación de la planta con el fin de proporcionar protección contra infecciones de insectos en el material de propagación de la planta, así como contra insectos del suelo. Convenientemente, el principio activo se puede aplicar al material de propagación vegetal que se ha de proteger impregnando el material de propagación de la planta, en particular, las semillas, ya sea con una formulación líquida del fungicida o recubriéndolo con una formulación sólida. En casos especiales, también son posibles otros tipos de aplicación, por ejemplo, el tratamiento específico de esquejes vegetales o ramas pequeñas que sirven para la propagación.

Convenientemente, las composiciones y formulaciones agroquímicas de la presente invención se aplican antes del desarrollo de la enfermedad. Las tasas y la frecuencia de uso de las formulaciones son las que se utilizan de forma convencional en la técnica y dependerán del riesgo de infestación por parte del insecto patógeno.

Normalmente, en el manejo de un cultivo, un agricultor utilizaría uno o más productos químicos agronómicos además del polimorfo cristalino de la presente invención. Los ejemplos de productos químicos agrícolas incluyen pesticidas, tales como acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, nematocidas así como nutrientes para plantas y fertilizantes para plantas.

En consecuencia, la presente invención proporciona el uso de una composición de acuerdo con la presente invención junto con uno o más plaguicidas, nutrientes de plantas o fertilizantes de plantas. La combinación también puede



5 *thuringiensis* subsp. *israelensis*, I + *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis*, I + *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, I + *Bacillus thuringiensis* subsp. *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* y *H. megidis*, I + *Hippodamia convergens*, I + *Leptomastix dactylopii*, I + *Macrolophus caliginosus*, I + *Mamestra brassicae* NPV, I + *Metaphycus helvolus*, I + *Metarhizium anisopliae* var. *acidum*, I + *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae*, I + *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV, I + *Orius* spp., I + *Paecilomyces fumosoroseus*, I + *Phytoseiulus persimilis*, I + virus de la polihedrosis nuclear multicapsídico de *Spodoptera exigua*, I + *Steinernema bibionis*, I + *Steinernema carpocapsae*, I + *Steinernema feltiae*, I + *Steinernema glaseri*, I + *Steinernema riobrave*, I + *Steinernema riobravense*, I + *Steinernema scapterisci*, I + *Steinernema* spp., I + *Trichogramma* spp., I + *Typhlodromus occidentalis* e I + *Verticillium lecanii*.

Las composiciones que comprenden un esterilizante de la tierra incluyen I + yodometano y bromuro de metilo.

15 Las composiciones que comprenden un quimioesterilizante incluyen I + afolato, I + bisazir, I + busulfán, I + diflubenzurón, I + dimatif, I + hemel, I + hempa, I + metepa, I + metiotepa, I + afolato de metilo, I + morzid, I + penflurón, I + tepa, I + tiohempa, I + tiotepa, I + tretamina e I + uredepa.

20 Las composiciones que comprenden una feromona de insecto incluyen I + acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol, I + acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo, I + (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol, I + acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo, I + acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo, I + (*Z*)-hexadec-11-enal, I + acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo, I + acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo, I + (*Z*)-icos-13-en-10-ona, I + (*Z*)-tetradec-7-en-1-ol, I + (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol, I + acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo, I + acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo, I + acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo, I + acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo, I + 14-metiloctadec-1-eno, I + 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona, I + alfa-multiestriatina, I + brevicomina, I + codlure, I + codlemona, I + cuelure, I + disparture, I + acetato de dodec-8-en-1-ilo, I + acetato de dodec-9-en-1-ilo, I + dodeca-8, I + acetato de 10-dien-1-ilo, I + dominicalure, I + 4-metiloctanoato de etilo, I + eugenol, I + frontalina, I + gossiplure, I + grandlure, I + grandlure I, I + grandlure II, I + grandlure III, I + grandlure IV, I + hexalure, I + ipsdienol, I + ipsenol, I + japonilure, I + lineatina, I + litlure, I + looplure, I + medlure, I + ácido megatomoico, I + eugenol metílico, I + muscalure, I + acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo, I + acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo, I + orfralure, I + orictalure, I + ostramona, I + siglure, I + sordidina, I + sulcatol, I + acetato de tetradec-11-en-1-ilo, I + trimedlure, I + trimedlure A, I + trimedlure B<sub>1</sub>, I + trimedlure B<sub>2</sub>, I + trimedlure C e I + trunc-call.

35 Las composiciones que comprenden un repelente de insectos incluyen I + 2-(octiltio)etanol, I + butopironoxilo, I + butoxi(polipropileno glicol), I + adipato de dibutilo, I + ftalato de dibutilo, I + succinato de dibutilo, I + dietiltoluamida, I + carbato de dimetilo, I + ftalato de dimetilo, I + etil hexanodiol, I + hexamida, I + metoquin-butilo, I + metilneodecanamida, I + oxamato e I + picaridina.

40 Las composiciones que comprenden un insecticida incluyen I + 1-dicloro-1-nitroetano, I + 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano, I +, I + 1,2-dicloropropano, I + 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno, I + 1-bromo-2-cloroetano, I + acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo, I + metilfosfato de 2,2-diclorovinilo y 2-etilsulfinito, I + dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo, I + tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo, I + metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo, I + 2-(4-cloro-3,5-xiloxi)etanol, I + dietilfosfato de 2-clorovinilo, I + 2-imidazolidona, I + 2-isovalerilindan-1,3-diona, I + metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo, I + laurato de 2-tiocianatoetilo, I + 3-bromo-1-cloroprop-1-eno, I + dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo, I + metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo, I + dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo, I + abamectina, I + acefato, I + acetamiprid, I + acetión, I + acetoprol, I + acrinatrina, I + acrilonitrilo, I + alanícarb, I + aldícarb, I + aldóxicarb, I + aldrina, I + aletrina, I + alosamidina, I + alixícarb, I + alfa-cipermetrina, I + alfa-ecdisona, I + fosfuro de aluminio, I + amiditió, I + amidotiato, I + aminocarb, I + amitón, I + hidrogenooxalato de amitón, I + amitraz, I + anabasina, I + atidatió, I + AVI 382, I + AZ 60541, I + azadiractina, I + azametifós, I + azinfos-etilo, I + azinfos-metilo, I + azotoato, I + delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*, I + hexafluorosilicato de bario, I + polisulfuro de bario, I + bartrina, I + Bayer 22/190, I + Bayer 22408, I + bendiocarb, I + benfuracarb, I + bensultap, I + beta-cipermetrina, I + beta-cipermetrina, I + bifentrina, I + bioaletrina, I + isómero *S*-ciclopentenilo de la bioaletrina, I + bioetanometrina, I + biopermetrina, I + bioresmetrina, I + éter de bis(2-cloroetilo), I + bistriflurón, I + bórax, I + brofenvalerato, I + bromfenvinfós, I + bromocicleno, I + bromo-DDT, I + bromofós, I + bromofós-etilo, I + bufencarb, I + buprofezina, I + butacarb, I + butatiófós, I + butocarboxima, I + butonato, I + butoxicarboxima, I + butilpiridabeno, I + cadusafós, I + arseniato de calcio, I + cianuro de calcio, I + polisulfuro de calcio, I + camfeclor, I + carbanolato, I + carbarilo, I + carbofurano, I + disulfuro de carbono, I + tetracloruro de carbono, I + carbofenotión, I + carbosulfán, I + cartap, I + clorhidrato de cartap, I + cevadina, I + clorbicicleno, I + clordano, I + clordecona, I + clordimeform, I + clorhidrato de clordimeform, I + cloretóxifós, I + clorfenapir, I + clorfenvinfós, I + clorfluazurón, I + clormefós, I + cloroformo, I + cloropicrina, I + clorfoxima, I + clorprazofós, I + clorpirifós, I + clorpirifós-metilo, I + clortiofós, I + cromafenocida, I + cinerina I, I + cinerina II, I + cinerinas, I + cis-resmetrina, I + cismetrina, I + cloctrina, I + cloetocarb, I + closantel, I + clotianidina, I + acetoarsenito de cobre, I + arseniato de cobre, I + oleato de cobre, I + coumafós, I + coumitoato, I + crotamitón, I + crotoxifós, I + crufomato, I + criolita, I + CS 708, I + cianofenós, I + cianofós, I + ciantoato, I + cicletrina, I + cicloprotrina, I + diflutrina, I + cihalotrina, I + cipermetrina, I + cifenotrina, I + ciromazina, I + citioato, I + *d*-limoneno, I + *d*-tetrametrina, I + DAEP, I + dazomet, I + DDT, I + decarbofurano, I + deltametrina, I + demefión, I + demefión-O, I + demefión-S, I + demetón, I + demetón-metilo, I + demetón-O, I + demetón-O-metilo, I + demetón-S, I + demetón-S-metilo, I + demetón-

S-metilsulfona, I + diafentiurón, I + dialifós, I + diamidafós, I + diazinón, I + dicaptón, I + diclofentiól, I + diclorvós, I + diclifós, I + dicresilo, I + dicrotofós, I + diciclanilo, I + dieldrino, I + 5-metilpirazol-3-il fosfato de dietilo, I + diflubenzurón, I + dilor, I + dimeflutrina, I + dimefox, I + dimetán, I + dimetoato, I + dimetrina, I + dimetilvínfós, I + dimetilán, I + dinex, I + dinex-diclexina, I + dinoprop, I + dinosam, I + dinoseb, I + dinotefurano, I + diofenolán, I + dioxabenzofós, I + dioxacarb, I + dioxatiól, I + disulfotón, I + diticrofós, I + DNOC, I + doramectina, I + DSP, I + ecdiesterona, I + EI 1642, I + emamectina, I + benzoato de emamectina, I + EMPC, I + empentrina, I + endosulfán, I + endotiól, I + endrina, I + EPBP, I + EPN, I + epofenonano, I + eprinomectina, I + esfenvalerato, I + etafós, I + etiofencarb, I + etiól, I + etiprol, I + etoato-metilo, I + etoprofós, I + formiato de etilo, I + etil-DDD, I + dibromuro de etileno, I + dicloruro de etileno, I + óxido de etileno, I + etofenprox, I + etrimfós, I + EXD, I + fanfur, I + fenamifós, I + fenazaflor, I + fenclorfós, I + fenetacarb, I + fenflutrina, I + fenitrotiól, I + fenobucarb, I + fenoxacrim, I + fenoxicarb, I + fenpiritrina, I + fenpropatrina, I + fenpirad, I + fensulfotiól, I + fentiól, I + fentiól-etilo, I + fenvalerato, I + fipronilo, I + flonicamid, I + flubendiamida, I + flucufurón, I + flucicloxurón, I + flucitrinato, I + fluenetilo, I + flufenerim, I + flufenoxurón, I + flufenprox, I + flumetrina, I + fluvalinato, I + FMC 1137, I + fonofós, I + formetanato, I + clorhidrato de formetanato, I + formotiól, I + formparanato, I + fosmetilano, I + fospirato, I + fostiazato, I + fostietano, I + furatiocarb, I + furetrina, I + gamma-cihalotrina, I + gamma-HCH, I + guazatina, I + acetatos de guazatina, I + GY-81, I + halfenprox, I + halofenocida, I + HCH, I + HEOD, I + heptaclor, I + heptenofós, I + heterofós, I + hexaflumurón, I + HHDN, I + hidrametilnona, I + cianuro de hidrógeno, I + hidropreno, I + hiquincarb, I + imidacloprid, I + imiprotrina, I + indoxacarb, I + yodometano, I + IPSP, I + isazofós, I + isobenzán, I + isocarbofós, I + isodrina, I + isofenofós, I + isolano, I + isoprocab, I + *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo, I + isoprotiolano, I + isotioato, I + isoxatiól, I + ivermectina, I + jasmolina I, I + jasmolina II, I + jodfenfós, I + hormona juvenil I, I + hormona juvenil II, I + hormona juvenil III, I + keleván, I + kinopreno, I + lambda-cihalotrina, I + arseniato de plomo, I + lepimectina, I + leptofós, I + lindano, I + lirimfós, I + lufenurón, I + litidatiól, I + metilcaramato de *m*-cumenilo, I + fosfuro de magnesio, I + malatiól, I + malonobeno, I + mazidox, I + mecarbam, I + mecarfón, I + menazón, I + mefosfolano, I + cloruro mercurioso, I + mesulfenfós, I + metaflumizona, I + metam, I + metam-potasio, I + metam-sodio, I + metacrifós, I + metamidofós, I + fluoruro de metanosulfonilo, I + metidatiól, I + metiocarb, I + metocrotofós, I + metomilo, I + metopreno, I + metoquin-butilo, I + metotrina, I + metoxiclor, I + metoxifenoazida, I + bromuro de metilo, I + isotiocianato de metilo, I + metilcloroforno, I + cloruro de metileno, I + metoflutrina, I + metolcarb, I + metoxadiazona, I + mevinfós, I + mexacarbato, I + milbemectina, I + oxima de milbemicina, I + mipafox, I + mirex, I + monocrotofós, I + morfotiól, I + moxidectina, I + naftalofós, I + naled, I + naftaleno, I + NC-170, I + NC-184, I + nicotina, I + sulfato de nicotina, I + nifluridida, I + nitenpiram, I + nitiazina, I + nitrilacarb, I + complejo 1:1 de nitrilacarb y cloruro de cinc, I + NNI-0101, I + NNI-0250, I + nornicotina, I + novalurón, I + noviflumurón, I + etilfosfonotioato de *O*-5-dicloro-4-yodofenilo y *O*-etilo, I + fosforotioato de *O,O*-dietilo y *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-ilo, I + fosforotioato de *O,O*-dietilo y *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo, I + ditiopirofosfato de *O,O,O',O'*-tetrapropilo, I + ácido oleico, I + ometoato, I + oxamilo, I + oxidemetón-metilo, I + oxideprofós, I + oxidisulfotón, I + pp'-DDT, I + para-diclorobenceno, I + paratiól, I + paratiól-metilo, I + penflurón, I + pentaclorofenol, I + laurato de pentaclorofenilo, I + permetrina, I + aceites de petróleo, I + PH 60-38, I + fenkaptón, I + fenotrina, I + fentoato, I + forato + TX, I + fosalona, I + fosfolano, I + fosmet, I + fosniclor, I + fosfamidón, I + fosfina, I + foxim, I + foxim-metilo, I + pirimetafós, I + pirimicarb, I + pirimifós-etilo, I + pirimifós-metilo, I + isómeros de policlorodicyclopentadieno, I + policloroterpenos, I + arseniato de potasio, I + tiocianato de potasio, I + praletrina, I + precoceno I, I + precoceno II, I + precoceno III, I + primidofós, I + profenofós, I + proflutrina, I + promacilo, I + promecarb, I + propafós, I + propetamfós, I + propoxur, I + protidatiól, I + protiofós, I + protoato, I + protrifenbute, I + pimetozina, I + piraclorofós, I + pirazofós, I + piresmetrina, I + piretrina I, I + piretrina II, I + piretrinas, I + piridaben, I + piridalilo, I + piridafentiól, I + pirimidifen, I + pirimitato, I + piriproxifeno, I + cuassia, I + quinalfós, I + quinalfós-metilo, I + quinotiól, I + quintiofós, I + R-1492, I + rafoxanida, I + resmetrina, I + rotenona, I + RU 15525, I + RU 25475, I + riania, I + rianodina, I + sabadilla, I + escradano, I + sebufós, I + selamectina, I + SI-0009, I + SI-0205, I + SI-0404, I + SI-0405, I + silafluofeno, I + SN 72129, I + arsenito de sodio, I + cianuro de sodio, I + fluoruro de sodio, I + hexafluorosilicato de sodio, I + pentaclorofenóxido de sodio, I + selenato de sodio, I + tiocianato de sodio, I + sofamida, I + espinosad, I + espiromesifeno, I + espirotetramat, I + sulcofurón, I + sulcofurón-sodio, I + sulfuramida, I + sulfotep, I + fluoruro de sulfurilo, I + sulprofós, I + aceites de alquitrán, I + tau-fluvalinato, I + tazimcarb, I + TDE, I + tebufenozida, I + tebufenpirad, I + tebupirimfós, I + teflubenzurón, I + teflutrina, I + temefós, I + TEPP, I + teraletrina, I + terbam, I + terbufós, I + tetracloroetano, I + tetraclorvínfós, I + tetrametrina, I + theta-cipermetrina, I + tiacloprid, I + tiafenox, I + tiametoxam, I + ticrofós, I + tiocarboxima, I + tiociclam, I + hidrogenooxalato de tiociclam, I + tiodicarb, I + tiofanox, I + tiometón, I + tionazin, I + tiosultap, I + tiosultap-sodio, I + turingiensina, I + tolfenpirad, I + tralometrina, I + transflutrina, I + transpermetrina, I + triamifós, I + triazamato, I + triazofós, I + triazurón, I + triclorfón, I + triclorometafós-3, I + tricloronat, I + trifenofós, I + triflumurón, I + trimetacarb, I + tripreno, I + vamidotiól, I + vaniliprol, I + veratrídina, I + veratrina, I + XMC, I + xililcarb, I + YI-5302, I + zeta-cipermetrina, I + zetametrina, I + fosfuro de cinc, I + zolaprofós y ZXI 8901, I + ciantraniliprol, I + clorantraniliprol, I + cienopirafeno, I + ciflumetofeno, I + pirifluquinazona, I + espinetoram, I + espirotetramat, I + sulfoaxflor, I + flufiprol, I + meperflutrina, I + tetrametilflutrina, I + triflumezopirim.

Las composiciones que comprenden un moluscicida incluyen I + óxido de bis(tributilestaño), I + bromoacetamida, I + arseniato de calcio, I + cloetocarb, I + acetoarsenito de cobre, I + sulfato de cobre, I + fentina, I + fosfato férrico, I + metaldehído, I + metiocarb, I + niclosamida, I + niclosamida-olamina, I + pentaclorofenol, I + pentaclorofenóxido de sodio, I + tazimcarb, I + tiodicarb, I + óxido de tributilestaño, I + trifenmorf, I + trimetacarb, I + acetato de trifenilestaño e hidróxido trifenilestaño, I + piriprol.

Las composiciones que comprenden un nematocida incluyen I + AKD-3088, I + 1,2-dibromo-3-cloropropano, I + 1,2-dicloropropano, I + 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno, I + 1,3-dicloropropeno, I + 3,4-diclorotetrahidrotiofeno 1,1-dióxido, I + 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina, I + ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético, I + 6-isopentenilaminopurina, I + abamectina, I + acetoprol, I + alanicarb, I + aldicarb, I + aldoxicarb, I + AZ 60541, I +

benclotiaz, I + benomilo, I + butilpiridabeno, I + cadusafós, I + carbofurano, I + disulfuro de carbono, I + carbosulfán, I + cloropicrina, I + clorpirifós, I + cloetocarb, I + citocininas, I + dazomet, I + DBCP, I + DCIP, I + diamidafós, I + diclofentión, I + diclifós, I + dimetoato, I + doramectina, I + emamectina, I + benzoato de emamectina, I + eprinomectina, I + etoprofós, I + dibromuro de etileno, I + fenamifós, I + fenpirad, I + fensulfotiión, I + fostiazato, I + fostietano, I + 5 furfural, I + GY-81, I + heterofós, I + yodometano, I + isamidofós, I + isazofós, I + ivermectina, I + cinetina, I + mecarfón, I + metam, I + metam-potasio, I + metam-sodio, I + bromuro de metilo, I + isotiocianato de metilo, I + oxima de milbemicina, I + moxidectina, I + composición de *Myrothecium verrucaria*, I + NC-184, I + oxamilo, I + forato, I + fosfamidón, I + fosfocarb, I + sebufós, I + selamectina, I + espinosad, I + terbam, I + terbufós, I + tetraclorotiofeno, I + tiafenox, I + tionazin, I + triazofós, I + triazurón, I + xilenoles, I + YI-5302 y zeatina, I + fluensulfona.

Las composiciones que comprenden un agente sinérgico incluyen I + piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo, I + 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona, I + farnesol con nerolidol, I + MB-599, I + MGK 264, I + butóxido de piperonilo, I + piprotal, I + isómero de propilo, I + S421, I + sesamex, I + sesasmolina e I + sulfóxido.

Las composiciones que comprenden un repelente de animales incluyen I + antraquinona, I + cloralosa, I + naftenato de cobre, I + oxiclورو de cobre, I + diazinón, I + diciclopentadiena, I + guazatina, I + acetatos de guazatina, I + metiocarb, I + piridin-4-amina, I + tiram, I + trimetacarb, I + naftenato de zinc e I + ziram.

Además, las composiciones incluyen I + Broflutrinato, I + Cicloxaprid, I + Diflovidazina, I + Flometoquina, I + Fluhexafón, I + Guadipir, I + virus de la Granulosis de *Plutella xylostella*, I + virus de la Granulosis de *Cydia pomonella*, I + Harpina, I + Imiciafós, I + Nucleopolihedrovirus de *Heliothis virescens*, I + Nucleopolihedrovirus *Heliothis punctigera*, I + Nucleopolihedrovirus *Helicoverpa armigera*, I + Nucleopolihedrovirus *Helicoverpa zea*, I + Nucleopolihedrovirus *Spodoptera frugiperda*, I + Nucleopolihedrovirus *Plutella xylostella*, I + *Pasteuria nishizawae*, I + p-cimeno, I + Piflubumida, I + Pirafluprol, I + piretrum, I + QRD 420, I + QRD 452, I + QRD 460, I + Mezclas de terpenoides, I + Terpenoides, I + Tetraniliprol e I +  $\alpha$ -terpineno.

La composición también incluye mezclas del polimorfo y una sustancia activa denominada mediante un código, tal como I + código AE 1887196 (BSC-BX60309), I + código NNI-0745 GR, I + código IKI-3106, I + código JT-L001, I + código ZNQ-08056, I + código IPPA152201, I + código HNPC-A9908 (CAS: [660411-21-2]), I + código HNPC-A2005 (CAS: [860028-12-2]), I + código JS118, I + código ZJ0967, I + código ZJ2242, I + código JS7119 (CAS: [929545-74-4]), I + código SN-1172, I + código HNPC-A9835, I + código HNPC-A9955, I + código HNPC-A3061, I + código Chuanhua 89-1, I + código IPP-10, I + código ZJ3265, I + código JS9117, I + código SYP-9080, I + código ZJ3757, I + código ZJ4042, I + código ZJ4014, I + código ITM-121, I + código DPX-RAB55 (DKI-2301), I + código Me5382, I + código NC-515, I + código NA-89, I + código MIE-1209, I + código MCI-8007, I + código BCS-CL73507, I + código S-1871, I + código DPX-RDS63 e I + código AKD-1193.

A pesar de que las composiciones que comprenden el polimorfo de la invención y otro insecticida, etc., se han descrito de forma explícita anteriormente, el experto apreciará que la invención se extiende a combinaciones tricomponente y otras combinaciones múltiples que comprendan las mezclas bicomponente anteriores.

Para no dar lugar a dudas, incluso aunque no se indique anteriormente de manera explícita, los componentes de la mezcla también pueden estar en la forma de cualquier éster o sal agroquímicamente aceptable, tal como se menciona, p. ej., en *The Pesticide Manual*, Decimoquinta Edición, British Crop Protection Council, 2009.

La relación ponderal del polimorfo de la invención y otro insecticida está generalmente entre 1000:1 y 1:100, más preferentemente entre 500:1 y 1:100, por ejemplo, entre 250:1 y 1:66, entre 125:1 y 1:33, entre 100:1 y 1:25, entre 66:1 y 1:10, entre 33:1 y 1:5 y entre 8:1 y 1:3.

El compuesto de fórmula (I) en cualquier forma, incluyendo la forma cristalina divulgada en el presente documento, o una composición insecticida que comprende un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo en forma insecticida como se divulga en el presente documento, se pueden usar como un insecticida sobre las plantas de soja, en particular para el control de insectos del orden *Homoptera* (en particular, moscas blancas, áfidos, psílicos y escamas blindadas y blandas), *Thysanoptera* (trips) y *Acarina* (ácaros).

En particular, esto incluye las plantas de soja transgénicas que expresan toxinas, por ejemplo, proteínas insecticidas tales como delta-endotoxinas, por ejemplo, Cry1Ac (proteína Cry1Ac de Bt). Por consiguiente, esto puede incluir plantas de soja transgénicas que comprenden el evento MON87701 (remítase a la Patente de EE. UU. N.º 8,049,071 y las solicitudes y patentes relacionadas, así como también el documento WO 2014/170327 A1 (por ejemplo, remítase a la referencia del párrafo [008] referente a la soja Intacta RR2 PRO™) evento MON87751 (Publicación de la Solicitud de Patente de EE. UU. N.º 2014/0373191) o evento DAS-81419 (Patente de EE. UU. N.º 8,632,978 y solicitudes y patentes relacionadas).

Otras plantas de soja transgénicas pueden comprender el evento SYHT0H2, tolerancia a HPPD (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º 2014/0201860 y solicitudes y patentes relacionadas), evento MON89788, tolerancia a glifosato (Patente de EE. UU. N.º 7,632,985 y solicitudes y patentes relacionadas), evento MON87708, tolerancia a dicamba (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º US 2011/0067134 y solicitudes y patentes

relacionadas), evento DP-356043-5, tolerancia a glifosato y ALS (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º US 2010/0184079 y solicitudes y patentes relacionadas), evento A2704-12, tolerancia a glufosinato (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º US 2008/0320616 y solicitudes y patentes relacionadas), evento DP-305423-1, tolerancia a ALS (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º US 2008/0312082 y patentes y solicitudes relacionadas), evento A5547-127, tolerancia a glufosinato (Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º US 2008/0196127 y solicitudes y patentes relacionadas), evento DAS-40278-9, tolerancia al ácido 2,4-diclorofenoxiacético y ariloxifenoxipropionato (remítase a los documentos WO 2011/022469, WO 2011/022470, WO 2011/022471, y solicitudes y patentes relacionadas), evento 127, tolerancia a ALS (documento WO 2010/080829 y solicitudes y patentes relacionadas), evento GTS 40-3-2, tolerancia a glifosato, evento DAS-68416-4, tolerancia al ácido 2,4-diclorofenoxiacético y glufosinato, evento FG72, tolerancia a glifosato e isoxaflutol, evento BPS-CV127-9, tolerancia a ALS y GU262, tolerancia a glufosinato o evento SYHT04R, tolerancia a HPPD.

Dichos diferentes principios activos en forma insecticida incluyen, aunque no de forma limitativa, pimetrozina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, abamectina, benzoato de emamectina, espinetoram, clorantraniliprol, ciantraniliprol, tiametoxam, sulfoxaflor, cienopirafeno, acetamiprid, flonicamid y pirimicarb.

En determinadas circunstancias, las composiciones que comprenden un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo en forma de insecticida, como se divulga en el presente documento cuando se usa en el control o la prevención de la infección por insectos en plantas de soja (en particular, cualquiera de las plantas de soja transgénicas que se han descrito anteriormente), pueden presentar interacciones sinérgicas.

El compuesto de fórmula (I) en cualquier forma, incluyendo la forma cristalina divulgada en el presente documento, o una composición insecticida que comprende un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo en forma insecticida como se divulga en el presente documento, se pueden usar como un insecticida sobre plantas de algodón, en particular para el control de insectos del orden *Homoptera* (en particular, moscas blancas, áfidos, psílidos y escamas blindadas y blandas), *Thysanoptera* (trips) y *Acarina* (ácaros).

En particular, los eventos de algodón transgénicos que expresan rasgos útiles que se pueden usar en combinación con un compuesto de fórmula (I), o con un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo incluyen BXN10211, BXN10215, BXN10222, BXN10224, COT102, COT67B, GHB614, GHB119, LLCotton25, MON531, MON757, MON15985, MON1445, MON88913, MON1076, MON1698, MON88701, T304-40, 281-24-236, 3006-210-23, 31707, 31803, 31808, 42317, y similares. Dichas combinaciones de un compuesto de fórmula (I), o con un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo, con eventos de algodón que expresan uno o más rasgos útiles pueden proporcionar una protección del campo más duradera, proporcionar una estrategia de gestión de la resistencia para el control de la plaga diana, y reducir los aportes del granjero con un ahorro de tiempo y valor monetario.

Dichos diferentes principios activos en forma insecticida incluyen, aunque no de forma limitativa, pimetrozina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, abamectina, benzoato de emamectina, espinetoram, clorantraniliprol, ciantraniliprol, tiametoxam, sulfoxaflor, cienopirafeno, acetamiprid, flonicamid y pirimicarb.

En determinadas circunstancias, las composiciones que comprenden un compuesto de fórmula (I), o con un compuesto de fórmula (I) y otro principio activo, como se divulga en el presente documento cuando se usa en el control o la prevención de la infección por insectos en plantas de algodón (en particular, cualquiera de las plantas de algodón transgénicas que se han descrito anteriormente), pueden presentar interacciones sinérgicas.

A continuación, la presente invención se describirá mediante los siguientes ejemplos y figuras no limitantes, donde:

La FIG. 1 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo previsto del polimorfo de la invención.

La FIG. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de polvo medido del polimorfo del polimorfo de la invención.

La FIG. 3 muestra una traza CDB del polimorfo de la invención.

La FIG. 4 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvo previsto del polimorfo correspondiente a la Forma A de Referencia.

La FIG. 5 muestra el patrón de difracción de rayos X de polvo medido del polimorfo de la Forma A de Referencia.

La FIG. 6 muestra una curva de CDB del polimorfo designado Forma A de referencia.

## Ejemplos

### 1. Preparación de Polimorfos

El compuesto de fórmula I se preparó de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 2010/066780. Este método conduce a la producción con forma de aguja fina del polimorfo de Forma A de Referencia.

El polimorfo de la invención se preparó añadiendo un exceso de metilciclohexano al polimorfo Forma A de referencia y calentando la muestra de 85 a 90°C hasta que no quedaron sólidos cristalinos. A continuación, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó sin perturbar hasta que se produjo el crecimiento del cristal. Se observaron cristales sólidos al cabo de 3 a 6 meses – el análisis mediante difracción de rayos X del monocristal confirmó la presencia del polimorfo de la invención.

## 2. Análisis de los polimorfos

Después de su preparación mediante los métodos detallados anteriormente, las muestras se sometieron a análisis mediante difracción de rayos X en polvo y/o difracción de rayos X de monocristal y/o calorimetría diferencial de barrido (CDB).

El análisis por difracción de rayos X en polvo del material sólido se llevó a cabo utilizando el difractómetro de polvo D8 de Bruker a temperatura ambiente y con humedades relativas superiores a un 40%. Las muestras se montaron en soportes para muestras Perspex y las muestras se aplanaron. Se hizo girar el soporte para muestras y se registraron los rayos X desde 4° hasta 34° 2-theta, con un tiempo de barrido desde 25 hasta 30 minutos, dependiendo de la intensidad del patrón. En las Figuras 2 y 5 se muestran los patrones de difracción de rayos X en polvo medidos para el polimorfo de la invención y la Formas A de referencia, respectivamente.

Los datos de intensidad del monocristal se registraron en un difractómetro Oxford Xcalibar PX Ultra utilizando radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con un monocromador de grafito. El cristal se montó en aceite Paratone N a 100 K para registrar los datos. Los datos se resolvieron utilizando el paquete de software CRYSTALS. Estos datos se usaron para producir un patrón de difracción de rayos X de polvos previsto para el polimorfo de la invención (Figura 1) y la Forma A de referencia (Figura 4).

La CDB se llevó a cabo utilizando un CDB1 de Mettler Toledo. Se utilizó una cantidad de muestra de aproximadamente 5 mg y esta se calentó desde 25 °C hasta 160 °C con una velocidad de 10 °C/minuto. La tapa del crisol de CDB se perforó para permitir el escape de cualquier gas formado durante el calentamiento de la muestra.

El análisis de CDB confirmó la presencia del polimorfo de la invención con un punto de fusión de 120 °C y una Forma A de referencia con un punto de fusión de 133 °C. En la Figura 3 se muestra una traza de CDB del polimorfo de la invención, con una CDB de la Forma A de Referencia en la Figura 6.

## 3. Estabilidad de los polimorfos

Se agitaron cantidades iguales del polimorfo de la invención y del polimorfo de la Forma A de Referencia en metilciclohexano al 33 % en xileno durante 4 días a un intervalo de temperaturas: 6 °C, 35 °C, 40 °C y 52 °C. Después de 4 días, se aislaron los cristales y se secaron y se determinó su forma polimórfica mediante pXRD de alto rendimiento.

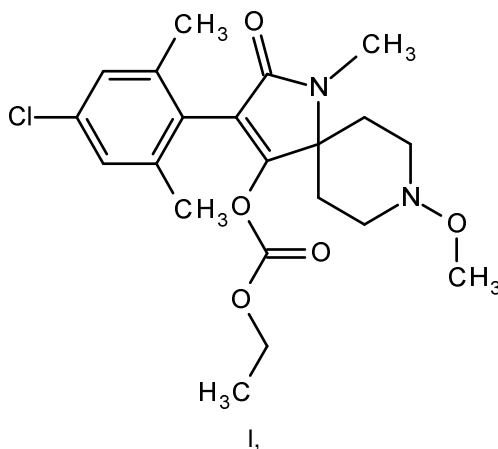
Los patrones de XRD en polvo de los cristales aislados a partir de experimentos realizados a todas las temperaturas mostraron que las reflexiones características de la Forma A de Referencia estuvieron ausentes.

Puede observarse, por tanto, que el polimorfo de la invención es la forma estable en el intervalo de temperatura estudiado. Como tal, las formulaciones del polimorfo de la invención preparadas y almacenadas hasta 52 °C no es probable que muestren un crecimiento indeseado del cristal.

Aunque la invención se haya descrito haciendo referencia a realizaciones preferidas y ejemplos de estas, el alcance de la presente invención no se limita únicamente a aquellas realizaciones descritas. Como será evidente para los expertos en la técnica, se pueden realizar modificaciones y adaptaciones de la invención descrita anteriormente sin alejarse del alcance de la invención, la cual queda definida y circunscrita por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un polimorfo cristalino del compuesto de fórmula I



que tiene un patrón de difracción de rayos X de polvo que comprende un valor de ángulo  $2\theta$  a  $9.4 \pm 0.2$ , un valor de ángulo  $2\theta$  a  $10.3 \pm 0.2$  y al menos tres valores del ángulo  $2\theta$  seleccionados del grupo constituido por  $8.1 \pm 0.2$ ,  $11.6 \pm 0.2$ ,  $12.0 \pm 0.2$ ,  $13.9 \pm 0.2$ ,  $14.8 \pm 0.2$ ,  $16.0 \pm 0.2$ ,  $18.2 \pm 0.2$ ,  $18.8 \pm 0.2$ ,  $20.4 \pm 0.2$ ,  $20.6 \pm 0.2$ ,  $21.2 \pm 0.2$ ,  $21.7 \pm 0.2$ ,  $21.9 \pm 0.2$ ,  $22.1 \pm 0.2$ ,  $22.4 \pm 0.2$  y  $23.4 \pm 0.2$ .

2. El polimorfo cristalino de la reivindicación 1, que presenta los siguientes parámetros de red:  $a=8.85 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b=11.43 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c=11.96 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.26^\circ \pm 0.01^\circ$ ,  $\beta = 77.82^\circ \pm 0.01^\circ$ ,  $\gamma = 72.60^\circ \pm 0.01^\circ$  y volumen =  $1043 \text{ \AA}^3 \pm 1 \text{ \AA}^3$ .
3. El polimorfo cristalino de la reivindicación 1 o 2, el cual presenta un punto de fusión comprendido entre  $120 \pm 2^\circ\text{C}$ .
4. Una composición agrícola que comprende un polimorfo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y al menos un portador o diluyente aceptable en agricultura.
5. La composición de la reivindicación 4, que comprende al menos un insecticida o nematocida adicional.
6. Un método para prevenir o controlar la infección por parte de insectos en plantas o material de propagación vegetal que comprende tratar la planta o el material de propagación vegetal con una cantidad eficaz como insecticida de una composición agrícola tal como se reivindica en la reivindicación 4 o la reivindicación 5.

FIG. 1

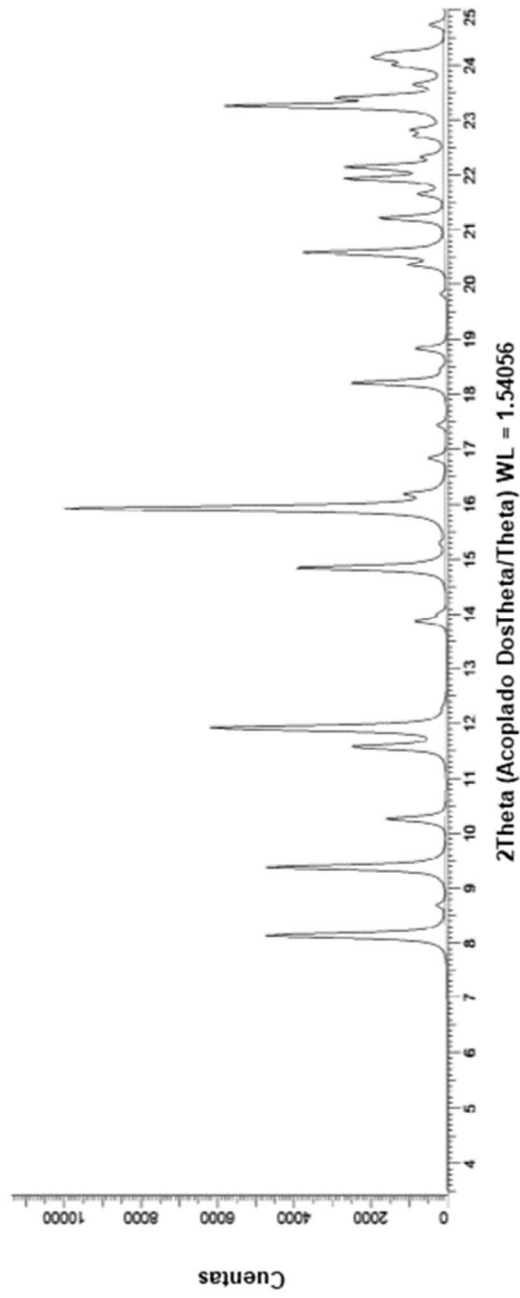


FIG. 2

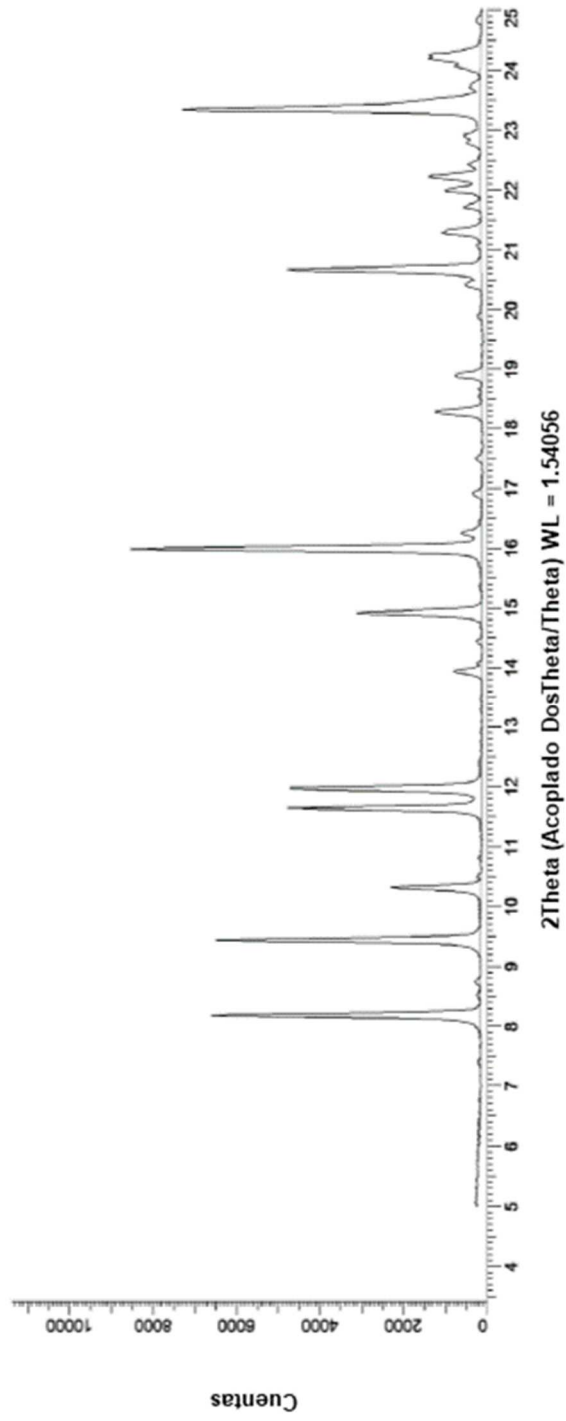


FIG. 3

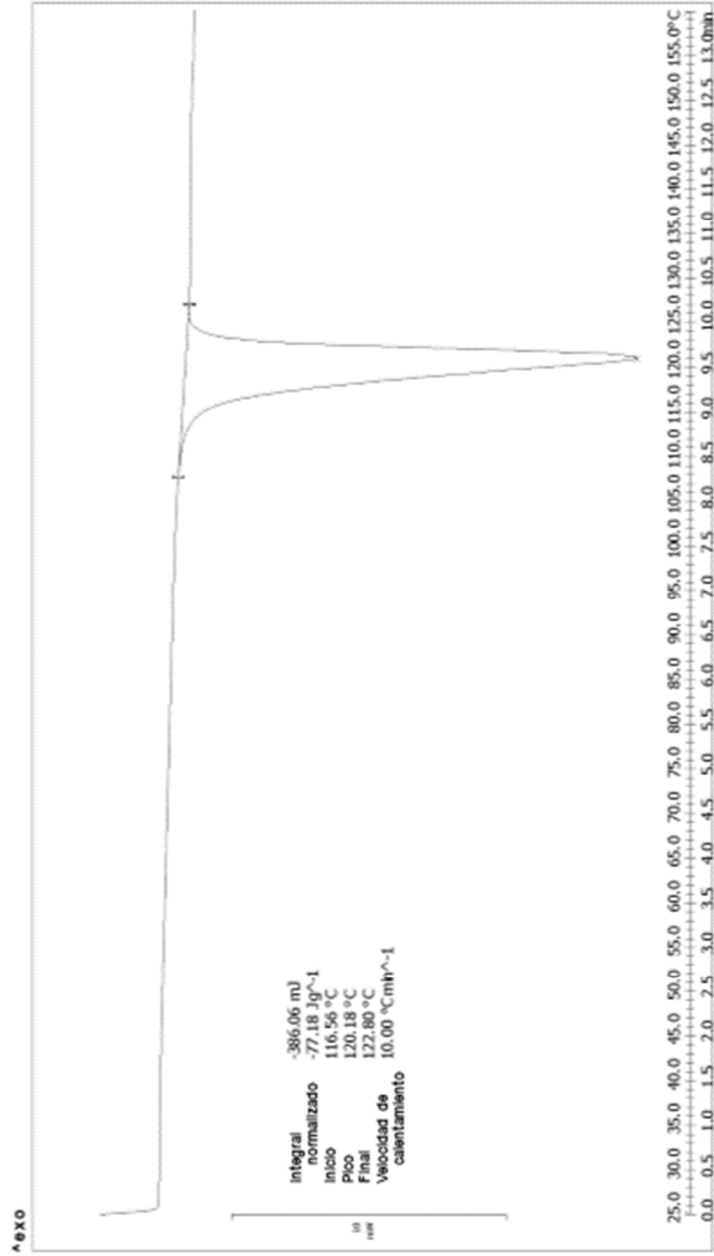


FIG. 4

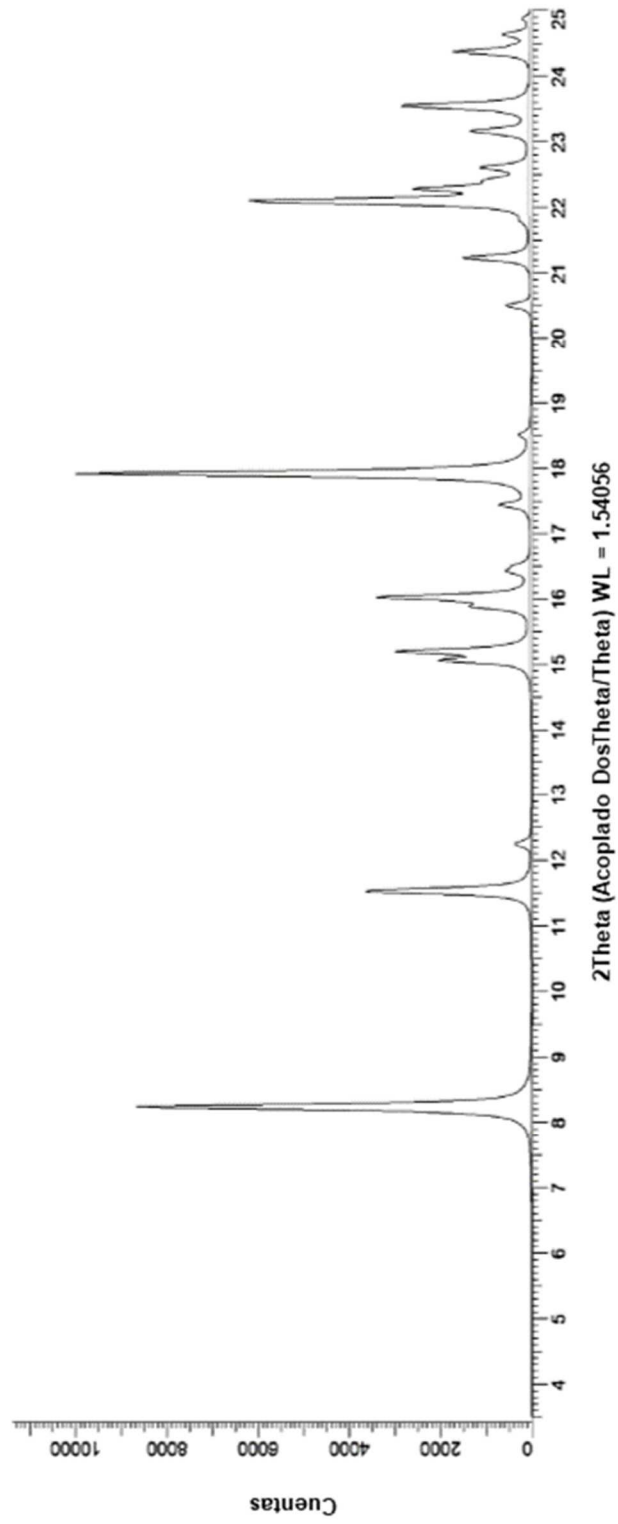


FIG. 5

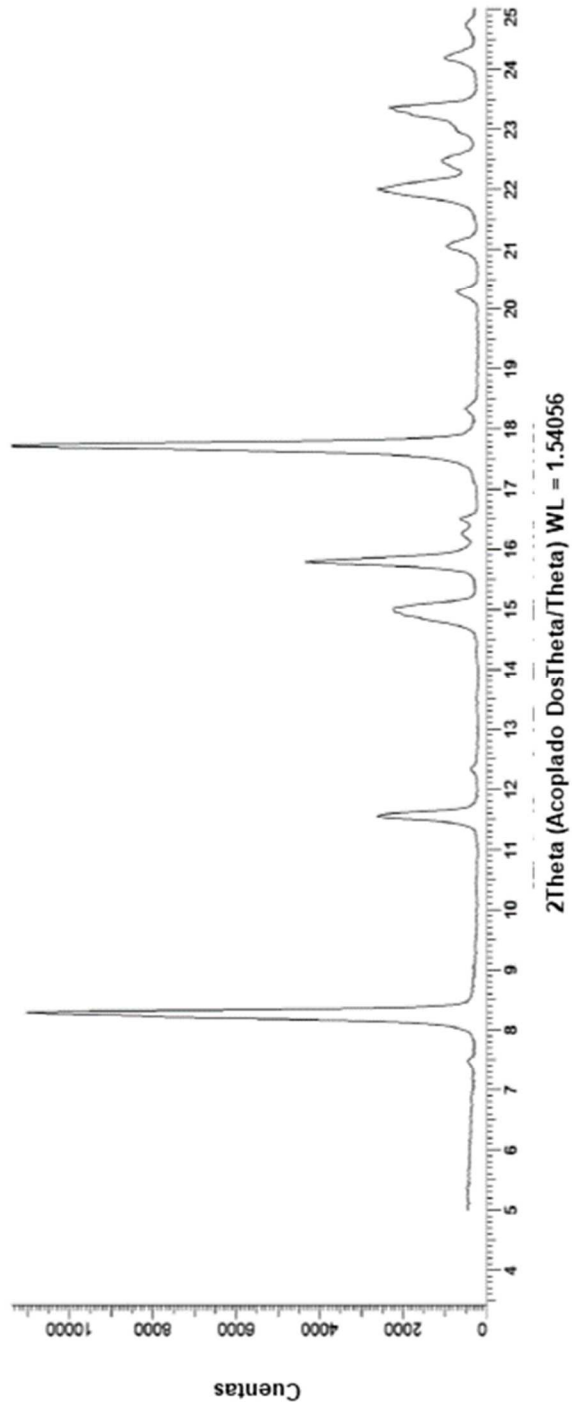


FIG. 6

