

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044988**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.19(51) Int. Cl. *C07D 403/12* (2006.01)(21) Номер заявки
202191859(22) Дата подачи заявки
2020.01.10**(54) КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ 1-(1,2-ДИМЕТИЛПРОПИЛ)-N-ЭТИЛ-5-МЕТИЛ-N-ПИРИДАЗИН-4-ИЛ-ПИРАЗОЛ-4-КАРБОКСАМИДА**(31) **19151447.0**

(DE), Клаубер Эрик Джордж, Сюй Вэнь (US), Гётц Роланд, Фогт Флориан, Гоккель Биргит, Зёргель Зебастиан (DE)

(32) **2019.01.11**(33) **EP**(43) **2021.11.17**(86) **PCT/EP2020/050493**(87) **WO 2020/144308 2020.07.16**

(74) Представитель:

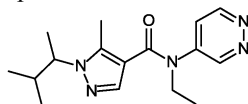
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**(72) Изобретатель:
Гебхардт Йоахим, Фиртельхаус Мартин, Кьодо Тициана, Рак Михаэль(56) **WO-A1-2012143317**

(57) Изобретение относится к новой кристаллической форме 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, недавно присвоено общее название димпропиридаз. Изобретение также относится к применению кристаллической формы В для борьбы с беспозвоночными вредителями и к составам для защиты растений, которые содержат кристаллическую форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Кристаллическая форма В в соответствии с изобретением может быть идентифицирована с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии на основе ее диаграммы порошковой рентгеновской дифракции, в дальнейшем также называемой порошковой рентгеновской дифракционной картиной или ПРД картиной, полиморфной формы В, записанной с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$ (1.54178 Å) при 25°C отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ : $20.69\pm 0.10^\circ$, $24.15\pm 0.10^\circ$ и $30.52\pm 0.10^\circ$. В дополнение к этим трем отражениям полиморф В изобретения может отображать в такой ПРД картине одно или несколько, в частности, по меньшей мере 2, часто по меньшей мере 4, в частности, по меньшей мере 6 или по меньшей мере 8 отражений и в особенности все из отражений, указанных ниже как значения 2θ : $7.99\pm 0.10^\circ$, $10.07\pm 0.10^\circ$, $12.38\pm 0.10^\circ$, $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.97\pm 0.10^\circ$, $16.50\pm 0.10^\circ$, $18.03\pm 0.10^\circ$, $19.29\pm 0.10^\circ$, $20.22\pm 0.10^\circ$, $20.96\pm 0.10^\circ$, $23.40\pm 0.10^\circ$, $23.70\pm 0.10^\circ$, $26.09\pm 0.10^\circ$, $27.26\pm 0.10^\circ$ и $32.91\pm 0.10^\circ$.

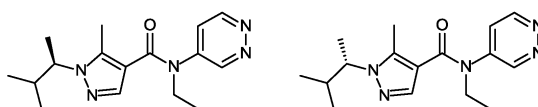
044988 B1**044988 B1**

Настоящее изобретение относится к новой кристаллической форме 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида недавно присвоено общее название димпропиридаз. Изобретение также относится к применению кристаллической формы В для борьбы с беспозвоночными вредителями и к составам для защиты растений, которые содержат кристаллическую форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида.

1-(1,2-Диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид представляет собой пестицидно активное вещество формулы I, который имеет центр хиральности и, таким образом, может присутствовать в виде рацемической формы, изображенной в формуле (I), а также в форме его энантиомеров формул I-R и I-S или в виде их нерацемических смесей (см. ip.com IPCOM000256756D).



(I)



(I-R)

(I-S)

1-(1,2-Диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, его активность против членистоногих вредителей и общие процедуры его получения известны из WO 2012/143317. Применение этих общих процедур к получению 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида дает это соединение в виде стеклообразного расплава, который содержит кристаллическую форму А, описанную ниже.

Для производства активных веществ в промышленном масштабе, а также и для составления активных веществ, во многих случаях решающее значение имеют знания о возможном существовании кристаллических модификаций, также описываемых как кристаллические формы или полиморфы, или сольватов (псевдополиморфов) соответствующего активного вещества, а также знание конкретных свойств таких модификаций и сольватов и способов их получения. Ряд активных веществ может существовать в различных кристаллических, а также в аморфных модификациях. В этих случаях используют термин "полиморфизм". Полиморф представляет собой твердую кристаллическую фазу соединения, которая характеризуется специфической однородной упаковкой и расположением молекул в твердом веществе.

Различные модификации одного и того же активного вещества могут иногда иметь разные свойства, например, различия в следующих свойствах: растворимость, давление пара, скорость растворения, устойчивость к фазовому переходу в другую модификацию, стабильность во время измельчения, стабильность суспензии, оптические и механические свойства, гигроскопичность, форма и размер кристаллов, фильтруемость, плотность, температура плавления, устойчивость к разложению, цвет и иногда даже химическая реакционная способность или биологическая активность.

Собственные попытки заявителя выделить 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в кристаллическое твердое вещество путем кристаллизации сначала привели к получению кристаллического материала, с которым было трудно обращаться, и чья устойчивость к неконтролируемому фазовому переходу была неудовлетворительной. Эта модификация также описана ниже как форма А. Данная нестабильность суспензий кристаллической формы А к неконтролируемому фазовому переходу может отрицательно повлиять на получение составов 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Указанная нестабильность кристаллической формы А к неконтролируемому фазовому переходу может также ухудшить стабильность пестицидных составов формы А или ее способность образовывать практически гомогенные водные растворы. Это связано с тем, что во время производства, хранения или разбавления может произойти неконтролируемый рост частиц в результате фазового перехода.

На текущий момент неожиданно была обнаружена ранее неизвестная стабильная кристаллическая форма 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Эта новая кристаллическая форма может быть получена с высокой чистотой подходящими способами. Данная кристаллическая форма также описана ниже как кристаллическая форма В или полиморф В соответственно. По меньшей мере при комнатной температуре эта кристаллическая форма В термодинамически более стабильна, чем кристаллическая форма А. В частности, кристаллическая форма В не проявляет недостатков кристаллической формы А.

Соответственно первый объект настоящего изобретения относится к кристаллической форме В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид как описано в настоящем изобретении.

Другой объект настоящего изобретения представляет собой твердый 1-(1,2-диметилпропил)-N-

этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, который состоит по меньшей мере на 90 мас.% в частности, по меньшей мере 95% кристаллической формы В по отношению к 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамиду, содержащемуся в твердом веществе.

Настоящее изобретение также относится к составу для защиты растений, содержащему кристаллическую форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении и один или несколько носителей, обычных для приготовления составов для защиты растений.

Настоящее изобретение в особенности относится к составу для защиты растений, содержащему 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и один или несколько носителей, обычных для приготовления составов для защиты растений, при этом 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, содержащийся в составе, по существу имеет кристаллическую форму В, то есть 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, содержащийся в составе состоит по меньшей мере на 90 мас.%, в частности, по меньшей мере на 95 мас.% из кристаллической формы В, как определено в настоящем изобретении.

Изобретение также относится к следующим объектам:

применение кристаллической формы В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении или состава для защиты растений, как определено в настоящем изобретении для борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей;

применение кристаллической формы В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении или состава для защиты растений как определено в настоящем изобретении для защиты сельскохозяйственных культур, растений или материала для размножения растений от нападения или заражения беспозвоночными вредителями;

способ борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей, включающий в себя введение в контакт указанного вредителя или его пищевых ресурсов, или его среды обитания или места размножения с кристаллической формой В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении; и

способ защиты сельскохозяйственных культур, растений или материала для размножения растений от нападения или заражения беспозвоночными вредителями, включающий в себя введение в контакт указанных сельскохозяйственных культур, растущих растений или материала для размножения растений или почвы или воды, в которых растет растение, с кристаллической формой В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении.

Как следствие её термодинамической стабильности, кристаллическая форма В в соответствии с настоящим изобретением проще в обращении, чем ранее известная кристаллическая форма А 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Во время производства кристаллическую форму В получают в виде дискретных кристаллов или кристаллитов, которые не страдают от неконтролируемого фазового перехода и, как следствие, увеличения размера частиц. В частности, составы кристаллической формы В и особенно составы чистой кристаллической формы В проявляют повышенную стабильность в отношении превращения в другую твердую форму и, следовательно, повышенную стабильность против увеличения размера частиц и возникающей нестабильности состава или раствора. В частности, стабильность состава, который содержит 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, по существу, в виде кристаллической формы В заметно выше, чем стабильность состава, который содержит кристаллическую форму А 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид.

Здесь и во всем описании термины "форма В", "модификация В", "полиморф В" и "кристаллическая форма В" используют как синонимы и относятся к кристаллической форме В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении. Равным образом, термины "форма А", "модификация А", "полиморф А" и "кристаллическая форма А" используют как синонимы и относятся к кристаллической форме А 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, как определено в настоящем изобретении.

Термины "чистая форма В", "чистый полиморф В" и "чистая кристаллическая форма В" следует понимать как означающие, что доля полиморфа В в твердой форме 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид составляет по меньшей мере 90 мас.% и в частности, по меньшей мере 95 мас.%, в пересчете на общее количество 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, присутствующего в твердом веществе. Другими словами, "чистая форма В" означает, что твердая форма 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид не содержит более 10 мас.% и в особенности не более 5 мас.% любой твердой формы, отличной от полиморфа В, в пересчете на общее количество 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, присутствующего в твердом веществе.

Полиморф В в соответствии с настоящим изобретением может быть идентифицирован с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии на основе его диаграммы порошковой рентгеновской дифракции, в дальнейшем также называемой порошковой рентгеновской дифракционной картиной или ПРД картиной, полиморфной формы В, записанной с использованием излучения Cu-K α (1.54178 Å) при

25°C отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ : $20.69\pm 0.10^\circ$, $24.15\pm 0.10^\circ$ и $30.52\pm 0.10^\circ$. В дополнение к этим 3 отражениям полиморф В в соответствии с настоящим изобретением может отображать в такой ПРД картине одно или несколько, в частности, по меньшей мере 2, часто по меньшей мере 4, в частности, по меньшей мере 6 или по меньшей мере 8 отражений и в особенности все из отражений, указанных ниже как значения 2θ : $7.99\pm 0.10^\circ$, $10.07\pm 0.10^\circ$, $12.38\pm 0.10^\circ$, $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.97\pm 0.10^\circ$, $16.50\pm 0.10^\circ$, $18.03\pm 0.10^\circ$, $19.29\pm 0.10^\circ$, $20.22\pm 0.10^\circ$, $20.96\pm 0.10^\circ$, $23.40\pm 0.10^\circ$, $23.70\pm 0.10^\circ$, $26.09\pm 0.10^\circ$, $27.26\pm 0.10^\circ$ и $32.91\pm 0.10^\circ$.

Из числа этих отражений предпочтительно по меньшей мере 1, в частности, по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 4, в особенности по меньшей мере 6 или все из следующих отражений, указанных как значения 2θ , можно наблюдать в такой ПРД картине: $10.07\pm 0.10^\circ$, $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.97\pm 0.10^\circ$, $16.50\pm 0.10^\circ$, $19.29\pm 0.10^\circ$, $20.22\pm 0.10^\circ$, $20.96\pm 0.10^\circ$ и $26.09\pm 0.10^\circ$. В дополнение к этим отражениям предпочтительно по меньшей мере 1, в частности, по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 4, в особенности по меньшей мере 6 или все из следующих отражений, указанных как значения 2θ , можно наблюдать в такой ПРД картине: $7.99\pm 0.10^\circ$, $12.38\pm 0.10^\circ$, $18.03\pm 0.10^\circ$, $23.40\pm 0.10^\circ$, $23.70\pm 0.10^\circ$, $27.26\pm 0.10^\circ$ и $32.91\pm 0.10^\circ$.

Часто ПРД картина полиморфной формы В, записанной с использованием излучения Cu-K α (1.54178 Å) при 25°C, отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ : $20.69\pm 0.10^\circ$, $24.15\pm 0.10^\circ$ и $30.52\pm 0.10^\circ$ и дополнительно следующие отражения, указанные как значения 2θ : $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.97\pm 0.10^\circ$ и $16.50\pm 0.10^\circ$.

В качестве альтернативы ПРД картина полиморфной формы В, записанной с использованием излучения Cu-K α (1.54178 Å) при 25°C отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ : $20.69\pm 0.10^\circ$, $24.15\pm 0.10^\circ$ и $30.52\pm 0.10^\circ$ и дополнительно следующие отражения, указанные как значения 2θ : $23.40\pm 0.10^\circ$ и $23.70\pm 0.10^\circ$.

В частности, ПРД картина полиморфной формы В, записанной с использованием излучения Cu-K α (1.54178 Å) при 25°C отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ : $20.69\pm 0.10^\circ$, $24.15\pm 0.10^\circ$ и $30.52\pm 0.10^\circ$ и дополнительно следующие отражения, указанные как значения 2θ : $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.97\pm 0.10^\circ$, $16.50\pm 0.10^\circ$, $23.40\pm 0.10^\circ$ и $23.70\pm 0.10^\circ$.

Рентгеновские исследования при 100 К на монокристалле полиморфа В демонстрируют, что основная кристаллическая структура является моноклинной. Элементарная ячейка имеет пространственную группу P2₁. Структурное разрешение полученных таким образом рентгеноструктурных данных монокристаллов показало, что элементарная ячейка содержит 2 молекулы 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, а не молекулы растворителя. Асимметричная единица кристаллической структуры содержит одну молекулу 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Хотя рентгеновская дифракционная картина, рассчитанная на основе данных дифракции рентгеновских лучей на монокристалле, полученных при 100 К, отличается от порошковой рентгеновской дифракционной картины, экспериментально определенной при 25°C, хорошее соответствие между расчетной и измеренной ПРД картины может быть достигнуто путем подгонки размеров элементарной ячейки к данным ПРД.

Характеристические данные кристаллической структуры полиморфа В, определенные при 100 К, представлены в следующей табл. 1. Кроме того, приведены значения, рассчитанные на основе данных порошкового рентгеновского отражения, полученных при 25°C.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики полиморфа В

Параметры	Полиморф В	
	Данные монокристаллов	Данные порошковой рентгенографии
Класс	моноклинный	моноклинный
Пространственная группа	$P2_1$	$P2_1/n$
a (Å)	11.1315(5)	11.35(2)
b (Å)	6.7075(3)	6.76(1)
c (Å)	11.1987(5)	11.29(1)
α	90°	90°
β	102.2190(10)°	11.29(1)
γ	90°	90°
Z	2	2
Длина волны	1.54178 Å	1.54178 Å
Температура	100 К	298 К
Расчетные данные		
Объем (Å ³)	817.20(6)	
плотность (г/м ³)	1.225	
R фактор (%)	6.73	

a, b, c = длина элементарной ячейки,

α , β , γ = угол элементарной ячейки,

Z = количество молекул в элементарной ячейке.

При анализе с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) форма В в соответствии с настоящим изобретением отображает термограмму с характерным эндотермическим пиком, также называемым пиком плавления. Температура плавления, определяемая как начало пика плавления, обычно находится в диапазоне от примерно 80 до 90°C, в частности, в диапазоне от 82 до 89°C. Приведенные здесь значения относятся к значениям, определенным методом ДСК с использованием алюминиевой закрытой чашки с размером образца 1 - 10 мг и скоростью нагрева 10 К/мин.

Термогравиметрический анализ, далее также именуемый ТГА, показал, что при нагревании не происходит потери массы, что подтвердило результаты рентгеноструктурных исследований монокристаллов, что форма В не содержит растворителя.

Спектр твердотельного ¹³C ЯМР формы В показывает следующие резонансные пики относительно стандартного тетраметилсилана (ТМС, 1% в CDCl₃): 165.3±0.3, 152.7±0.3, 149.9±0.3, 141.9±0.3, 141.1±0.3, 119.7±0.3, 118.9±0.3, 113.8±0.3, 61.2±0.3, 60.4±0.3, 39.8±0.3, 32.9±0.3, 31.9±0.3, 21.4±0.3, 19.4±0.3, 17.9±0.3, 16.3±0.3, 12.8±0.3, 9.4±0.3 и 9.0±0.3 част. на млн. Пары резонансных пиков, приведенные в следующей таблице, показывают значительное перекрытие с центрами, также указанными в табл. 2:

Таблица 2

Пара пиков [част. на млн.]	Центр пиков [част. на млн.]
141.9±0.3; 141.1±0.3	141.5±0.9
119.7±0.3; 118.9±0.	119.3±0.9
61.2±0.3; 60.4±0.3	60.8±0.9
32.9±0.3; 31.9±0.3	32.4±0.9
9.4±0.3; 9.0±0.3	9.2±0.9

Приведенные в настоящем изобретении резонансные пики были получены путем регистрации спектров твердотельного ¹³C ЯМР при 25°C (температура продувочного газа) и 14.1 тесла при вращении под магическим углом со скоростью вращения 10 кГц. Полуколичественные спектры твердотельного ¹³C ЯМР, записанные с кросс-поляризацией ¹H-¹³C и количественные спектры твердотельного ¹³C ЯМР, записанные с прямой поляризацией ¹³C, показывают те же положения резонансных пиков в пределах 0.31 част. на млн. Приведенные здесь положения резонансных пиков представляют собой среднее значение положений, измеренных в полуколичественном спектре и количественном спектре. Полуколичественные спектры твердотельного ¹³C ЯМР были записаны при 25°C и 14.1 тесла при вращении под магическим углом со скоростью вращения 10 кГц с кросс-поляризацией 3 мс ¹H-¹³C и задержкой повторного цикла сканирования 2 с. Количественные спектры твердотельного ¹³C ЯМР были записаны с прямой поляризацией ¹³C, например, прямая поляризация импульса 5 мкс 90° и дипольная развязка гетероядерного ядра ¹H, с задержкой повторного цикла сканирования 300 с.

Форма и относительная интенсивность количественного спектра твердотельного ¹³C ЯМР характерны для формы В тем, что интеграл резонансного пика при 19,4 част. на млн. составляет 25.9%±2.0%, в

частности, $25.9\% \pm 1.4\%$ и в особенности $25.9\% \pm 1.0\%$ по отношению к общему интегралу резонансных пиков в диапазоне от 20,4 до 18,6 част. на млн.

Форма В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида в соответствии с изобретением может быть получена путем кристаллизации из растворов 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида или в этилацетате; или

смеси н-бутилацетата и н-гептана, предпочтительно в объемном соотношении н-бутилацетата к н-гептану в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 4; или

смеси толуола и циклогексана, предпочтительно в объемном соотношении толуола к циклогексану в диапазоне от 1 : 2 к 1 : 6.

Кристаллизацию формы В из ее раствора предпочтительно проводить в контролируемых условиях, т.е. условия кристаллизации выбирают так, чтобы достичь медленной скорости кристаллизации. В частности, кристаллизацию формы В осуществляют контролируемым охлаждением горячего раствора 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида в одном из вышеупомянутых растворителей или смеси растворителей.

Для этого на первой стадии I) может быть приготовлен горячий раствор 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида в одном из вышеуказанных органических растворителей или смеси растворителей, и затем на второй стадии II) осуществляют кристаллизацию 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида путем контролируемого охлаждения.

Температура горячего раствора обычно составляет по меньшей мере 50°C и в особенности в диапазоне от 50 до 130°C . Естественно, что температура горячего раствора не будет превышать температуру кипения растворителя или смеси растворителей. Часто температура горячего раствора не превышает 100°C .

Контролируемое охлаждение означает, что температура раствора медленно понижается, например, за счет применения скорости охлаждения не более 50 K/ч и, в частности, не более 20 K/ч . Часто горячий раствор охлаждают, применяя скорость охлаждения в диапазоне от 1 до 50 K/ч , в частности, в диапазоне от 2 до 20 K/ч . Во время охлаждения скорость охлаждения может быть постоянной, но также можно начинать с низкой скорости охлаждения и увеличивать скорость охлаждения, когда кристаллизация уже началась. Аналогичным образом, можно начать охлаждение с высокой скорости охлаждения до тех пор, пока температура не станет близкой, но выше температуры, при которой концентрация 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида в растворе соответствует равновесной концентрации, а затем снизить скорость охлаждения. Предпочтительно, чтобы кристаллизация начиналась при температуре не более 100°C , в частности, не более 80°C , например, в диапазоне от 30 до 100°C , в частности, в диапазоне от 40 до 80°C . В частности, указанные выше скорости охлаждения применяют по меньшей мере в этом температурном диапазоне.

Концентрация 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида в растворе, используемом для кристаллизации, естественно, зависит от природы растворителя и температуры раствора, часто находится в диапазоне от 50 до 500 г/л . Подходящие условия могут быть определены специалистом в данной области с помощью обычных экспериментов.

Используемый для кристаллизации раствор предпочтительно, по существу, не содержит растворителей, отличных от указанных. В этом контексте "по существу не содержит" означает, что концентрация других растворителей в содержащем 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид растворе не превышает $10\text{ мас.}\%$, часто $5\text{ мас.}\%$, в пересчете на общее количество растворителя.

В процессе кристаллизации смесь для кристаллизации, т.е. раствор 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида и смесь кристаллического 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида и растворителя можно перемешивать. Тем не менее, в принципе, нет необходимости перемешивать смесь.

Обычно смесь для кристаллизации охлаждают до температуры, при которой кристаллизовалось по меньшей мере 80% или по меньшей мере 90% 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамида, содержащегося в горячем растворе. Эта температура часто находится в диапазоне от -20 до $+30^{\circ}\text{C}$, в частности, диапазоне от -10 до $+20^{\circ}\text{C}$. Можно сконцентрировать смесь для кристаллизации, например, выпариванием растворителя, чтобы увеличить выход формы В.

Кроме того, кристаллизацию формы В можно проводить по аналогии с обычными процессами кристаллизации органических соединений с использованием устройств кристаллизации, хорошо известных в данной области. Равным образом, разделение кристаллической формы В может быть выполнено по аналогии с методами, хорошо известными в данной области, например фильтрацией, декантацией или центрифугированием.

В конкретном варианте осуществления изобретения 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, используемый для получения формы В, имеет чистоту по меньшей мере 85% , часто по меньшей мере 90% , в частности, по меньшей мере 95% , то есть содержание органических примесей, которые не являются органическими растворителями, составляет не более 15

мас.%, часто не более 10 мас.%, и в частности, не более 5 мас.%, в пересчете на 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, используемый для кристаллизации.

Раствор 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид можно приготовить, например, следующими способами:

(1) растворение 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, предпочтительно в форме, отличной от формы В, в одном из вышеупомянутых органических растворителей, или

(2) получение 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид путем химической реакции и перенос реакционной смеси, если необходимо после удаления реагентов и/или побочных продуктов, в органический растворитель, подходящий в соответствии с изобретением.

Для приготовления горячего раствора 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, по существу, может быть использована любая известная форма 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид. Часто будет использована кристаллическая форма А 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, описанная ниже, но также можно использовать форму В или смесь формы А и формы В. 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, используемый для получения формы В, может быть рацемическим или обогащенным одним из его энантиомеров. 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, используемый для приготовления горячего раствора, часто имеет чистоту по меньшей мере 85%, часто по меньшей мере 90%, в частности, по меньшей мере 95%.

Растворение 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид обычно происходит при повышенной температуре, в частности при 50°C, в особенности, при температуре в диапазоне от 50 до 130°C. Естественно, температура, используемая для растворения, не должна превышать точку кипения растворителя или смеси растворителей. Затем горячий раствор подвергают контролируемому охлаждению, как описано в настоящем изобретении.

Горячий раствор 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид также может быть приготовлен путем переноса реакционной смеси, полученной химической реакцией, которая содержит 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, при необходимости после удаления реагентов и/или побочных продуктов, в органический растворитель, подходящий в соответствии с изобретением. Это может быть осуществлено таким образом, что реакцию проводят в органическом растворителе или смеси растворителей, которая состоит по меньшей мере частично, предпочтительно по меньшей мере на 50 мас.%, из растворителя, подходящего для кристаллизации, и если необходимо осуществляют обработку, во время которой удаляются избыточные реагенты и любые присутствующие катализаторы, а также любые неподходящие растворители, например, воду от водной обработки и соли, образующиеся в качестве побочных продуктов. Получение раствора 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид путем химической реакции пригодного предшественника 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид может быть осуществлено по аналогии со способами, которые описаны в уровне техники, цитированном в начале, на что тем самым дается ссылка в полном объеме.

Способ получения формы В дает 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид высокой чистоты. В частности, кристаллическая форма В имеет содержание 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по меньшей мере 94 мас.%, в частности, по меньшей мере 96%, в особенности по меньшей мере 98%.

Как указано выше, 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид также может существовать в другой кристаллической форме А, в дальнейшем называемой полиморфом А. Полиморф А можно идентифицировать и отличить от формы В с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии. ПРД картина полиморфной формы А, записанная с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$ (1.54178 Å) при 25°C показывает по меньшей мере 3 или все из следующих отражений, указанных как значения 2θ : $16.16\pm 0.10^\circ$, $20.36\pm 0.10^\circ$, $23.92\pm 0.10^\circ$, $24.29\pm 0.10^\circ$ и $27.43\pm 0.10^\circ$. Эти отражения не присутствуют в форме В. В дополнение к этим 5 отражениям полиморф А может отображать на такой диаграмме одно или несколько, в частности, по меньшей мере 2, часто по меньшей мере 4, в частности, по меньшей мере 6 или по меньшей мере 8 отражений и в особенности все из отражений, указанных ниже как значения 2θ : $7.95\pm 0.10^\circ$, $10.16\pm 0.10^\circ$, $12.40\pm 0.10^\circ$, $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.89\pm 0.10^\circ$, $16.53\pm 0.10^\circ$, $18.02\pm 0.10^\circ$, $19.25\pm 0.10^\circ$, $20.93\pm 0.10^\circ$, $23.44\pm 0.10^\circ$, $23.70\pm 0.10^\circ$, $26.16\pm 0.10^\circ$, $30.71\pm 0.10^\circ$ и $32.92\pm 0.10^\circ$.

Среди пиков ПРД картины полиморфной формы А наиболее заметными являются пики при следующих значениях 2θ : $10.16\pm 0.10^\circ$, $15.31\pm 0.10^\circ$, $15.89\pm 0.10^\circ$, $16.16\pm 0.10^\circ$, $16.53\pm 0.10^\circ$, $19.25\pm 0.10^\circ$, $20.36\pm 0.10^\circ$, $20.93\pm 0.10^\circ$, $23.44\pm 0.10^\circ$, $23.70\pm 0.10^\circ$, $23.92\pm 0.10^\circ$, $224.29\pm 0.10^\circ$, $26.16\pm 0.10^\circ$, $30.71\pm 0.10^\circ$ и $32.92\pm 0.10^\circ$.

При анализе с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) форма А в соответствии с настоящим изобретением отображает термограмму с характерным эндотермическим пиком, также называемым пиком плавления. Температура плавления, определяемая как начало пика плавления,

обычно находится в диапазоне примерно от 82 до 87°C. Приведенные здесь значения относятся к значениям, определенным методом ДСК с использованием алюминиевой закрытой чашки с размером образца от 1 до 10 мг и скоростью нагрева 10 К/мин.

Термогравиметрический анализ, далее также именуемый ТГА, показал, что при нагревании не происходит потери массы, что указывает на то, что форма А не содержит растворителя.

Спектр твердотельного ^{13}C ЯМР формы А показывает следующие резонансные пики относительно стандартного тетраметилсилана (ТМС, 1% в CDCl_3): 165.3±0.3, 152.7±0.3, 149.9±0.3, 141.9±0.3, 141.1±0.3, 119.7±0.3, 118.9±0.3, 113.8±0.3, 61.2±0.3, 60.4±0.3, 39.8±0.3, 32.9±0.3, 31.9±0.3, 21.4±0.3, 19.4±0.3, 17.9±0.3, 16.3±0.3, 12.8±0.3, 9.4±0.3 и 9.0±0.3 част. на млн. Приведенные в настоящем изобретении резонансные пики были получены путем записи как полуколичественных, так и количественных спектров твердотельного ^{13}C ЯМР, как описано для формы В.

Форма и относительная интенсивность количественного спектра твердотельного ^{13}C ЯМР характерны для формы А тем, что интеграл резонансного пика при 19.4 част. на млн. составляет 21.2%±2.0%, в частности, 21.2%±1.4% и в особенности 21.2%±1.0% по отношению к общему интегралу резонансных пиков в диапазоне от 20.4 до 18.6 част. на млн.

Форму А можно получить, применяя протоколы примеров 1 и 2, соответственно, из WO 2012/143317 для получения 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по аналогии. Кроме того, форма А образуется при испарении теплых растворов 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в метаноле, изопропанол, диметилформамиде, пиридине, N-метилпирролидоне или 3-метилбутан-2-оне.

Как и другие формы 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, известные из WO 2012/143317, форма В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид является пригодной для борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей, в частности, членистоногих вредителей и особенно насекомых-вредителей. Тем не менее, она превосходит их в отношении свойств обработки и состава, в частности, из-за её превосходной стабильности к фазовому переходу.

Поэтому, дополнительный аспект настоящего изобретения относится к применению кристаллической формы В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид для получения составов для защиты растений, содержащих твердый 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид.

Таким образом, изобретение также относится к составам для защиты растений, которые содержат кристаллическую форму В и носители, обычные для составов средств для защиты растений, в частности, составов для защиты растений в виде суспензий (например, SC, OD, FS), в частности, водных суспензионных концентратов (так называемых SC или FS) или неводных суспензионных концентратов (так называемых OD), и средств для защиты растений в виде смачиваемых порошков или тонких порошков (например, WP, SP, WS, DP, DS), спрессованных продуктов (например, BR, TB, DT), гранул (например, WG, SG, GR, FG, GG, MG), в частности, тех гранулы, которые диспергируются в воде. Составы для защиты растений формы В также охватывают гелевые составы, в частности, для обработки материала для размножения растений, такого как семена (например, GF). Эти и другие типы композиций определены в "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technical Mono-graph № 2, 6-е изд. май 2008 г., CropLife International. Составы для защиты растений формы В могут быть получены известным способом, как описано у Mollet and Grube-mann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; или Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agrow Reports DS243, T&F Informa, London, 2005.

Составы для защиты растений в соответствии с настоящим изобретением содержат форму В и один или несколько носителей, обычных для приготовления составов для защиты растений. В частности, по меньшей мере 90% 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, содержащегося в таком составе присутствует в виде формы В. В таком составе для защиты растений количество активного вещества, т.е. общее количество 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и других активных веществ, при необходимости, обычно находится в диапазоне от 1 до 98 мас.%, в частности, в диапазоне от 2 до 95 мас.%, в пересчете на общую массу состава для защиты растений.

В качестве носителей подходят все твердые и жидкие вещества, которые обычно используют в качестве носителей в составах для защиты растений, в частности в инсектицидных составах. Жидкие носители обычно представляют собой растворители и смеси растворителей с поверхностно-активными веществами. Специалисту в данной области техники будет понятно, что для жидких составов жидкий носитель будет выбран таким, чтобы растворимость 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в жидкой фазе состава была значительно ниже, чем желаемая концентрация 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в составе.

Подходящими растворителями для использования в жидких носителях являются вода и органические растворители, и их смеси, где 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-

карбоксамид имеет растворимость не более 40 г/л при 25°C и 1 бар. Тем не менее также могут быть использованы растворители, в которых растворимость 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид является выше, при условии, что растворимость 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в жидкой фазе состава является достаточно низкой. Подходящими органическими растворителями для жидких носителей являются, в частности, фракции минеральных масел от средней до высокой точек кипения, такие как керосин или дизельное масло; масла растительного или животного происхождения; алифатические и алициклические углеводороды, такие как гексан, гептан и циклогексан, и их смеси.

Пригодные твердые носители или наполнители представляют собой минеральные земли, например, силикаты, силикагели, тальк, каолины, известняк, известь, мел, глины, доломит, диатомовую землю, бентонит, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния; полисахаридные порошки, например, целлюлозу, крахмал; удобрения, например, сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины; продукты растительного происхождения, например, такие как мука зерновых культур, мука древесной коры, древесная мука, мука ореховой скорлупы и их смеси.

В дополнение к носителю составы в соответствии с настоящим изобретением могут содержать вспомогательные вещества, обычно используемые в таких составах. Типичные вспомогательные вещества включают поверхностно-активные вещества, диспергаторы, эмульгаторы, смачивающие средства, адьюванты, солиобилизаторы, усилители проникновения, защитные коллоиды, адгезионные средства, загустители, увлажнители, репелленты, аттрактанты, стимуляторы поедания, средства для улучшения совместимости, бактерициды (консерванты), антифризы, антивспенивающие средства, красители, вещества для повышения клейкости и связующие вещества, а также добавки, модифицирующие вязкость (загустители и модификаторы реологии) и средства для регулирования pH, такие как буферы.

Пригодными поверхностно-активными веществами являются поверхностно-активные соединения, такие как анионные, катионные, неионогенные и амфотерные поверхностно-активные вещества, блок-полимеры, полиэлектролиты и их смеси. Такие поверхностно-активные вещества можно применять в качестве эмульгатора, диспергатора, солиобилизатора, смачивающего средства, вещества, способствующего проникновению, защитного коллоида или адьюванта. Примеры поверхностно-активных веществ приведены в McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (Международное изд. или Североамериканское изд.).

Пригодными анионными поверхностно-активными веществами являются щелочные, щелочноземельные или аммониевые соли сульфонатов, сульфатов, фосфатов, карбоксилатов и их смеси. Примерами сульфонатов являются алкиларилсульфонаты, дифенилсульфонаты, альфа-олефиновые сульфонаты, лигнинсульфонаты, сульфонаты кислот жирного ряда и масел, сульфонаты этоксилированных алкилфенолов, сульфонаты алкоксилированных арилфенолов, сульфонаты конденсированных нафталинов, сульфонаты додецил- и тридецилбензолов, сульфонаты нафталинов и алкилнафталинов, сульфосукцинаты или сульфосукцинаматы. Примерами сульфатов являются сульфаты жирных кислот и масел, этоксилированных алкилфенолов, спиртов, этоксилированных спиртов или сложных эфиров жирных кислот. Примерами фосфатов являются сложные эфиры фосфатов. Примерами карбоксилатов являются алкилкарбоксилаты и карбоксилированные этоксилаты спирта или алкилфенола.

Пригодными неионогенными поверхностно-активными веществами являются алкоксилаты, N-замещенные амиды кислот жирного ряда, аминоксиды, сложные эфиры, поверхностно-активные вещества на основе сахара, полимерные поверхностно-активные вещества и их смеси. Примерами алкоксилатов являются соединения, такие как спирты, алкилфенолы, амины, амиды, арилфенолы, жирные кислоты или эфиры жирных кислот, которые были алкоксилированы посредством от 1 до 50 эквивалентов. Для алкоксилирования можно использовать этиленоксид и/или пропиленоксид, предпочтительно этиленоксид. Примерами N-замещенных амидов кислот жирного ряда являются глюкоамиды кислот жирного ряда или алканоламиды кислот жирного ряда. Примерами сложных эфиров являются эфиры кислот жирного ряда, сложные эфиры глицерина или моноглицериды. Примерами поверхностно-активных веществ на основе сахара являются сорбитаны, сложные эфиры сахарозы и глюкозы или алкилполиглюкозиды. Примеры полимерных поверхностно-активных веществ являются гомо- или сополимеры винилпирролидона, виниловые спирты или винилацетат.

Пригодными катионными поверхностно-активными веществами являются четвертичные поверхностно-активные вещества, например, четвертичные аммониевые соединения с одной или двумя гидрофобными группами или соли длинноцепочечных первичных аминов. Пригодными амфотерными поверхностно-активными веществами являются алкилбетаины и имидазолины. Пригодными блок-полимерами являются блок-полимеры типа А-В или А-В-А, содержащие блоки из полиэтиленоксида и полипропиленоксида или типа А-В-С, содержащие алканол, полиэтиленоксид и полипропиленоксид. Пригодными полиэлектролитами являются поликислоты или полиоснования. Примерами поликислот являются щелочные соли полиакриловой кислоты или поликислотные гребенчатые полимеры. Примерами полиоснований являются поливиниламины или полиэтиленамины.

Пригодными адьювантами являются соединения, которые сами по себе обладают весьма незначительной или даже не обладают пестицидной активностью, и которые улучшают биологическую эффек-

тивность целевого соединения. Примерами являются поверхностно-активные вещества, минеральные или растительные масла и другие вспомогательные вещества. Дополнительные примеры перечислены у Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, глава 5.

Составы для защиты растений в соответствии с изобретением могут также содержать одну или несколько добавок, модифицирующих вязкость (модификаторы реологии). Под ними, в частности, понимают вещества и смеси веществ, которые придают составу измененную текучесть, например высокую вязкость в состоянии покоя и низкую вязкость в состоянии движения. Природа модификатора реологии определяется природой состава. В качестве примеров модификаторов реологии следует указать неорганические вещества, например слоистые силикаты и органически модифицированные слоистые силикаты, такие как бентониты или аттапульгиты (например, Attaclay", Engelhardt Co.), и органические вещества, такие как полисахариды и гетерополисахариды, такие как Xanthan Gum® (Kelzan® от Kelco Co.), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) или Veegum® (R.T. Vanderbilt Co.).

Пригодными бактерицидами являются бронопол и производные изотиазолинона, такие как алкилизоиазолиноны и бензизотиазолиноны.

Пригодными антифризами являются этиленгликоль, пропиленгликоль, мочевины и глицерин.

Пригодными антивспенивающими средствами являются силиконы, длинноцепочечные спирты и соли жирных кислот.

Пригодные красители (например, красного, синего или зеленого цвета) представляют собой пигменты с низкой растворимостью в воде и водорастворимые красители. Примерами являются неорганические красители (например, оксид железа, оксид титана, гексацианоферрат железа) и органические красители (например, ализариновые, азокрасители и фталоцианиновые красители).

Примерами антивспенивающих средств являются силиконовые эмульсии, известные для этой цели (Silikon® SRE, Wacker Co. или Rhodorsil® от Rhodia Co.), длинноцепочечные спирты, жирные кислоты и их соли, средства для подавления пенообразования типа водной дисперсии воска, твердые подавители пены (так называемые компаунды) и фторорганические соединения и их смеси. Количество антивспенивающего средства обычно составляет от 0,1 до 1 мас.%, в пересчете на общую массу средства для защиты растений.

Пригодными веществами для повышения клейкости или связующими веществами являются поливинилпирролидоны, поливинилацетаты, поливиниловые спирты, полиакрилаты, биологические или синтетические воски и простые эфиры целлюлозы.

При необходимости составы могут содержать один или несколько буферов для регулирования pH. Примерами буферов являются соли щелочных металлов и слабых неорганических или органических кислот, таких как, например, фосфорная кислота, борная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, лимонная кислота, фумаровая кислота, винная кислота, щавелевая кислота и янтарная кислота.

Предпочтительная группа вариантов осуществления изобретения относится к жидким составам формы В. В дополнение к твердой фазе активного вещества эти составы содержат по меньшей мере одну жидкую фазу, в которой форма В присутствует в виде диспергированных мелких частиц. Как упомянуто выше, жидкая фаза содержит по меньшей мере один из вышеупомянутых растворителей и дополнительных вспомогательных веществ, при условии, что форма В только слабо растворима или нерастворима в ней, например, что растворимость формы В при 25°C и 1013 мбар в жидкой фазе составляет не более 20 г/л.

Первый предпочтительный вариант осуществления изобретения относится к жидким составам, в которых растворитель, содержащийся в жидкой фазе, выбран из воды и смесей водных растворителей, то есть смесей растворителей, которые помимо воды также содержат один или несколько органических растворителей, смешиваемых с водой в количестве до 20 мас.%, тем не менее, предпочтительно не более 10 мас.%, в пересчете на общее количество воды и растворителя, содержащихся в жидкой фазе. Пригодными растворителями, смешиваемыми с водой, являются, например, смешиваемые с водой простые эфиры, такие как тетрагидрофуран, метилгликоль, метилдигликоль, алканола, такие как этанол или изопропанол, или полиолы, такие как гликоль, глицерин, диэтиленгликоль, пропиленгликоль и т.п.

Составы, в которых растворитель, содержащийся в жидкой фазе, выбран из воды и смесей водных растворителей, могут быть составлены в виде водных суспензионных концентратов (SC) или в виде водных гелей (GW, GF).

Такие водные суспензионные концентраты содержат форму В в виде мелкодисперсных частиц, при этом частицы формы В находятся во взвешенном состоянии в водной жидкости. Размер частиц активного вещества, то есть размер, который не превышает 90 мас.% частиц активного вещества, в данном случае обычно составляет менее 30 мкм, в частности, менее 20 мкм. Преимущественно в SC в соответствии с изобретением по меньшей мере 40 мас.% и в частности, по меньшей мере 60 мас.% частиц имеют диаметр менее 5 мкм.

В таких SC количество активного вещества, т.е. общее количество 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пирозол-4-карбоксамиды и других активных веществ, при необходимости, обычно находится в диапазоне от 2 до 60 мас.%, в частности, в диапазоне от 5 до 40 мас.%, в пересчете

на общую массу суспензионного концентрата.

В дополнение к активному веществу водные суспензионные концентраты обычно содержат поверхностно-активные вещества, и они могут также содержать, при необходимости, одно или несколько вспомогательных веществ, выбранных из антивспенивающих средств, загустителей (= модификаторы реологии), антифризов, биоцидов и средств для регулирования pH, например, буферов.

Возможные поверхностно-активные вещества представляют собой ранее названные поверхностно-активные вещества. Предпочтительно водный состав для защиты растений в соответствии с настоящим изобретением содержит по меньшей мере одно из ранее названных анионных поверхностно-активных веществ и, если необходимо, одно или несколько неионогенных поверхностно-активных веществ. Количество поверхностно-активных веществ, как правило, составляет от 1 до 50 мас.%, в частности, от 2 до 30 мас.%, в пересчете на общую массу водных SC в соответствии с изобретением. Предпочтительно поверхностно-активное вещество включает по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество и по меньшей мере одно неионогенное поверхностно-активное вещество, и соотношение анионного поверхностно-активного вещества к неионогенному поверхностно-активному веществу обычно находится в диапазоне от 10:1 до 1:10.

Относительно природы и количества антивспенивающих средств, загустителей, антифризов, буферов и биоцидов применяется то же, что и выше.

Водные гели (GW, GF) могут быть схожими с вышеупомянутыми суспензионными концентратами. В отличие от обычных суспензионных концентратов, водные гели содержат гелеобразователь в таком количестве, что состав больше не является текучей жидкостью, а представляет собой густой гель. Подходящими гелеобразователями являются, например, карбоксиметилцеллюлоза и суперабсорбирующие полимеры.

Согласно второму предпочтительному варианту осуществления растворитель, содержащийся в жидкой фазе, выбирают из неводных органических растворителей, в которых растворимость формы В при 25°C и 1013 мбар составляет не более 2 мас.%. Эти органические растворители включают, в частности, алифатические и циклоалифатические углеводороды и масла, в частности, растительного происхождения, а также C₁-C₄ алкиловые эфиры насыщенных или ненасыщенных жирных кислот или смеси жирных кислот, в частности метиловые эфиры, например, метилолеат, метилстеарат и метиловый эфир рапсового масла, а также парафиновые минеральные масла и т.п. Соответственно, настоящее изобретение также относится к составам для защиты растений в виде неводного суспензионного концентрата, который также будет обозначен ниже как OD (масляная дисперсия).

Такие неводные суспензионные концентраты содержат форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в виде мелкодисперсных частиц, где частицы формы В находятся во взвешенном состоянии в неводной фазе. Размер частиц активного вещества, то есть размер, который не превышает 90 мас.% частиц активного вещества, в данном случае обычно составляет менее 30 мкм, в частности, менее 20 мкм. Преимущественно в неводных суспензионных концентратах по меньшей мере 40 мас.% и в частности, по меньшей мере 60 мас.% частиц имеют диаметр менее 10 мкм.

В таких OD количество активного вещества, т.е. общее количество 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и других активных веществ, если имеются, обычно находится в диапазоне от 1 до 60 мас.%, в частности, в диапазоне от 5 до 50 мас.%, в пересчете на общую массу неводного суспензионного концентрата.

Помимо 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и жидкого носителя, неводные суспензионные концентраты обычно содержат поверхностно-активные вещества, а также при необходимости антивспенивающие средства, модификаторы реологии и стабилизаторы (биоциды).

Возможные поверхностно-активные вещества предпочтительно представляют собой ранее приведенные анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Количество поверхностно-активных веществ, как правило, составляет от 1 до 30 мас.%, в частности, от 2 до 20 мас.%, в пересчете на общую массу неводных SC в соответствии с изобретением. Предпочтительно поверхностно-активные вещества включают по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество и по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество, а соотношение анионного и неионогенного поверхностно-активного вещества обычно находится в диапазоне от 10:1 до 1:10.

Кристаллическая форма В в соответствии с изобретением также может быть приготовлена в виде твердых составов для защиты растений. Эти составы включают порошки, средства для рассеивания и опудривания, а также диспергируемые в воде порошки и гранулы, например, покрытые, пропитанные и гомогенные гранулы. Такие составы могут быть получены путем смешивания или одновременного измельчения формы В с твердым носителем и, если необходимо, другими добавками, в частности поверхностно-активными веществами. Гранулы можно получить путем соединения активных веществ с твердыми носителями. Твердые носители представляют собой минеральные земли, такие как кремниевые кислоты, силикагели, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция и магния, оксид магния, измельченные пластмассы, удобрения, такие как сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и растительные продукты, такие как

мука зерновых культур, мука древесной коры, древесная мука и мука ореховой скорлупы, порошок целлюлозы или другие твердые носители. Твердые составы также могут быть получены с помощью распылительной сушки, если необходимо, в присутствии полимерных или неорганических вспомогательных средств сушки и, если необходимо, в присутствии твердых носителей. Для производства твердых составов формы В подходят процессы экструзии, гранулирование в псевдооживленном слое, гранулирование распылением и сопоставимые технологии.

Возможные поверхностно-активные вещества представляют собой указанные выше поверхностно-активные вещества и защитные коллоиды. Количество поверхностно-активных веществ, как правило, составляет от 1 до 30 мас.%, в частности, от 2 до 20 мас.%, в пересчете на общую массу твердого состава в соответствии с изобретением.

В таких твердых составах количество активного вещества, то есть общее количество темботриона и других активных веществ, если необходимо, обычно находится в диапазоне от 10 до 70 мас.%, в частности, в диапазоне от 20 до 50 мас.%, в пересчете на общую массу твердого состава.

Нижеследующие рецептуры составов демонстрируют получение таких составов формы В:

I. Диспергируемые в воде порошки (WP, SP).

От 50 до 80 мас.% кристаллической формы В в соответствии с изобретением перемалывают в роторно-статорной мельнице при добавлении от 1 до 5 мас.% диспергаторов, например, лигносульфоната натрия, от 1 до 3 мас.% смачивающих средств, например, этоксилата спирта, и до 100 мас.% твердого носителя, например, силикагеля. При разбавлении с водой образуется стабильная дисперсия формы В.

II. Порошок для опудривания (DP, DS).

От 1 до 10 мас.% формы В тонко измельчают и тщательно перемешивают с твердым носителем до 100 мас.%, например, тонкодисперсным каолином. Таким способом получают средство для опудривания, которое содержит от 1 до 10 мас.% формы В.

III. Неводные суспензионные концентраты (OD).

В шаровой мельнице с мешалкой от 20 до 60 мас.% формы В в соответствии с изобретением измельчают в порошок с добавлением от 2 до 15 мас.% диспергаторов и смачивающих средств, например, кальциевая соль додецилбензолсульфоновой кислоты и этоксилат спирта и, необязательно, натриевая соль конденсата мочевины и формальдегида фенолсульфоновой кислоты, и до 100 мас.% парафинового минерального масла. Получают стабильный неводный суспензионный концентрат формы В. При разбавлении с водой получают стабильную суспензию формы В.

IV. Водные суспензионные концентраты (SC, FS).

В шаровой мельнице с мешалкой от 20 до 60 мас.% формы В в соответствии с изобретением измельчают в порошок с добавлением от 2 до 10 мас.% диспергаторов и смачивающих средств, например, лигносульфоната натрия, этоксилата касторового масла и/или этоксилата спирта, от 0,1 до 2 мас.% загустителя, например, ксантановой смолы, по выбору других добавок, таких как средства, препятствующие осаждению, микробициды и/или антивспенивающие средства, и до 100 мас.% воды для получения тонкодисперсной суспензии активного вещества, которая стабильна при хранении. При разбавлении с водой образуется стабильная суспензия формы В. Для композиции типа FS добавляют до 40 мас.% связывающего вещества (например, поливиниловый спирт).

V. Диспергируемые в воде и водорастворимые гранулы (GR, FG) От 0,1 до 30 мас.% кристаллической формы В тонко измельчают и связывают с твердым носителем до 100 мас.%, например, силикатом, в грануляторе. Грануляция может быть достигнута, например, путем прессования, такого как экструзия, или путем агломерации, такой как распылительная сушка или грануляция в псевдооживленном слое.

VI. Водные гелевые составы (GW, GF).

В шаровой мельнице с мешалкой от 5 до 25 мас.% формы В измельчают в порошок с добавлением от 3 до 10 мас.% диспергаторов, например, лигносульфоната натрия, от 1 до 5 мас.% загустителя, например, карбоксиметилцеллюлозы, и до 100 мас.% воды с получением тонкой суспензии формы В в гелеобразной водной фазе. При разбавлении геля с водой образуется стабильная суспензия формы В.

Составы в соответствии с настоящим изобретением могут содержать форму В в соответствии с изобретением в качестве единственного активного вещества.

Тем не менее, вместо формы В используют комбинацию формы В и одного или нескольких других сельскохозяйственных активных соединений, таких как гербициды, инсектициды, фунгициды, регуляторы роста, сафенеры и т.д.

Применение формы В или состава, содержащего форму В осуществляют, если состав еще не готов к применению, в форме водных растворов для опрыскивания. Эти водные растворы для опрыскивания получают разбавлением вышеупомянутых составов, содержащих форму В с водой, таким образом, водным раствором для опрыскивания, который содержит кристаллическую форму В. Эти растворы для опрыскивания также являются частью настоящего изобретения. Растворы для опрыскивания могут также содержать другие компоненты в растворенной, эмульгированной или суспендированной форме для масел, смачивающих средств, адъювантов, удобрений или микроэлементов, и другие активные соединения, например, гербициды, инсектициды, фунгициды, регуляторы роста, сафенеры). Эти средства могут содержаться в составе или они могут быть смешаны с составами в соответствии с изобретением перед приме-

нением, например, в массовом соотношении от 1:100 до 100:1. Как правило, эти компоненты добавляют к раствору для опрыскивания до, во время или после разбавления составов в соответствии с изобретением.

Как правило, пользователь применяет состав в соответствии с изобретением из устройства предварительного дозирования, ранцевого опрыскивателя, бака для опрыскивания, самолета для опрыскивания или оросительной системы. Обычно составы формы В разбавляют водой, буфером и/или другими вспомогательными веществами до желаемой концентрации применения. Как правило, применяют от 20 до 2000 литров, предпочтительно от 50 до 400 литров готовой к применению жидкости для опрыскивания на гектар сельскохозяйственных угодий.

Как указано выше кристаллическая форма В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и содержащий ее состав пригодны для борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей, в частности, членистоногих вредителей и в особенности насекомых вредителей. Следовательно, настоящее изобретение также относится к способу борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей, который включает в себя введение в контакт беспозвоночных вредителей, их пищевых ресурсов, включая сельскохозяйственные культуры, растения и материалы для размножения растений, такие как семена, или их места обитания или места размножения, то есть площади, материала или окружающей среды, таких как почва или вода, в которой беспозвоночные вредители растут или могут расти, с кристаллической формой В в соответствии с настоящим изобретением.

Следовательно, кристаллическая форма В и содержащий ее состав равным образом пригодны для использования в защите сельскохозяйственных культур, выращиваемых растений и материалов для размножения растений, таких как семена, от нападения или заражения беспозвоночными вредителями, такими как насекомые. Следовательно, настоящее изобретение также относится к способу защиты растений, который включает в себя введение в контакт сельскохозяйственных культур, выращиваемых растений, материалов для размножения растений, таких как семена, или почвы или воды, в которых растут растения, для защиты от нападения или заражения беспозвоночными вредителями, с кристаллической формой В в соответствии с настоящим изобретением.

Для получения дополнительных сведений в этом отношении делается ссылка на WO 2012/143317.

Кристаллическая форма В в соответствии с настоящим изобретением эффективна как при контакте, так и при приеме внутрь. Кроме того, кристаллическая форма В может быть применена ко многим стадиям развития, таким как яйцо, личинка, куколка и взрослая особь.

Как пояснено выше кристаллическая форма В в соответствии с настоящим изобретением может быть использована как таковая или в виде составов, или в виде водных растворов для опрыскивания, содержащих форму В, как описано выше. Кроме того, кристаллическая форма В и составы в соответствии с настоящим изобретением могут быть применены вместе с компонентом для смешивания, который обычно не является другим пестицидом или адьювантом, или в виде композиций, содержащих указанные смеси, как определено выше. Компоненты указанной смеси можно применять одновременно, совместно или по отдельности, или последовательно, то есть сразу один за другим, создавая, таким образом, смесь "in situ" в желаемом месте, например, растениях, последовательность, в случае отдельного применения, как правило, не оказывает никакого влияния на результат контрольных мер.

Применение можно осуществлять как перед, так и после заражения вредителями сельскохозяйственных культур, растений, материалов для размножения растений, таких как семена, почвы или площади, материала или окружающей среды.

Пригодные способы применения среди прочих включают обработку почвы, обработку семян, внесение в борозду и нанесение на листья. Способы обработки почвы включают пропитывание почвы, капельное орошение (капельное внесение в почву), погружение корней, клубней или луковиц, или впрыскивание в почву. Методики обработки семян включают протравливание семян, покрытие семян, опудривание семян, пропитывание семян и дражирование семян. Обычно внесение в борозду включает стадии создание борозды на возделываемых землях, засевание борозды семенами, внесение пестицидно активного соединения в борозду и закрытие борозды. Нанесение на листья относится к нанесению формы В или содержащего ее состава на листовую часть растений, например, при помощи оборудования для распыления. Для нанесения на листовую часть может быть выгодно изменить поведение вредителей с помощью феромонов в комбинации с соединениями в соответствии с настоящим изобретением. Пригодные феромоны для конкретных сельскохозяйственных культур и вредителей известны специалисту в данной области техники и доступны публично из баз данных феромонов и химических сигнальных веществ, таких как <http://www.pherobase.com>.

Используемый в настоящем изобретении, термин "введение в контакт" включает в себя как непосредственный контакт (нанесение формы В/состава непосредственно на беспозвоночного вредителя или растение - как правило, на листовую часть, стебель или корни растения), так и непрямой контакт (нанесение формы В/состава в место нахождения, т.е. место обитания, место размножения, растение, семя, почву, площадь, материал или окружающую среду, в которых вредитель растет или может расти, беспозвоночного вредителя или растения).

Термин "животный вредитель" включает в себя членистоногих, брюхоногих моллюсков и нематод.

Предпочтительными животными вредителями в соответствии с изобретением являются членистоногие, предпочтительно насекомые и паукообразные, в частности насекомые. Насекомые, которые особенно вредят сельскохозяйственным культурам, обычно называются насекомыми-вредителями сельскохозяйственных культур.

Термин "сельскохозяйственная культура" относится как к растущим, так и к собранным сельскохозяйственным культурам.

Форма В в соответствии с изобретением и состав, содержащий форму В в особенности пригодны для эффективной борьбы с животными вредителями, такими как членистоногие, брюхоногие моллюски и нематоды, включая, но не ограничиваясь только ними:

насекомые из отряда чешуекрылых, например, *Achroia grisella*, *Acleris* spp., такие как *A. fimbriana*, *A. gloverana*, *A. variana*; *Acrolepiopsis assectella*, *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp., такие как *A. cyrtosema*, *A. orana*; *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., такие как *A. exclamationis*, *A. fucosa*, *A. ipsilon*, *A. orthogoma*, *A. segetum*, *A. subterranea*; *Alabama argillacea*, *Aleurodicus dispersus*, *Alsophila pometaria*, *Ampelophaga rubiginosa*, *Amyelois transitella*, *Anacamptis sarcitella*, *Anagasta kuehniella*, *Anarsia lineatella*, *Anisota senatoria*, *Antheraea pernyi*, *Anticarsia* (= *Thermesia*) spp., такие как *A. gemmatalis*; *Apamea* spp., *Aproaerema modicella*, *Archips* spp., такие как *A. argyrospila*, *A. fuscocupreanus*, *A. rosana*, *A. xyloseanus*; *Argyresthia conjugella*, *Argyroplote* spp., *Argyrotaenia* spp., такие как *A. velutinana*; *Athetis mindara*, *Austroasca viridigrisea*, *Autographa gamma*, *Autographa nigrisigna*, *Barathra brassicae*, *Bedellia* spp., *Bonagota salubricola*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp., такие как *C. murinana*, *C. podana*; *Cactoblastis cactorum*, *Cadra cautella*, *Calingo braziliensis*, *Caloptilis theivora*, *Capua reticulana*, *Carposina* spp., такие как *C. niponensis*, *C. sasakii*; *Cephus* spp., *Chaetocnema aridula*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., такие как *C. Indicus*, *C. suppressalis*, *C. partellus*; *Choreutis pariana*, *Choristoneura* spp., такие как *C. conflictana*, *C. fumiferana*, *C. longicellana*, *C. murinana*, *C. occidentalis*, *C. rosaceana*; *Chrysodeixis* (= *Pseudoplusia*) spp., такие как *C. eriosoma*, *C. includens*; *Cirphis unipuncta*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cnaphalocrocis medinalis*, *Cnephasia* spp., *Cochylys hospes*, *Coleophora* spp., *Colias eurytheme*, *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Corcyra cephalonica*, *Crambus caliginosellus*, *Crambus teterrellus*, *Crociosema* (= *Epinotia*) *aporema*, *Cydalima* (= *Diaphania*) *perspectalis*, *Cydia* (= *Carpocapsa*) spp., такие как *C. pomonella*, *C. latiferreana*; *Dalaca noctuides*, *Datana integerrima*, *Dasychira pinicola*, *Dendrolimus* spp., такие как *D. pini*, *D. spectabilis*, *D. sibiricus*; *Desmia funeralis*, *Diaphania* spp., такие как *D. nitidalis*, *D. hyalinata*; *Diatraea grandiosella*, *Diatraea saccharalis*, *Diphthera*

festiva, *Earias* spp., такие как *E. insulana*, *E. vittella*; *Ecdytolopha aurantiana*, *Egira* (= *Xylomyges*) *curialis*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eldana saccharina*, *Endopiza viteana*, *Ennomos subsignaria*, *Eoreuma loftini*, *Ephestia* spp., такие как *E. cautella*, *E. elutella*, *E. kuehniella*; *Epinotia aporema*, *Epiphyas postvittana*, *Erannis tiliaria*, *Erionota thrax*, *Etiella* spp., *Eulia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis chrysoorrhoea*, *Euxoa* spp., *Evetria bouliana*, *Faronta albilinea*, *Feltia* spp., такие как *F. subterranean*; *Galleria mellonella*, *Gracillaria* spp., *Grapholita* spp., такие как *G. funebrana*, *G. molesta*, *G. inopinata*; *Halysidota* spp., *Harrisina americana*, *Hedylepta* spp., *Helicoverpa* spp., такие как *H. armigera* (= *Heliothis armigera*), *H. zea* (= *Heliothis zea*); *Heliothis* spp., такие как *H. assulta*, *H. subflexa*, *H. virescens*; *Hellula* spp., такие как *H. undalis*, *H. rogatalis*; *Helocoverpa gelotopoeon*, *Hemileuca oliviae*, *Herpetogramma licarsisalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hofmannophila pseudopretella*, *Homoeosoma electellum*, *Homona magnanima*, *Hypena scabra*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta padella*, *Hyponomeuta malinellus*, *Kakivoria flavofasciata*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria fiscellaria*, *Lambdina fiscellaria lugubrosa*, *Lamprosema indicata*, *Laspeyresia molesta*, *Leguminivora glycinivorella*, *Lerodea eufala*, *Leucinodes orbonalis*, *Leucoma salicis*, *Leucoptera* spp., такие как *L. coffeella*, *L. scitella*; *Leuminivora lycinivorella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Llattia octo* (= *Amyna axis*), *Lobesia botrana*, *Lophocampa* spp., *Loxagrotis albicosta*, *Loxostege* spp., такие как *L. sticticalis*, *L. cereralis*; *Lymantria* spp., такие как *L. dispar*, *L. monacha*; *Lyonetia clerkella*, *Lyonetia prunifoliella*, *Malacosoma* spp., такие как *M. americanum*, *M. californicum*, *M. constrictum*, *M. neustria*; *Mamestra* spp., такие как *M. brassicae*, *M. configurata*; *Mamestra brassicae*, *Manduca* spp., такие как *M. quinquemaculata*, *M. sexta*; *Marasmia* spp., *Marmara* spp., *Maruca testulalis*, *Megalopyge lanata*, *Melanchra picta*, *Melanitis leda*, *Mocis* spp., такие как *M. lapites*, *M. repanda*; *Mocis latipes*, *Monochroa fragariae*, *Mythimna separata*, *Nemapogon cloacella*, *Neoleucinodes elegantalis*, *Nepytia* spp., *Nymphula* spp., *Oiketeticus* spp., *Omiodes indicata*, *Omphisa anastomosalis*, *Operophtera brumata*, *Orgyia pseudotsugata*, *Oria* spp., *Orthaga thyrisalis*, *Ostrinia* spp., такие как *O. nubilalis*; *Oulema oryzae*, *Paleacrita vernata*, *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Papaipema nebris*, *Papilio cresphontes*, *Paramyelois transitella*, *Paranthrene regalis*, *Paysandisia archon*, *Pectinophora* spp., такие как *P. gossypiella*; *Peridroma saucia*, *Perileucoptera* spp., такие как *P. coffeella*; *Phalera bucephala*, *Phryganidia californica*, *Phthorimaea* spp., такие как *P.*

operculella; *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., такие как *P. blancardella*, *P. crataegella*, *P. issikii*, *P. ringoniella*; *Pieris* spp., такие как *P. brassicae*, *P. rapae*, *P. napi*; *Pilocrocis tripunctata*, *Plathypena scabra*, *Platynota* spp., такие как *P. flavedana*, *P. idaeusalis*, *P. stultana*; *Platyptilia carduidactyla*, *Plebejus argus*, *Plodia interpunctella*, *Plusia* spp., *Plutella maculipennis*, *Plutella xylostella*, *Pontia protodica*, *Prays* spp., *Prodenia* spp., *Proxenus lepigone*, *Pseudaletia* spp., такие как *P. sequax*, *P. unipuncta*; *Pyrausta nubilalis*, *Rachiplusia ni*, *Richia albicosta*, *Rhizobius ventralis*, *Rhyacionia frustrana*, *Sabulodes aegrotata*, *Schizura concinna*, *Schoenobius* spp., *Schreckensteinia festaliella*, *Scirpophaga* spp., такие как *S. incertulas*, *S. innotata*; *Scotia segetum*, *Sesamia* spp., такие как *S. inferens*, *Seudyra subflava*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spilonota lechriaspis*, *S. ocellana*, *Spodoptera (=Lamphygma)* spp., такие как *S. cosmoides*, *S. eridania*, *S. exigua*, *S. frugiperda*, *S. latifascia*, *S. littoralis*, *S. litura*, *S. omithogalli*; *Stigmella* spp., *Stomopteryx subsecivella*, *Strymon bazochii*, *Sylepta derogata*, *Synanthedon* spp., такие как *S. exitiosa*, *Tecia solanivora*, *Telehin licus*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Thaumatotibia (=Cryptophlebia) leucotreta*, *Thaumetopoea pityocampa*, *Thecla* spp., *Theresimima ampelophaga*, *Thyrintina* spp., *Tildenia inconspicua*, *Tinea* spp., такие как *T. cloacella*, *T. pellionella*; *Tineola bisselliella*, *Tortrix* spp., такие как *T. viridana*; *Trichophaga tapetzella*, *Trichoplusia* spp., такие как *T. ni*; *Tuta (=Scrobipalpula) absoluta*, *Udea* spp., такие как *U. rubigalis*, *U. rubigalis*; *Virachola* spp., *Yponomeuta padella* и *Zeiraphera canadensis*;

насекомые из отряда жесткокрылых, например, *Acalymma vittatum*, *Acanthoscehdes obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agrilus* spp., такие как *A. anxius*, *A. planipennis*, *A. sinuatus*; *Agriotes* spp., такие как *A. fuscicollis*, *A. lineatus*, *A. obscurus*; *Alphitobius diaperinus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anisoplia austriaca*, *Anobium punctatum*, *Anomala corpulenta*, *Anomala rufocuprea*, *Anoplophora* spp., такие как *A. glabripennis*; *Anthonomus* spp., такие как *A. eugenii*, *A. grandis*, *A. pomorum*; *Anthrenus* spp., *Aphthona euphoridae*, *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria* spp., такие как *A. linearis*; *Attagenus* spp., *Aulacophora femoralis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., такие как *B. lentis*, *B. pisorum*, *B. rufimanus*; *Byctiscus betulae*, *Callidiellum rufipenne*, *Callopietria floridensis*, *Callosobruchus chinensis*, *Cameraria ohridella*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Cetonia aurata*, *Ceuthorhynchus* spp., такие как *C. assimilis*, *C. napi*; *Chaetocnema tibialis*,

Cleonus mendicus, *Conoderus* spp., такие как *C. vespertinus*; *Conotrachelus nemuphar*, *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Crioceris asparagi*, *Cryptolestes ferrugineus*, *Cryptorhynchus lapathi*, *Ctenicera* spp., такие как *C. destructor*; *Curculio* spp., *Cylindrocopturus* spp., *Cyclocephala* spp., *Dactylispa balyi*, *Dectes texanus*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., такие как *D. undecimpunctata*, *D. speciosa*, *D. longicornis*, *D. semipunctata*, *D. virgifera*; *Diaprepes abbreviatus*, *Dichocrocis* spp., *Dicladispa armigera*, *Diloboderus abderus*, *Diocalandra frumenti* (*Diocalandra stigmaticollis*), *Enaphalodes rufulus*, *Epilachna* spp., такие как *E. varivestis*, *E. vigintioctomaculata*; *Epitrix* spp., такие как *E. hirtipennis*, *E. similis*; *Eutheola humilis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Faustinus cubae*, *Gibbium psylloides*, *Gnathocerus cornutus*, *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylobius abietis*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera* spp., такие как *H. brunneipennis*, *H. postica*; *Hypomeces squamosus*, *Hypothenemus* spp., *Ips typographus*, *Lachnosterna consanguinea*, *Lasioderma serricorne*, *Latheticus oryzae*, *Lathridius* spp., *Lema* spp., такие как *L. bilineata*, *L. melanopus*; *Leptinotarsa* spp., такие как *L. decemlineata*; *Leptispa pygmaea*, *Limonium californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Luperodes* spp., *Lyctus* spp., такие как *L. brunneus*; *Liogenys fuscus*, *Macroductylus* spp., такие как *M. subspinosus*; *Maladera matrida*, *Megaplatypus mutates*, *Megascelis* spp., *Melanotus communis*, *Meligethes* spp., такие как *M. aeneus*; *Melolontha* spp., такие как *M. hippocastani*, *M. melolontha*; *Metamasius hemipterus*, *Microtheca* spp., *Migdolus* spp., такие как *M. fryanus*, *Monochamus* spp., такие как *M. alternatus*; *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oberia brevis*, *Oemona hirta*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oulema melanopus*, *Oulema oryzae*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon* spp., такие как *P. brassicae*, *P. cochleariae*; *Phoracantha recurva*, *Phyllobius pyri*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllophaga* spp., такие как *P. helleri*; *Phyllotreta* spp., такие как *P. chrysocephala*, *P. nemorum*, *P. striolata*, *P. vittula*; *Phyllopertha horticola*, *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Psacotha hilaris*, *Psylliodes chrysocephala*, *Prostephanus truncatus*, *Psylliodes* spp., *Ptinus* spp., *Pulga saltona*, *Rhizopertha dominica*, *Rhynchophorus* spp., такие как *R. bilineatus*, *R. ferrugineus*, *R. palmarum*, *R. phoenicis*, *R. vulneratus*; *Saperda candida*, *Scolytus schevyrewi*, *Scyphophorus acupunctatus*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus* spp., такие как *S. granaria*, *S. oryzae*, *S. zeamais*; *Sphenophorus* spp., такие как *S. levis*; *Stegobium paniceum*,

Sternechus spp., такие как *S. subsignatus*; *Strophomorphus ctenotus*, *Symphyletes* spp., *Tanymecus* spp., *Tenebrio molitor*, *Tenebrioides mauretanicus*, *Tribolium* spp., такие как *T. castaneum*; *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., такие как *X. pyrrhoderus*; и *Zabrus* spp., такие как *Z. tenebrioides*;

насекомые из отряда двукрылых, например, *Aedes* spp., такие как *A. aegypti*, *A. albopictus*, *A. vexans*; *Anastrepha ludens*, *Anopheles* spp., такие как *A. albimanus*, *A. crucians*, *A. freeborni*, *A. gambiae*, *A. leucosphyrus*, *A. maculipennis*, *A. minimus*, *A. quadrimaculatus*, *A. sinensis*; *Bactrocera invadens*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., такие как *C. bezziana*, *C. hominivorax*, *C. macellaria*; *Chrysops atlanticus*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Cochliomyia* spp., такие как *C. hominivorax*; *Contarinia* spp., такие как *C. sorghicola*; *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., такие как *C. nigripalpus*, *C. pipiens*, *C. quinquefasciatus*, *C. tarsalis*, *C. tritaeniorhynchus*; *Culicoides furens*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Cuterebra* spp., *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Dasineura oxycoccana*, *Delia* spp., такие как *D. antique*, *D. coarctata*, *D. platura*, *D. radicum*; *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., такие как *D. suzukii*, *Fannia* spp., такие как *F. canicularis*; *Gastrophilus* spp., такие как *G. intestinalis*; *Geomyza tipunctata*, *Glossina* spp., такие как *G. fuscipes*, *G. morsitans*, *G. palpalis*, *G. tachinoides*; *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hylemyia* spp., такие как *H. platura*; *Hypoderma* spp., такие как *H. lineata*; *Hyppobosca* spp., *Hydrellia philippina*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza* spp., такие как *L. sativae*, *L. trifolii*; *Lucilia* spp., такие как *L. caprina*, *L. cuprina*, *L. sericata*; *Lycoria pectoralis*, *Mansonia titillanus*, *Mayetiola* spp., такие как *M. destructor*; *Musca* spp., такие как *M. autumnalis*, *M. domestica*; *Muscina stabulans*, *Oestrus* spp., такие как *O. ovis*; *Opomyza florum*, *Oscinella* spp., такие как *O. frit*; *Orseolia oryzae*, *Pegomya hysocyami*, *Phlebotomus argentipes*, *Phorbia* spp., такие как *P. antiqua*, *P. brassicae*, *P. coarctata*; *Phytomyza gymnostoma*, *Prosimulium mixtum*, *Psila rosae*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Rhagoletis* spp., такие как *R. cerasi*, *R. cingulate*, *R. indifferens*, *R. mendax*, *R. pomonella*; *Rivellia quadrifasciata*, *Sarcophaga* spp., такие как *S. haemorrhoidalis*; *Simulium vittatum*, *Sitodiplosis mosellana*, *Stomoxys* spp., такие как *S. calcitrans*; *Tabanus* spp., такие как *T. atratus*, *T. bovinus*, *T. lineola*, *T. similis*; *Tannia* spp., *Thecodiplosis japonensis*, *Tipula oleracea*, *Tipula paludosa* и *Wohlfahrtia* spp;

насекомые из отряда бахромчатокрылых, например, *Baliothrips biformis*, *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips* spp., *Echinothrips americanus*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., такие как *F. fusca*, *F. occidentalis*, *F. tritici*; *Heliothrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Microcephalothrips abdominalis*, *Neohydatothrips samayunkur*, *Pezothrips kellyanus*, *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., такие как *S. citri*, *S. dorsalis*, *S. perseae*; *Stenchaetothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Taeniothrips inconsequens*, *Thrips* spp., такие как *T. imagines*, *T. hawaiiensis*, *T. oryzae*, *T. palmi*, *T. parvispinus*, *T. tabaci*;

насекомые из отряда полужесткокрылых, например, *Acizzia jamatonica*, *Acrosternum* spp., такие как *A. hilare*; *Acyrtosiphon* spp., такие как *A. onobrychis*, *A. pisum*; *Adelges laricis*, *Adelges tsugae*, *Adelphocoris* spp., такие как *A. rapidus*, *A. superbus*; *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aulacorthum solani*, *Aleurocanthus woglumi*, *Aleurodes* spp., *Aleurodicus disperses*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrix* spp., *Amrasca* spp., *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis* spp., такие как *A. craccivora*, *A. fabae*, *A. forbesi*, *A. gossypii*, *A. grossulariae*, *A. maidiradicis*, *A. pomi*, *A. sambuci*, *A. schneideri*, *A. spiraecola*; *Arboridia apicalis*, *Arilus critatus*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacaspis yasumatsui*, *Aulacorthum solani*, *Bactericera cockerelli* (*Paratrioza cockerelli*), *Bemisia* spp., такие как *B. argentifolii*, *B. tabaci* (*Aleurodes tabaci*); *Blissus* spp., такие как *B. leucopterus*; *Brachycaudus* spp., такие как *B. cardui*, *B. helichrysi*, *B. persicae*, *B. prunicola*; *Brachycolus* spp., *Brachycorynella asparagi*, *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla* spp., такие как *C. fulguralis*, *C. pyricola* (*Psylla piri*); *Calligypona marginata*, *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Capitophorus horni*, *Carneocephala fulgida*, *Cavelerius* spp., *Ceraplastes* spp., *Ceratovacuna lanigera*, *Ceroplastes ceriferus*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita omukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Cimex* spp., такие как *C. hemipterus*, *C. lectularius*; *Coccoomytilus halli*, *Coccus* spp., такие как *C. hesperidum*, *C. pseudomagnoliarum*; *Corythucha arcuata*, *Creontiades dilutus*, *Cryptomyzus ribis*, *Chrysomphalus aonidum*, *Cryptomyzus ribis*, *Ctenarytaina spatulata*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dalbulus* spp., *Dasynus piperis*, *Dialeurodes* spp., такие как *D. citrifolii*; *Dalbulus maidis*, *Diaphorina* spp., такие как *D. citri*; *Diaspis* spp., такие как *D. bromeliae*; *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Doralis* spp., *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., такие как

D. plantaginea, *D. pyri*, *D. radicola*; *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysdercus* spp., такие как *D. cingulatus*, *D. intermedius*; *Dysmicoccus* spp., *Edessa* spp., *Geocoris* spp., *Empoasca* spp., такие как *E. fabae*, *E. solana*; *Epidiaspis leperii*, *Eriosoma* spp., такие как *E. lanigerum*, *E. pyricola*; *Erythroneura* spp., *Eurygaster* spp., такие как *E. integriceps*; *Euscelis bilobatus*, *Euschistus* spp., такие как *E. heros*, *E. impictiventris*, *E. servus*; *Fiorinia theae*, *Geococcus coffeae*, *Glycaspis brimblecombei*, *Halyomorpha* spp., такие как *H. halys*; *Heliopeltis* spp., *Homalodisca vitripennis* (= *H. coagulata*), *Horcias nobilellus*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Icerya* spp., такие как *I. purchase*; *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lecanoideus floccissimus*, *Lepidosaphes* spp., такие как *L. ulmi*; *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lipaphis erysimi*, *Lygus* spp., такие как *L. hesperus*, *L. lineolaris*, *L. pratensis*; *Maconellicoccus hirsutus*, *Marchalina hellenica*, *Macropes excavatus*, *Macrosiphum* spp., такие как *M. rosae*, *M. avenae*, *M. euphorbiae*; *Macrosteles quadrilineatus*, *Mahanarva fimbriolata*, *Megacopta cribraria*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrarius*, *Melanaphis sacchari*, *Melanocallis* (= *Tinocallis*) *caryaefoliae*, *Metcafiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzocallis coryli*, *Murgantia* spp., *Myzus* spp., такие как *M. ascalonicus*, *M. cerasi*, *M. nicotianae*, *M. persicae*, *M. varians*; *Nasonovia ribis-nigri*, *Neotoxoptera formosana*, *Neomegalotomus* spp., *Nephotettix* spp., такие как *N. malayanus*, *N. nigropictus*, *N. parvus*, *N. virescens*; *Nezara* spp., такие как *N. viridula*; *Nilaparvata lugens*, *Nysius huttoni*, *Oebalus* spp., такие как *O. pugnax*; *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Oxycaraenus hyalinipennis*, *Parabemisia myricae*, *Parlatoria* spp., *Parthenolecanium* spp., такие как *P. corni*, *P. persicae*; *Pemphigus* spp., такие как *P. bursarius*, *P. populivenerae*; *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phenacoccus* spp., такие как *P. aceris*, *P. gossypii*; *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., такие как *P. devastatrix*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., такие как *P. guildinii*; *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., такие как *P. citri*, *P. ficus*; *Prosapia bicincta*, *Protopulvinaria pyriformis*, *Psallus seriatus*, *Pseudacysta perseae*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., такие как *P. comstocki*; *Psylla* spp., такие как *P. mali*; *Pteromalus* spp., *Pulvinaria amygdali*, *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., такие как *Q. perniciosus*; *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Reduvius senilis*, *Rhizoecus americanus*, *Rhodnius* spp., *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum* spp., такие как *R. pseudobrassicae*, *R. insertum*, *R. maidis*, *R. padi*; *Sagatodes* spp.,

Sahlbergella singularis, *Saissetia* spp., *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Scaptocoris* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Scotinophora* spp., *Selenaspis articulatus*, *Sitobion avenae*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Solubea insularis*, *Spissistilus festinus* (= *Stictocephala festina*), *Stephanitis nashi*, *Stephanitis pyrioides*, *Stephanitis takeyai*, *Tenalaphara malayensis*, *Tetraleurodes perseae*, *Therioaphis maculate*, *Thyanta* spp., такие как *T. accerra*, *T. perditor*; *Tibraca* spp., *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., такие как *T. aurantii*; *Trialeurodes* spp., такие как *T. abutilonea*, *T. ricini*, *T. vaporariorum*; *Triatoma* spp., *Triozia* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., такие как *U. citri*, *U. yanonensis* и *Viteus vitifolii*,

насекомые из отряда перепончатокрылых, например, *Acanthomyops interjectus*, *Athalia rosae*, *Atta* spp., такие как *A. capiguara*, *A. cephalotes*, *A. cephalotes*, *A. laevigata*, *A. robusta*, *A. sexdens*, *A. texana*, *Bombus* spp., *Brachymyrmex* spp., *Camponotus* spp., такие как *C. floridanus*, *C. pennsylvanicus*, *C. modoc*; *Cardiocondyla nuda*, *Chalibion sp*, *Crematogaster* spp., *Dasymutilla occidentalis*, *Diprion* spp., *Dolichovespula maculata*, *Dorymyrmex* spp., *Dryocosmus kuriphilus*, *Formica* spp., *Hoplocampa* spp., такие как *H. minuta*, *H. testudinea*; *Iridomyrmex humilis*, *Lasius* spp., такие как *L. niger*, *Linepithema humile*, *Liometopum* spp., *Leptocybe invasa*, *Monomorium* spp., такие как *M. pharaonis*, *Monomorium*, *Nylandria fulva*, *Pachycondyla chinensis*, *Paratrechina longicornis*, *Paravespula* spp., такие как *P. germanica*, *P. pennsylvanica*, *P. vulgaris*; *Pheidole* spp., такие как *P. megacephala*; *Pogonomyrmex* spp., такие как *P. barbatus*, *P. californicus*, *Polistes rubiginosa*, *Prenolepis imparis*, *Pseudomyrmex gracilis*, *Schelipron* spp., *Sirex cyaneus*, *Solenopsis* spp., такие как *S. geminata*, *S. invicta*, *S. molesta*, *S. richteri*, *S. xyloni*, *Sphecius speciosus*, *Sphex* spp., *Tapinoma* spp., такие как *T. melanocephalum*, *T. sessile*; *Tetramorium* spp., такие как *T. caespitum*, *T. bicarinatum*, *Vespa* spp., такие как *V. crabro*; *Vespula* spp., такие как *V. squamosal*; *Wasmannia auropunctata*, *Xylocopa* sp.;

насекомые из отряда прямокрылых, например, *Acheta domesticus*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, *Ceuthophilus* spp., *Diastramma asynamora*, *Doclostaurus maroccanus*, *Gryllotalpa* spp., такие как *G. africana*, *G. gryllotalpa*; *Gryllus* spp., *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Locusta* spp., такие как *L. migratoria*, *L. pardalina*; *Melanoplus* spp., такие как *M. bivittatus*, *M. femurrubrum*, *M. mexicanus*, *M. sanguinipes*, *M. spretus*; *Nomadacris*

septemfasciata, *Oedaleus senegalensis*, *Scapteriscus* spp., *Schistocerca* spp., такие как *S. americana*, *S. gregaria*, *Stemopelmatus* spp., *Tachycines asynamoros* и *Zonozerus variegatus*;

вредители из класса паукообразных, например, акаридов, к примеру, из семейств Argasidae, Ixodidae и Sargoptidae, такие как *Amblyomma* spp. (например, *A. americanum*, *A. variegatum*, *A. maculatum*), Argas spp., такие как *A. persicu*), *Boophilus* spp., такие как *B. annulatus*, *B. decoloratus*, *B. microplus*, *Dermacentor* spp., такие как *D. silvarum*, *D. andersoni*, *D. variabilis*, *Hyalomma* spp., такие как *H. truncatum*, *Ixodes* spp., такие как *I. ricinus*, *I. rubicundus*, *I. scapularis*, *I. holocyclus*, *I. pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Ornithodoros* spp., такие как *O. moubata*, *O. hermsi*, *O. turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes* spp., такие как *P. ovis*, *Rhipicephalus* spp., такие как *R. sanguineus*, *R. appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., такие как *S. Scabiei*; и семейства Eriophyidae, включая *Aceria* spp., такие как *A. sheldoni*, *A. anthocoptes*, *Acallitus* spp., *Aculops* spp., такие как *A. lycopersici*, *A. pelekassi*; *Aculus* spp., такие как *A. schlehtendali*; *Colomerus vitis*, *Epitrimerus pyri*, *Phyllocoptruta oleivora*; *Eriophytes ribis* и *Eriophyes* spp., такие как *Eriophyes sheldoni*; семейства Tarsonemidae, включая *Hemitarsonemus* spp., *Phytonemus pallidus* and *Polyphagotarsonemus latus*, *Stenotarsonemus* spp. *Steneotarsonemus spinki*; семейства Tenuipalpidae, включая *Brevipalpus* spp., такие как *B. phoenicis*; семейства Tetranychidae, включая *Eotetranychus* spp., *Eutetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Petrobia latens*, *Tetranychus* spp., такие как *T. cinnabarinus*, *T. evansi*, *T. kanzawai*, *T. pacificus*, *T. phaseolus*, *T. telarius* and *T. urticae*; *Bryobia praetiosa*; *Panonychus* spp., такие как *P. ulmi*, *P. citri*; *Metatetranychus* spp. и *Oligonychus* spp., такие как *O. pratensis*, *O. perseae*, *Vasates lycopersici*; *Raoiella indica*, семейства Carpoglyphidae включая *Carpoglyphus* spp.; *Penthaleidae* spp., такие как *Halotydeus destructor*; семейства Demodicidae с видами, такими как *Demodex* spp.; семейства Trombicidea, включая *Trombicula* spp.; семейства Macropuissidae включая *Ornithonyssus* spp.; семейства Pyemotidae, включая *Pyemotes tritici*; *Tyrophagus putrescentiae*; семейства Acaridae, включая *Acarus siro*; семейства Araneida, включая *Latrodectus mactans*, *Tegenaria agrestis*, *Chiracanthium sp*, *Lycosa sp* *Achaearanea tepidariorum* и *Loxosceles reclusa*;

вредители из филума нематод, например, нематоды, паразитирующие на растениях, такие как яванские галловые нематоды, *Meloidogyne* spp., такие как *M. hapla*, *M. incognita*, *M. javanica*; цистообразующие нематоды, *Globodera* spp., такие как *G. rostochiensis*; *Heterodera* spp., такие как *H. avenae*, *H. glycines*, *H. schachtii*, *H. trifolii*; галлообразующие нематоды *Anguina* spp.; стеблевые и листовые нематоды, *Aphelenchoides* spp., такие как *A. besseyi*; жалящие нематоды, *Belonolaimus* spp., такие как *B. longicaudatus*; сосновые нематоды, *Bursaphelenchus* spp., такие как *B. lignicolus*, *B. xylophilus*; кольчатые нематоды, *Criconema* spp., *Criconemella* spp., такие как *C. xenoplax* и *C. ornata*; и, *Criconemoides* spp., такие как *Criconemoides informis*; *Mesocriconema* spp.; стеблевые и луковичные нематоды, *Ditylenchus* spp., такие как *D. destructor*, *D. dipsaci*; шилоносые нематоды, *Dolichodoros* spp.; спиральные нематоды, *Heliocotylenchus multicinctus*; оболочковые и трубчатые нематоды, *Hemicycliophora* spp. и *Hemicriconemoides* spp.; *Hirshmanniella* spp.; ланцетоподобные нематоды, *Hoploaimus* spp.; нематоды ненастоящих корневых наростов, *Nacobbus* spp.; иглоподобные нематоды, *Longidorus* spp., такие как *L. elongatus*; ранящие нематоды, *Pratylenchus* spp., такие как *P. brachyurus*, *P. neglectus*, *P. penetrans*, *P. curvatus*, *P. goodeyi*; роющие нематоды, *Radopholus* spp., такие как *R. similis*; *Rhadopholus* spp.; *Rhodopholus* spp.; почковидные нематоды, *Rotylenchus* spp., такие как *R. robustus*, *R. reniformis*; *Scutellonema* spp.; нематода, вызывающая тупоконечность корней, *Trichodoros* spp., такие как *T. obtusus*, *T. primitivus*; *Paratrichodoros* spp., такие как *P. minor*; карликовые нематоды, *Tylenchorhynchus* spp., такие как *T. claytoni*, *T. dubius*; цитрусовые нематоды, *Tylenchulus* spp., такие как *T. semipenetrans*; кинжальные нематоды, *Xiphinema* spp.; и другие виды нематод, паразитирующих на растениях.

Насекомые из отряда таракановых, например *Macrotermes* spp., такие как *M. natalensis*; *Cornitermes cumulans*, *Procornitermes* spp., *Globitermes sulfureus*, *Neocapritermes* spp., такие как *N. opacus*, *N. parvus*; *Odontotermes* spp., *Nasutitermes* spp., такие как *N. corniger*; *Coptotermes* spp., такие как *C. formosanus*, *C. gestroi*, *C. acinaciformis*; *Reticulitermes* spp., такие как *R. hesperus*, *R. tibialis*, *R. speratus*, *R. flavipes*, *R. grassei*, *R. lucifugus*, *R. virginicus*; *Heterotermes* spp., такие как *H. aureus*, *H. longiceps*, *H. tenuis*; *Cryptotermes* spp., такие как *C. brevis*, *C. cavifrons*; *Incisitermes* spp., такие как *I. minor*, *I. snyderi*; *Marginitermes hubbardi*, *Kaloterme flavicollis*, *Neotermes* spp., такие как *N.*

castaneus, *Zootermopsis* spp., такие как *Z. angusticollis*, *Z. nevadensis*, *Mastotermes* spp., такие как *M. darwiniensis*; *Blatta* spp., такие как *B. orientalis*, *B. lateralis*; *Blattella* spp., такие как *B. asahinae*, *B. germanica*; *Rhyparobia maderae*, *Panchlora nivea*, *Periplaneta* spp., такие как *P. americana*, *P. australasiae*, *P. brunnea*, *P. fuliginosa*, *P. japonica*; *Supella longipalpa*, *Parcoblatta pennsylvanica*, *Eurycotis floridana*, *Pycnoscelus surinamensis*.

Насекомые из отряда блохи, например, *Cediopsylla simplex*, *Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides* spp., такие как *C. felis*, *C. canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Trichodectes canis*, *Tunga penetrans* и *Nosopsyllus fasciatus*.

Насекомые из отряда щетинохвостки, например, *Lepisma saccharina*, *Ctenolepisma urbana* и *Thermobia domestica*.

Вредители из класса губоногих, например, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp., такие как *Scutigera coleoptrata*;

Вредители из класса двупарноногих, например, *Blaniulus guttulatus*, *Julus* spp., *Narceus* spp.

Вредители из класса симфил, например, *Scutigerebella immaculata*.

Насекомые из отряда кожистокрылых, например, *Forficula auricularia*.

Насекомые из отряда влохвосток, например, *Onychiurus* spp., такие как *Onychiurus armatus*.

Вредители из отряда равноногих, например, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Насекомые из отряда вшей, например, *Damalinia* spp., *Pediculus* spp., такие как *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pediculus humanus humanus*; *Pthirus pubis*, *Haematopinus* spp., такие как *Haematopinus eurytenuis*, *Haematopinus suis*; *Linognathus* spp., такие как *Linognathus vituli*; *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* и *Solenopotes capillatus*, *Trichodectes* spp.

Примеры других видов вредителей, с которыми можно вести борьбу при помощи соединений формулы (I) включают: из филума моллюски, класс двустворчатые, например, *Dreissena* spp.; класс брюхоногие, например, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Pomacea canaliculata*, *Succinea* spp.; из класса гельминтов, например, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*,

Brugia timori, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllobothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., такие как *Haemonchus contortus*; *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostromylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoraria*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

В контексте настоящего изобретения термин "сельскохозяйственная культура" относится как к растущим, так и к собранным сельскохозяйственным культурам.

В контексте настоящего изобретения термин "растение" охватывает злаковые, например, твердую пшеницу и другие сорта пшеницы, рожь, ячмень, тритикале, овес, рис или кукурузу (кормовую кукурузу и сахарную кукурузу/сладкую и полевую кукурузу); свеклу, например, сахарную свеклу или кормовую свеклу; фруктовые растения, такие как семечковые плоды, косточковые плоды или ягодные фрукты, например, яблони, груши, сливы, персики, нектарины, миндаль, вишни, папайя, клубнику, малину, смородину или крыжовник; бобовые растения, такие как, чечевица, горох, люцерна или соевые бобы; масличные растения, такие как, семена рапса (рапс масличный), репа масличная, горчица, оливы, подсолнечник, кокосовый орех, бобы какао, клещевина обыкновенная, пальмы масличные, земляные орехи или соевые бобы; тыквенные, такие как, тыква крупноплодная, тыква обыкновенная, огурцы или дыни; волокнистые растения, такие как, хлопчатник, лен, конопля или джут; цитрусовые, такие как, апельсины, лимоны, грейпфруты или мандарины; овощные растения, такие как, баклажан, шпинат, салат-латук (например, салат айсберг), цикорий, кочанная капуста, спаржа, капустные растения, морковь, лук, чеснок, лук-порей, томаты, картофель, тыква или стручковый перец; лавровые растения, такие как, авокадо, корица или камфара; энергетические и сырьевые растения, такие как, кукуруза, соевые бобы, семена рапса, сахарный тростник или пальма масличная; табак; орехи, например, грецкий орех; фисташковый орех; кофе; чай; бананы; виноград (столовый виноград и виноград для сока и вина); хмель; сладкая трава (также называемая стевией); растения природного каучука или декоративные и лесные растения, такие как цветы (например, гвоздика, петунии, герань/пеларгония, анютины глазки и бальзамин), кустарники, широколиственные деревья (например, тополь) или вечнозеленые растения, например, хвойные деревья; эвкалипт; дернину; газонные травы; траву, такую как трава для корма животным или декоративного использования. Предпочтительные растения включают картофель, сахарную свеклу, табак, пшеницу, рожь, ячмень, овес, рис, кукурузу, хлопчатник, соевые бобы, семена рапса, бобовые культуры, подсолнечник, кофе или сахарный тростник; фруктовые; виноград; декоративные растения; или овощные культуры, такие как огурцы, томаты, бобы или тыквенные.

Используемый в настоящем изобретении термин "культурные растения" также включает в себя растения, которые были модифицированы путем мутагенеза или генной инженерии, чтобы придать растению новый признак или модифицировать уже существующий признак.

Мутагенез включает в себя методы случайного мутагенеза с использованием рентгеновских или мутагенных химических веществ, а также методы направленного мутагенеза для создания мутаций в определенном локусе генома растения. В методиках направленного мутагенеза часто используют олигонуклеотиды или белки, такие как CRISPR/Cas, нуклеазы с цинковыми пальцами, TALEN или мегануклеазы для достижения целевого эффекта.

В генной инженерии обычно используют методы рекомбинантной ДНК для создания модификаций в геноме растений, которые в естественных условиях не могут быть легко получены путем скрещивания, мутагенеза или естественной рекомбинации. Как правило, один или несколько генов интегрированы в геном растения, чтобы добавить признак или улучшить признак. Эти интегрированные гены в данной области также называют трансгенами, при этом растения, содержащие такие трансгены, называют трансгенными растениями. Процесс трансформации растений обычно приводит к нескольким трансформационным событиям, которые отличаются геномным локусом, в который интегрирован трансген. Растения, содержащие конкретный трансген в определенном геномном локусе, обычно описаны как включающие в себя конкретное "событие", которое известно под конкретным названием события. Признаки, которые были введены в растения или модифицированы, включают в себя, в частности, устойчивость к гербицидам, устойчивость к насекомым, повышенную урожайность и устойчивость к абиотическим условиям, таким как засуха.

Устойчивость к гербицидам была создана с помощью мутагенеза, а также с помощью генетической

инженерии. Растения, которым с помощью обычных методов мутагенеза и селекции придали устойчивость к гербицидам-ингибиторам ацетолактатсинтазы (ALS), относятся сорта растений, коммерчески доступные под названием Clearfield®. Однако большинство признаков устойчивости к гербицидам было создано с помощью трансгенов.

Была создана гербицидная устойчивость к глифосату, глюфосинату, 2,4-D, дикамба, оксиниловым гербицидам, таким как бромоксинил и иоксинил, гербицидам сульфонилмочевины, гербицидам-ингибиторам ALS и ингибиторам 4-гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD), таким как изоксафлутол и мезотрион.

Трансгены, которые были использованы для обеспечения признаков устойчивости к гербицидам, включают: для устойчивости к глифосату: *cp4 epsps*, *epsps grg23ace5*, *mepsps*, *2mepsps*, *gat4601*, *gat4621* и *goxv247*, для устойчивости к глюфосинату: *pat* и *bar*, для устойчивости к 2,4-D: *aad-1* и *aad-12*, для устойчивости к дикамба: *dmo*, для устойчивости к оксиниловым гербицидам: *bxn*, для устойчивости к гербицидам сульфонилмочевины: *zm-hra*, *csr1-2*, *gm-hra*, *S4-HrA*, для устойчивости к гербицидам-ингибиторам ALS: *csr1-2*, для устойчивости к гербицидам-ингибиторам HPPD: *hppdPF*, *W336* и *avhppd-03*.

События трансгенной кукурузы, содержащие гены устойчивости к гербицидам, представляют собой, например, но не исключая других: DAS40278, MON801, MON802, MON809, MON810, MON832, MON87411, MON87419, MON87427, MON88017, MON89034, NK603, GA21, MZHG0JG, HCEM485, VCO-Ø1981-5, 676, 678, 680, 33121, 4114, 59122, 98140, Bt10, Bt176, CBH-351, DBT418, DLL25, MS3, MS6, MZIR098, T25, TC1507 и TC6275.

События трансгенных соевых бобов, содержащие гены устойчивости к гербицидам, представляют собой, например, но не исключая других: GTS 40-3-2, MON87705, MON87708, MON87712, MON87769, MON89788, A2704-12, A2704-21, A5547-127, A5547-35, DP356043, DAS44406-6, DAS68416-4, DAS-81419-2, GU262, SYHTØH2, W62, W98, FG72 и CV127.

События трансгенного хлопчатника, содержащие гены устойчивости к гербицидам, представляют собой, например, но не исключая других: 19-51a, 31707, 42317, 81910, 281-24-236, 3006-210-23, BXN10211, BXN10215, BXN10222, BXN10224, MON1445, MON1698, MON88701, MON88913, GHB119, GHB614, LLCotton25, T303-3 и T304-40.

События трансгенной канолы, содержащие гены устойчивости к гербицидам, представляют собой, например, но не исключая других: MON88302, HCR-1, HCN10, HCN28, HCN92, MS1, MS8, PHY14, PHY23, PHY35, PHY36, RF1, RF₂ и RF3.

Устойчивость к насекомым в основном была создана путем переноса бактериальных генов инсектицидных белков растениям. Наиболее часто применяемыми трансгенами являются гены токсинов *Bacillus sp.* и их синтетические варианты, такие как *cry1A*, *cry1Ab*, *cry1Ab-Ac*, *cry1Ac*, *cry1A.105*, *cry1F*, *cry1Fa2*, *cry2Ab2*, *cry2Ae*, *mcry3A*, *ecry3.1Ab*, *cry3Bb1*, *cry34Ab1*, *cry35Ab1*, *cry9C*, *vip3A(a)*, *vip3Aa20*. Тем не менее, гены растительного происхождения были перенесены и на другие растения. В частности, гены, кодирующие ингибиторы протеаз, такие как *CpTI* и *pinII*. В другом подходе трансгены используются для получения двуцепочечной РНК в растениях для нацеливания на и понижающей регуляции генов насекомых. Примером такого трансгена является *dvsnf7*.

События трансгенной кукурузы, содержащие гены инсектицидных белков или двуцепочечной РНК, например, но не исключая других: Bt10, Bt11, Bt176, MON801, MON802, MON809, MON810, MON863, MON87411, MON88017, MON89034, 33121, 4114, 5307, 59122, TC1507, TC6275, CBH-351, MIR162, DBT418 и MZIR098.

События трансгенных соевых бобов, содержащие гены инсектицидных белков или двуцепочечной РНК, например, но не исключая других: MON87701, MON87751 и DAS-81419.

События трансгенного хлопчатника, содержащие гены инсектицидных белков или двуцепочечной РНК, например, но не исключая других: SGK321, MON531, MON757, MON1076, MON15985, 31707, 31803, 31807, 31808, 42317, BNLA-601, событие 1, COT67B, COT102, T303-3, T304-40, GFM Cry1A, GK12, MLS 9124, 281-24-236, 3006-210-23, GHB119 и SGK321.

Повышенный урожай был получен за счет увеличения биомассы колоса с использованием трансгена *athb17*, присутствующего в событии кукурузы MON87403, или путем усиления фотосинтеза с использованием трансгена *bbx32*, присутствующего в событии сои MON87712.

Культурные растения с модифицированным содержанием масла были созданы с использованием трансгенов: *gm-fad2-1*, *PJ.D6D*, *Nc.Fad3*, *fad2-1A* и *fatb1-A*. События соевых бобов, содержащие по меньшей мере один из этих генов, представляют собой: 260-05, MON87705 и MON87769.

Устойчивость к абиотическим условиям, в частности, устойчивость к засухе, была создана с использованием трансгена *cspB*, содержащегося в событии кукурузы MON87460 и с использованием трансгена *Наhb-4*, содержащегося в событии соевых бобов IND-ØØ41Ø-5.

Признаки часто сочетают путем комбинирования генов в трансформационном событии или путем комбинирования различных событий в процессе размножения. Предпочтительной комбинацией признаков является гербицидная устойчивость к разным группам гербицидов, устойчивость к различным видам насекомых, в частности, устойчивость к чешуекрылым и жесткокрылым насекомым, гербицидная устой-

чивость с одним или несколькими типами устойчивости к насекомым, гербицидная устойчивость вместе с повышенным урожаем, а также комбинация гербицидной устойчивости и устойчивости и абиотическим условиям.

Растения, обладающие сингулярными или пирамидированными друг на друга признаками, а также гены и события, обеспечивающие эти признаки, хорошо известны в данной области. Например, подробная информация о мутагенизированных или интегрированных генах и соответствующих событиях доступна на веб-сайтах организаций "International Service for the Acquisition of AgrI.biotech Applications (ISα)" (<http://www.isaaa.org/gmaprovaldatabase>) и "Center for Environmental Risk Assessment (CERA)" (<http://cera-gmc.org/GMCropDatabase>). Дополнительную информацию о конкретных событиях и способах их обнаружения можно найти для событий канолы MS1, MS8, RF3, GT73, MON88302, KK179 в WO 01/031042, WO 01/041558, WO 01/041558, WO 02/036831, WO 11/153186, WO 13/003558, для событий хлопчатника MON1445, MON15985, MON531(MON15985), LLCotton25, MON88913, COT102, 281-24-236, 3006-210-23, COT67B, GHB614, T304-40, GHB119, MON88701, 81910 в WO 02/034946, WO 02/100163, WO 02/100163, WO 03/013224, WO 04/072235, WO 04/039986, WO 05/103266, WO 05/103266, WO 06/128573, WO 07/017186, WO 08/122406, WO 08/151780, WO 12/134808, WO 13/112527, для событий кукурузы GA21, MON810, DLL25, TC1507, MON863, MIR604, LY038, MON88017, 3272, 59122, NK603, MIR162, MON89034, 98140, 32138, MON87460, 5307, 4114, MON87427, DAS40278, MON87411, 33121, MON87403, MON87419 в WO 98/044140, US 02/102582, US 03/126634, WO 04/099447, WO 04/011601, WO 05/103301, WO 05/061720, WO 05/059103, WO 06/098952, WO 06/039376, US 2007/292854, WO07/142840, WO 07/140256, WO 08/112019, WO 09/103049, WO 09/111263, WO 10/077816, WO 11/084621, WO 11/062904, WO 11/022469, WO 13/169923, WO 14/116854, WO 15/053998, WO 15/142571, для событий картофеля E12, F10, J3, J55, V11, X17, Y9 в WO 14/178910, WO 14/178913, WO 14/178941, WO 14/179276, WO 16/183445, WO 17/062831, WO 17/062825, для событий риса LLRICE06, LLRICE601, LLRICE62 в WO 00/026345, WO 00/026356, WO 00/026345 для событий соевых бобов H7-1, MON89788, A2704-12, A5547-127, DP305423, DP356043, MON87701, MON87769, CV127, MON87705, DAS68416-4, MON87708, MON87712, SYHT0H2, DAS81419, DAS81419 x DAS44406-6, MON87751 в WO 04/074492, WO 06/130436, WO 06/108674, WO 06/108675, WO 08/054747, WO 08/002872, WO 09/064652, WO 9/102873, WO 10/080829, WO 10/037016, WO 11/066384, WO 11/034704, WO 12/051199, WO 12/082548, WO 13/016527, WO 13/016516, WO 14/201235.

Применение формы В на культурных растениях может приводить к эффектам, специфичным для культурного растения, содержащего определенный ген или событие. Эти эффекты могут включать изменения в поведении роста или изменение устойчивости к факторам биотического или абиотического стресса. Такие эффекты могут, в частности, включать в себя повышенную урожайность, повышенную устойчивость или толерантность к насекомым, нематодам, грибковым, бактериальным, микоплазменным, вирусным или виридным патогенам, а также раннюю силу, раннее или замедленное созревание, устойчивость к холоду или жаре, а также измененный спектр или содержание аминокислот или жирных кислот.

Неожиданно было обнаружено, что пестицидная активность формы В может быть усилена инсектицидным признаком модифицированного растения. Кроме того, было обнаружено, что соединения в соответствии с настоящим изобретением подходят для предотвращения устойчивости насекомых к инсектицидному признаку или для борьбы с вредителями, которые уже стали устойчивыми инсектицидному признаку модифицированного растения. Более того, форма В может быть пригодна для борьбы с вредителями, против которых инсектицидный признак не эффективен, так что можно с успехом использовать дополнительную инсектицидную активность.

Термин "материал для размножения растений" относится ко всем генеративным частям растения, таким как семена и вегетативный материал растения, такой как черенки и клубни (например, картофель), который можно использовать для размножения растения. Он охватывает семена, корни, плоды, клубни, луковицы, корневища, ростки, побеги и другие части растений, включая саженцы и молодые растения, которые должны быть пересажены после прорастания или после появления из почвы. Эти материалы для размножения растений могут быть обработаны профилактически соединением для защиты растений или во время, или до высадки или пересадки.

Термин "семя" охватывает семена и отростки растений всех видов, включая, но не ограничиваясь ними, целые семена, части семян, боковые побеги, клубнелуковицы, луковицы, плоды, клубни, зерно, черенки, отрезанные побеги и т.п., и в предпочтительном варианте означает целые семена.

Специалисту в данной области техники будет понятно, что форма В будет применена в пестицидно эффективном количестве. Как правило, понятие "пестицидно эффективное количество" означает количество формы В или смеси с другим пестицидом, необходимое для достижения видимого эффекта на рост, в том числе эффекты некроза, гибели, задержки развития, предотвращения и удаления, уничтожения или другого уменьшения численности и активности целевых организмов. Пестицидно эффективное количество может варьироваться для различных соединений/композиций, используемых в изобретении. Пестицидно эффективное количество композиций также зависит от преобладающих условий, таких, как желаемое пестицидное действие и его продолжительность, погода, целевые виды, местоположение, способ

применения и т.п.

В случае обработки почвы, внесения в борозды или нанесения на место обитания или размножения вредителей количество активного вещества находится в диапазоне от 0,0001 до 500 г на 100 м², предпочтительно от 0,001 до 20 г на 100 м².

Для применения в обработке сельскохозяйственных культур, например, при нанесении на листья норма расхода формы В может находиться в диапазоне от 0,0001 г до 4000 г на гектар, например, от 1 г до 2 кг на гектар или от 1 г до 750 г на гектар, желательно от 1 г до 100 г на гектар, более предпочтительно от 10 г до 50 г на гектар, например, от 10 до 20 г на гектар, от 20 до 30 г на гектар, от 30 до 40 г на гектар, или от 40 до 50 г на гектар.

Форма В в соответствии с настоящим изобретением и составы для защиты растений, содержащие форму В, в частности, пригодны для применения в обработке семян, чтобы защитить семена от насекомых вредителей, в особенности, почвенных насекомых вредителей, и появившиеся корни и побеги сеянцев от насекомых, в частности от почвенных и листовых насекомых. Поэтому изобретение также относится к способу защиты семян от насекомых, в частности, от почвенных насекомых и корней, и побегов саженцев от насекомых, в частности, от почвенных и листовых насекомых, указанный способ включает в себя обработку семян перед высеванием и/или после предварительного проращивания соединением в соответствии с изобретением. Предпочтение отдают защите корней и побегов саженцев. Более предпочтительной является защита побегов саженцев от жалящих и сосущих насекомых, жующих насекомых и нематод.

Термин "обработка семян" включает все пригодные методики обработки семян, известные в уровне техники, такие как протравливание семян, покрытие семян, опыливание семян, пропитывание семян, дражирование семян и способы внесения в борозду. Предпочтительно обработку семян активным соединением осуществляют путем распыления или опыливание семян перед посевом растений и до появления растений.

Настоящее изобретение также охватывает семена, покрытые или содержащие активное соединение. Термин "покрытый и/или содержащий" в основном означает, что активное вещество находится на большей части поверхности продукта для размножения во время нанесения, хотя большая или меньшая часть вещества может проникать в продукт для размножения, в зависимости от способа применения. Когда указанный продукт для размножения (пересаживают) высаживают, он может поглощать активное вещество.

Пригодные семена представляют собой, например, семена злаковых культур, корнеплодов, масличных культур, овощей, пряностей, декоративных растений, например, семена твердой и другой пшеницы, ячменя, овса, ржи, кукурузы (кормовой кукурузы и сахарной кукурузы/сладкой и полевой кукурузы), соевых бобов, масличных культур, крестоцветных, хлопчатника, подсолнечника, бананов, риса, масличного рапса, масличной репы, сахарной свеклы, кормовой свеклы, баклажан, картофеля, травы, газонной травы, дерна, кормовой травы, томатов, лука-порея, тыквы обыкновенной/тыквы крупноплодной, капусты, салата айсберг, перца, огурцов, дыни, видов Brassica, дыни, бобов, гороха, чеснока, лука, моркови, клубневых растений, таких как картофель, сахарного тростника, табака, винограда, петунии, герани/пеларгонии, анютиных глазок и бальзамина.

К тому же, форма В может быть также применена для обработки семян из растений, которые были модифицированы посредством мутагенеза или генной инженерии, и которые, например, устойчивы к действию гербицидов, или фунгицидов или инсектицидов. Такие модифицированные растения были описаны подробно выше.

Обычные составы для обработки семян включают, например, текучие концентраты FS, растворы LS, суспензии (SE), порошки для сухой обработки DS, диспергируемые в воде порошки для суспензионной обработки WS, растворимые в воде порошки SS и эмульсии ES и EC, и гелевый состав GF. Эти составы можно наносить на семена в разбавленном или неразбавленном виде. Нанесение на семена осуществляют перед посевом, или непосредственно на семена, или после того, как семена были предварительно пророщены. Предпочтительно, составы наносят таким образом, что не происходит прорастание.

Концентрации активных веществ в готовых к применению составах, содержащих кристаллическую форму В, которые могут быть получены после от двух- до десятикратного разбавления, предпочтительно составляют от 0,01 до 60 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 40 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления для обработки семян применяют состав FS. Обычно, такой состав FS содержит от 1 до 800 г/л активного вещества, от 1 до 200 г/л поверхностно-активного вещества, от 0 до 200 г/л антифриза, от 0 до 400 г/л связующего вещества, от 0 до 200 г/л пигмента и до 1 литра воды.

Следующие ниже иллюстрации и примеры служат для пояснения изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие.

Фигуры.

На фиг. 1 представлена картина рентгеновской порошковой дифракции формы В, полученная из примера 1 с применением аналитического протокола 1.1.

На фиг. 2 представлена картина рентгеновской порошковой дифракции формы А, полученная из

сравнительного примера 1 с применением аналитического протокола 1.1.

На фиг. 3а представлены наложенные рентгеновские порошковые дифракционные картины формы А (вверху) и формы В (внизу).

На фиг. 3б в увеличенном масштабе представлены наложенные рентгеновские порошковые дифракционные картины формы А (вверху) и формы В (внизу) в 2θ диапазоне 14 - 26°.

На фиг. 4а представлен полуколичественный спектр твердотельного ^{13}C ЯМР формы В, полученный из примера 1 с применением аналитического протокола 1.5(а). Цифры над пиками показывают химический сдвиг в зависимости от ТМС.

На фиг. 4б представлен количественный спектр твердотельного ^{13}C ЯМР формы В, полученный из примера 1 с применением аналитического протокола 1.5(б) в области от 50 до 0 част. на млн. Цифры над пиками показывают химический сдвиг в зависимости от ТМС. Цифры под пиками представляют собой интегралы, стандартизованные до 100%.

На фиг. 5а представлен полуколичественный спектр твердотельного ^{13}C ЯМР формы А, полученный из сравнительного примера 1 с применением аналитического протокола 1.5(а). Цифры над пиками показывают химический сдвиг в зависимости от ТМС.

На фиг. 5б представлен количественный спектр твердотельного ^{13}C ЯМР формы В, полученный из сравнительного примера 1 с применением аналитического протокола 1.5(б) в области от 50 до 0 част. на млн. Цифры над пиками показывают химический сдвиг в зависимости от ТМС. Цифры под пиками представляют собой интегралы, стандартизованные до 100%.

На фиг. 6 представлена элементарная ячейка кристаллическая структура формы В. Атомы водорода не показаны.

Аналитические протоколы.

1.1. Порошковая рентгеновская дифракция (ПРД).

Лабораторные картины ПРД были записаны с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ в геометрии отражения (Bragg-Brentano). Образец помещают в держатель образца из монокристалла кремния глубиной 0,2 мм и аккуратно и точно выравнивают. Напряжение на трубке составляет 45 кВ, а ток составляет 40 мА. Данные ПРД собирают при комнатной температуре в диапазоне от $2\theta = 3.0^\circ$ - 40.0° с приращениями $0,017^\circ$ и временем измерения от 20 до 200 с/шаг.

1.2. Термогравиметрия (ТГМ).

Данные ТГМ записывали с помощью TG/DTA 7200 (SII Nano Technology Inc). Образцы помещали в стандартные платиновые кюветы. Размер образца в каждом случае составлял от 2 до 10 мг. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Во время эксперимента образцы продували потоком синтетического воздуха.

1.3. Динамическая сканирующая калориметрия (ДСК) Данные ДСК записывали с помощью модуля Mettler Toledo DSC 823e/700/229. Образцы помещали в стандартные алюминиевые кюветы. Размер образца в каждом случае составлял от 1 до 10 мг. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Во время эксперимента образцы продували потоком азота. Точка начала эндотермического явления указана как точка плавления.

1.4. Рентгеновская дифракция на монокристалле.

Был приготовлен монокристалл с размерами, как описано в примере 3 и подвергнут дифракции рентгеновских лучей на монокристалле для анализа структуры. Данные по дифракции рентгеновских лучей собирали на дифрактометре Bruker AXS 8D Pro-spector при 100 К с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5418 Å). Изображения были обработаны с помощью Saint (от Bruker AXS), а структура расшифрована с помощью SHELXS и уточнена с помощью SHELXL.

1.5. Твердотельная спектроскопия ЯМР (ЯМР).

Спектры ЯМР формы А и формы В в твердом состоянии были получены в следующих экспериментальных условиях: магнит 14,1 Т (т.е. частота Лармора 600 МГц), спектрометр Bruker Avance Neo с зондом Magic Angle Spinning 3,2 мм, циркониевые роторы с крышками Vespel, образцы полностью заполняют роторы, частота вращения Magic Angle Spinning 10 кГц ($\omega/2\pi$);

(а) эксперимент с кросс-поляризацией: 3,5 мкс ^1H 90° -импульс с последующей 3 мс кросс-поляризацией ^1H - ^{13}C при 50 кГц ^{13}C и прибл. 60 кГц (линейно нарастающее +/- 10%) Н радиочастотная спин-синхронизация, с по меньшей мере 512 сканированиями с задержкой повторного цикла 2 с;

(б) эксперимент с одним импульсом: прямая поляризация ^{13}C с импульсом 90° 5 мкс, регистрация спада свободной индукции при 71 кГц протонной гетероядерной диполярной развязке TRPM-15 в течение 17 мс, по меньшей мере 256 сканирований с задержкой рецикла 300 с.

Обработка преобразования Фурье с экспоненциальным расширением линии 5 Гц и ручной коррекцией базовой линии нулевого и первого порядка. Резонансные частоты указаны относительно тетраметилсилана (ТМС) в дейтерированном хлороформе с объемной долей 1% при вращении под магическим углом, через твердый адамантан в качестве вторичного стандарта с С метиленовым резонансом при 37,77 част. на млн., в соответствии с [ИЮПАК 2008] Экв. (6).

1.6. Измерение размера частиц.

Измерения размера частиц водных суспензий форм А и В проводили методом динамического светорассеяния с использованием Malvern Mastersizer 3000. Перед измерением пробы разбавляли насыщенным водным раствором 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамидом до содержания твердого вещества примерно приблизительно 0,1-1 мас. %.

1.7. Вязкость.

Вязкость SC составов форм А и В определяли при 20°C и скоростях сдвига от 1 до 200 с⁻¹ с использованием реометра Anton Paar Physica MCR 301.

1.8. Микроскопия.

Микроскопический анализ SC составов форм А и В проводили при 50-кратном увеличении с использованием микроскопа Nikon Eclipse ME600.

Получение форм А и В путем кристаллизации из органического растворителя

1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, имеющий чистоту > 90%, может быть получен взаимодействием 4-этиламинопиридазина с 1-(1,2-диметилпропил)-5-метил-пиразол-4-карбонилхлоридом в дихлорметане в присутствии триметиламина по аналогии с протоколом примера 1 из WO 2012/143317.

Пример 1.

В стеклянной пробирке с мешалкой растворяли 450 мг 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в 3 мл сухого этилацетата (аналитическая чистота) при 70°C. Раствор оставляли на 1 ч. при 70°C до полного растворения. Раствор охлаждали при перемешивании с контролируемой скоростью охлаждения от 5°C/ч. до 0°C. Таким образом, образовывались небольшие кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и анализировали с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД). Дифракционная картина рентгеновских лучей представлена на фиг. 1. Спектры твердотельного ¹³C ЯМР материала относительно стандартного тетраметилсилана (ТМС, 1% в CDCl₃) показали характерные сдвиги, указанные выше для формы В.

Пример 2.

В стеклянной пробирке с мешалкой растворяли 250 мг 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в 3 мл смеси из 1 мл н-бутилацетата (аналитическая чистота) и 2 мл н-гептана (аналитическая чистота) при 70°C. Смесь оставляли на 1 ч. при 70°C до полного растворения. При этом образовывались небольшие кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и анализировали с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) и ДСК. По характерным отражениям была идентифицирована форма В.

Пример 3.

Кристаллы, подходящие для экспериментов по дифракции монокристаллов, могут быть получены путем медленного испарения растворителя из раствора формы В в этилацетате при комнатной температуре, что ясно из порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Пример 4.

100 мг кристаллической формы В, полученной по протоколу примера 1, измельчали в течение 5 минут с использованием ступки и пестика. Кристаллическую массу анализировали путем порошковой рентгеновской дифрактометрии. По характерным отражениям была идентифицирована форма.

Пробу 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, который был идентифицирован как высокочистая кристаллическая форма В с помощью РПД, была проанализирована с помощью твердотельного ¹³C ЯМР, ТГМ и ДСК. На фиг. 4а и 4b представлен твердотельный ¹³C ЯМР этой пробы. Температура плавления пробы, определенная с помощью ДСК, составляла 89°C, теплота плавления, определенная с помощью ДСК, этой пробы составляла приблизительно от 98 до 100 Дж/г. ТГМ показала, что при нагревании до 200°C потери материала не происходили.

Сравнительный пример 1.

1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид получали с использованием протокола примера 1 из WO 2012/143317. Удаление раствора, полученного после хроматографической обработки, досуха привело к образованию стекловидного материала, который был проанализирован с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД), твердотельного ¹³C ЯМР, ТГМ и ДСК. Дифракционная картина материала представлена на фиг. 2. Данные показывают, что материал соответствует форме А. Температура плавления составляла 87°C. ТГМ показала, что при нагревании до 200°C потери материала не происходили.

Спектры твердотельного ¹³C ЯМР материала относительно стандартного тетраметилсилана (ТМС, 1% в CDCl₃) показали характерные сдвиги, приведенные выше для формы А. Спектры изображены на фиг. 5а и 5b.

Сравнительный пример 2.

1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид получали с использованием протокола примера 2 из WO 2012/143317. Удаление раствора, полученного после хроматографической обработки, досуха привело к образованию стекловидного материала, который был проанализирован с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) и ДСК. По характерным отражениям была идентифицирована форма А. Температура плавления составляла 87°C.

Сравнительные примеры 3.1-3.6.

50 мг формы В растворяли в 1 мл соответствующего растворителя при 60°C. При этой температуре растворитель упаривали в потоке азота. Растворителями были метанол, изопропанол, диметилформамид, 3-метилпентан-2-он, N-метилпирролидон и пиридин. По характерным отражениям была идентифицирована форма А.

Пример 5.

В стеклянной пробирке с мешалкой 50 мг формы А и 50 мг формы В суспендировали в 1 мл воды и перемешивали в течение 5 дней при комнатной температуре. Полученное твердое вещество удаляли из маточного раствора и анализировали с помощью ПРД. ПРД соответствует данным кристаллической формы В.

Получение состава водного суспензионного концентрата (состава SC) форм А и В.

Пример 6.

Форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид готовили в виде состава водного суспензионного концентрата (состав SC), имеющего следующий общий состав, приведенный в табл. 3:

Таблица 3

Вещество	г/л
Форма В	220.0
ПАВ	84.4
Диспергатор	21.1
Противоосаждающее средство	10.6
Антивспениватель	4.2
Консервант 1	2.1
Консервант 2	1.1
Загуститель	1.4
Уксусная кислота	1.1
Вода	до 1 л

ПАВ: этоксилят касторового масла, содержащий в среднем 40 этиленоксидных единиц на молекулу.

Диспергатор: лигносульфонат - Greensperse® S9 от Borregard Lignotech противоосаждающее средство: гидрофобный пирогенный диоксид кремния - Aerosil R 972 от Evonik.

Антивспениватель: водная силиконовая эмульсия - Silfoam® SRE от Wacker
Консервант 1: 20% водная суспензия бензизотиазолон консервант 2: водный состав 5-хлор-2-метил-2Н-изотиазол-3-она и 2-метил-2Н-изотиазол-3-она (3:1) - Acticide MV от Thor Chemie.

Загуститель: ксантановая камедь.

Форму В смешивали с поверхностно-активным веществом, диспергатором, частью антивспенивателя и частью воды. Затем смесь измельчали в шаровой мельнице с достаточной загрузкой шариков для обеспечения эффективного измельчения. Температуру шлифовальной головки поддерживали на уровне 5°C. Измельчение прекращали, когда был достигнут средний размер частиц приблизительно 2 мкм (визуально оценивали с помощью микроскопа Nikon Eclipse ME600 при 50-кратном увеличении). К полученной таким образом суспензии добавляли оставшийся антивспениватель, консервант, загуститель и оставшуюся воду при перемешивании, чтобы гарантировать однородное распределение компонентов. Количество воды было выбрано таким, чтобы конечная концентрация 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид в составе составляла 220 г/л.

Вязкость свежеприготовленного состава SC, определенная при 20 °C и скорости сдвига 100 с⁻¹ составляла 56.4 мПа·с.

Сравнительный пример 4.

В соответствии с протоколом примера 6 форму А 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид готовили в виде состава водного суспензионного концентрата (состав SC), имеющий тот же общий состав, что и в примере 6, за исключением того, что форма В была заменена формой А.

Вязкость свежеприготовленного состава SC, определенная при 20°C и скорости сдвига 100 с⁻¹ составляла 52,1 мПа·с. Начальный размер частиц оценивали визуально с помощью микроскопа Nikon Eclipse ME600 при 50-кратном увеличении.

Оценка стабильности при хранении.

Пробы соответствующих составов хранили в течение 12 недель при -10°C и при циклическом замораживании-оттаивании от -10°C до 30°C каждые 48 часов (FT). После хранения определяли гранулометрический состав и вязкость проб, как описано выше. Результаты представлены в следующих табл. 4 и 5:

Таблица 4

	Распределение частиц по размерам после хранения при -10°C		Распределение частиц по размерам после хранения при FT	
	D _v (50) [мкм]	D _v (90) [мкм]	D _v (50) [мкм]	D _v (90) [мкм]
Пример 6	2.09	6.17	2.33	8.92
Сравнительный пример 4	3.02	9.48	5.25	17.2

Таблица 5

	Вязкость при 20°C и 100 с ⁻¹		
	начальная	После хранения при -10°C	После хранения при FT
Пример 6	56.4	68.0	58.3
Сравнительный пример 4	52.1	74.0	66.8

Кроме того, соответствующие пробы были проанализированы с помощью микроскопа. Для этого из каждой пробы брали по три пробы и анализировали под микроскопом на предмет образования крупных частиц. Пробы состава SC из примера 6 не содержали частиц, имеющих размер более 10 мкм. В отличие от этого, пробы состава SC сравнительного примера 4, которые хранили в условиях замораживания и оттаивания, показали значительный рост частиц с большим количеством частиц, имеющих размер в диапазоне от 10 до 50 мкм.

Результаты показывают, что составы, содержащие форму А, могут стать нестабильными при хранении из-за роста размера частиц.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кристаллическая форма В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, которая на диаграмме порошковой рентгеновской дифракции при 25°C и излучении Cu-Kα отображает 3 следующих отражения, указанных как значения 2θ: 20.69±0.10°, 24.15±0.10° и 30.52±0.10°.

2. Кристаллическая форма В по п.1, которая на диаграмме порошковой рентгеновской дифракции при 25°C и излучении Cu-Kα дополнительно отображает по меньшей мере одно из следующих отражений, указанных как значения 2θ: 10.07±0.10°, 15.31±0.10°, 15.97±0.10°, 16.50±0.10°, 19.29±0.10°, 20.22±0.10°, 20.96±0.10° и 26.09±0.10° и которая необязательно дополнительно отображает по меньшей мере одно из следующих отражений, указанных как значения 2θ: 7.99±0.10°, 12.38±0.10°, 18.03±0.10°, 23.40±0.10°, 23.70±0.10°, 27.26±0.10° и 32.91±0.10°.

3. Кристаллическая форма В по любому из предыдущих пунктов, где форма В является моноклинной с пространственной группой P2₁.

4. Кристаллическая форма В по любому из предыдущих пунктов, которая в ¹³C спектре твердотельного ЯМР показывает следующие пики: 165.3±0.3, 152.7±0.3, 149.9±0.3, 141.9±0.3, 141.1±0.3, 119.7±0.3, 118.9±0.3, 113.8±0.3, 61.2±0.3, 60.4±0.3, 39.8±0.3, 32.9±0.3, 31.9±0.3, 21.4±0.3, 19.4±0.3, 17.9±0.3, 16.3±0.3, 12.8±0.3, 9.4±0.3 и 9.0±0.3 част. на млн.

5. Кристаллическая форма В по любому из предыдущих пунктов с содержанием 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по меньшей мере 94 мас.%.

6. Твердый 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид, состоящий из по меньшей мере 90 мас.% кристаллической формы В по любому из пп.1-5.

7. Состав для защиты растений, содержащий кристаллическую форму В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по любому из пп.1-5 и один или несколько носителей, обычных для приготовления составов для защиты растений.

8. Состав для защиты растений, содержащий 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид и один или несколько носителей, обычных для приготовления составов для защиты растений, в котором 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид состоит из по меньшей мере 90 мас.% кристаллической формы В по любому из пп.1-5.

9. Состав для защиты растений по любому из пп.7 или 8, который находится в виде концентрата водной суспензии или в виде концентрата неводной суспензии.

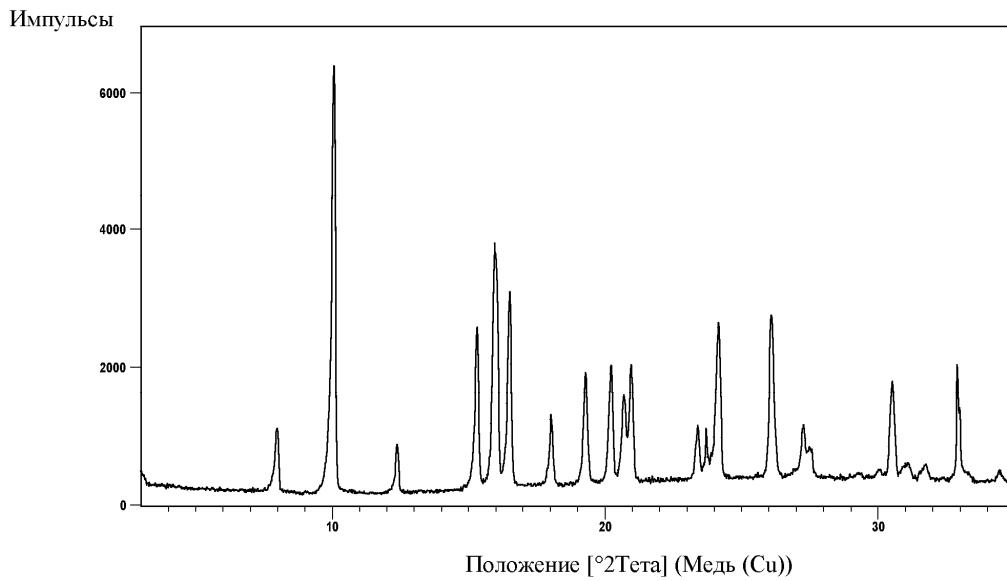
10. Состав для защиты растений по любому из пп.7 или 8 в виде порошка или в виде гранул, диспергируемых в воде.

11. Применение кристаллической формы В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по любому из пп.1-5 или состава для защиты растений по любому из пп.7-10 для борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей.

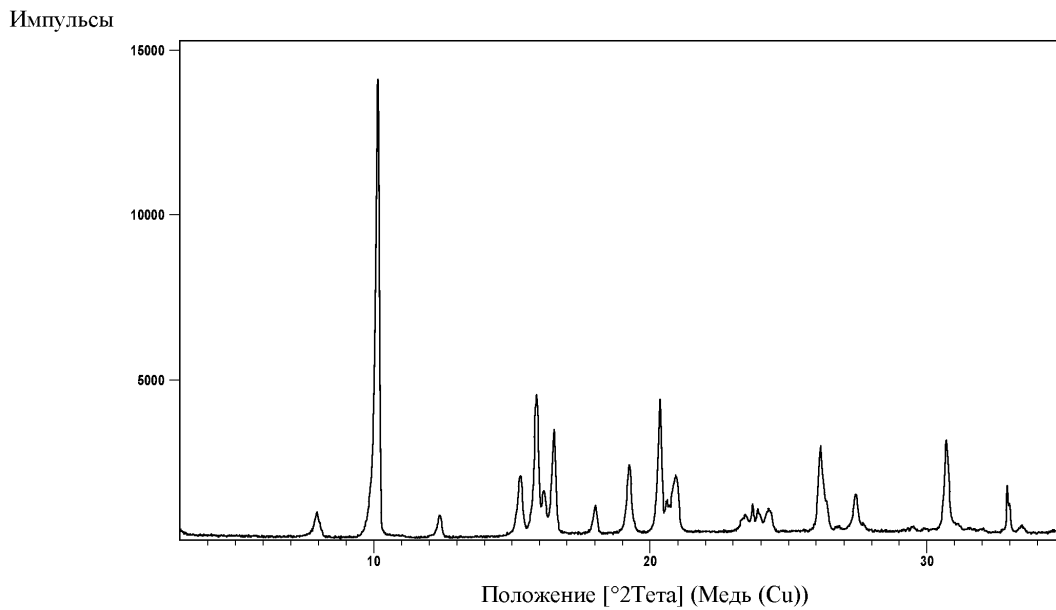
12. Применение кристаллической формы В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по любому из пп.1-5 или состава для защиты растений по любому из пп.7-10 для защиты сельскохозяйственных культур, растений или материала для размножения растений от нападения или заражения беспозвоночными вредителями.

13. Способ борьбы с или подавления беспозвоночных вредителей, включающий в себя введение в контакт указанного вредителя или его пищевых ресурсов, или его среды обитания или места размножения с кристаллической формой В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по любому из пп.1-5.

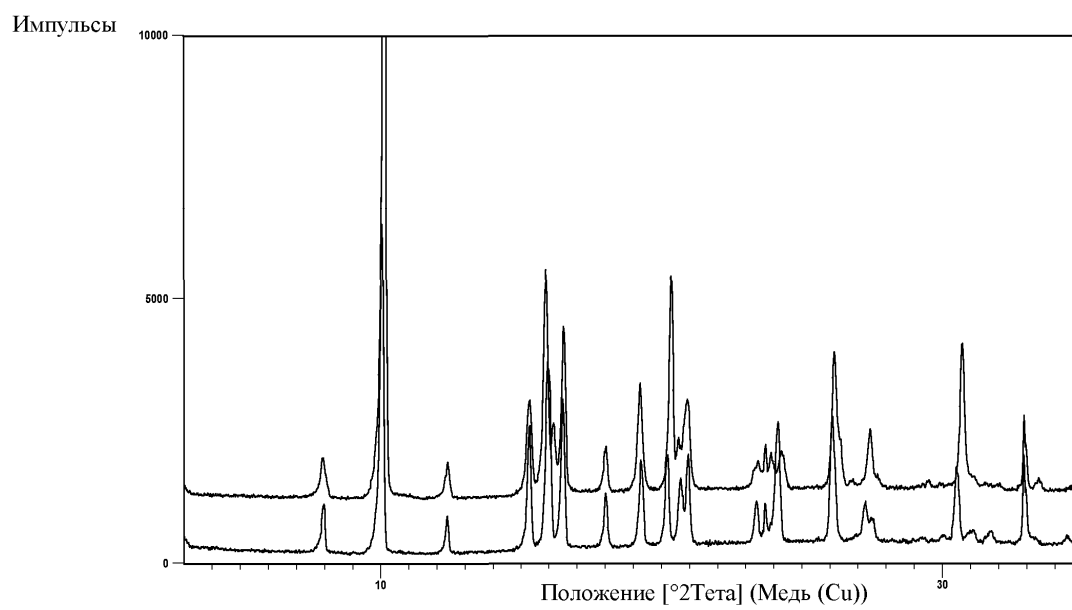
14. Способ защиты сельскохозяйственных культур, растущих растений или материала для размножения растений от нападения или заражения беспозвоночными вредителями, включающий в себя введение в контакт указанных сельскохозяйственных культур, растущих растений или материала для размножения растений или почвы или воды, в которых растет растение, с кристаллической формой В 1-(1,2-диметилпропил)-N-этил-5-метил-N-пиридазин-4-ил-пиразол-4-карбоксамид по любому из пп.1-5.



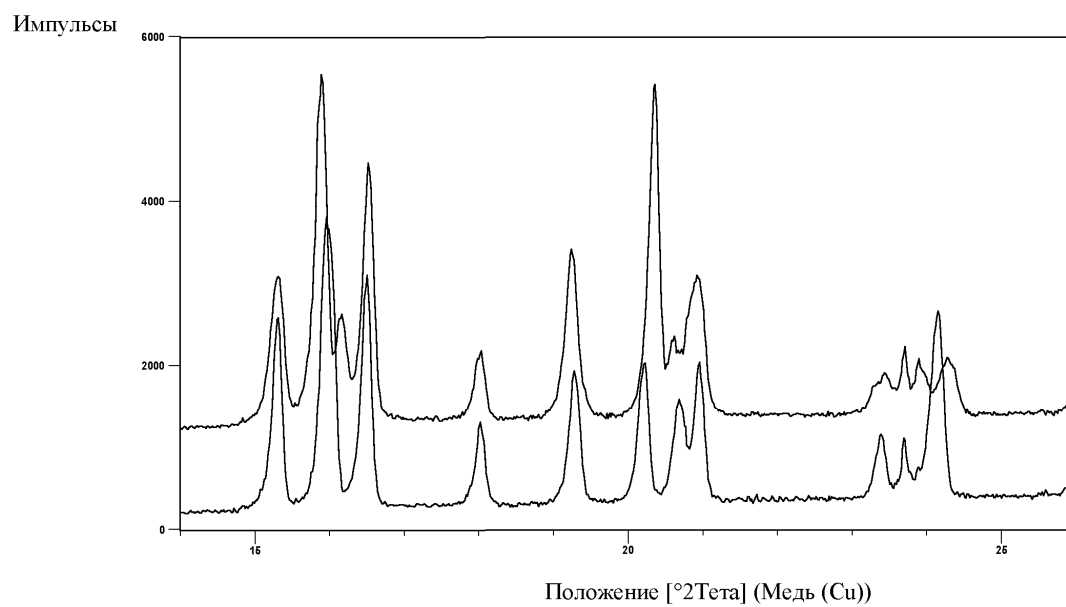
Фиг. 1



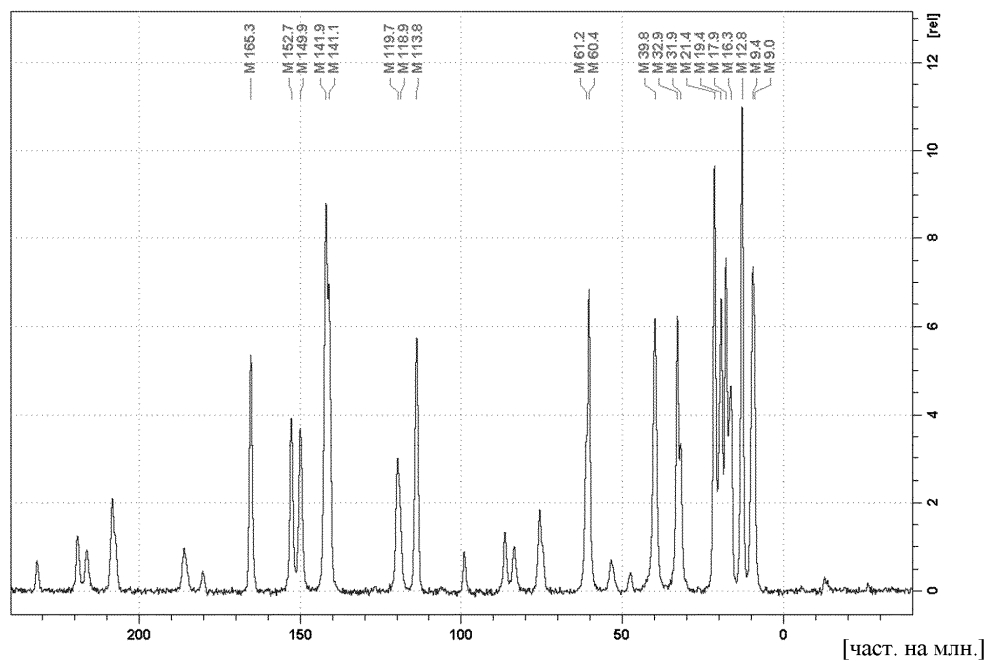
Фиг. 2



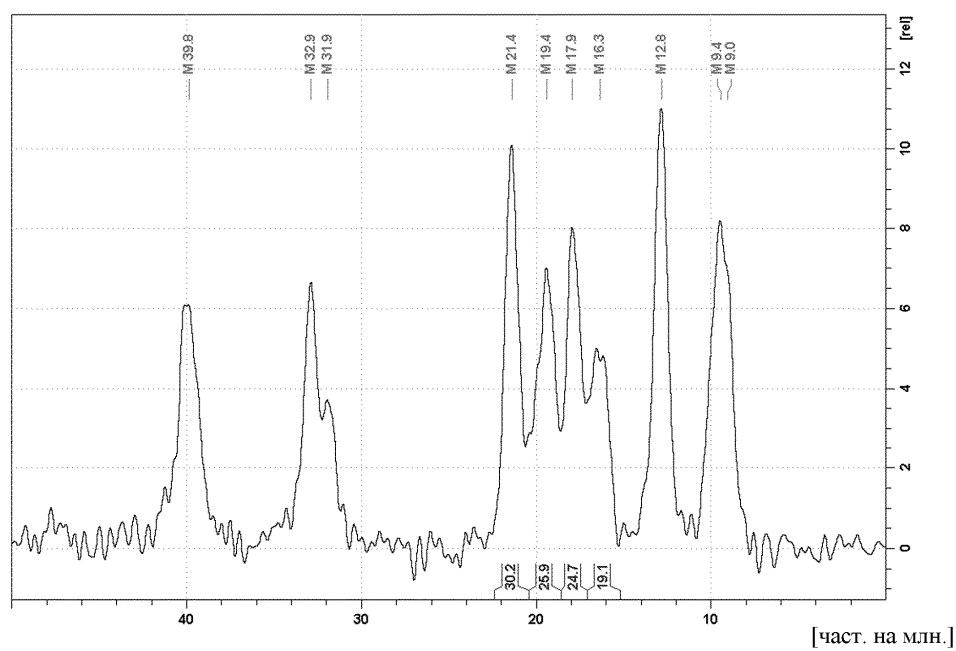
Фиг. 3а



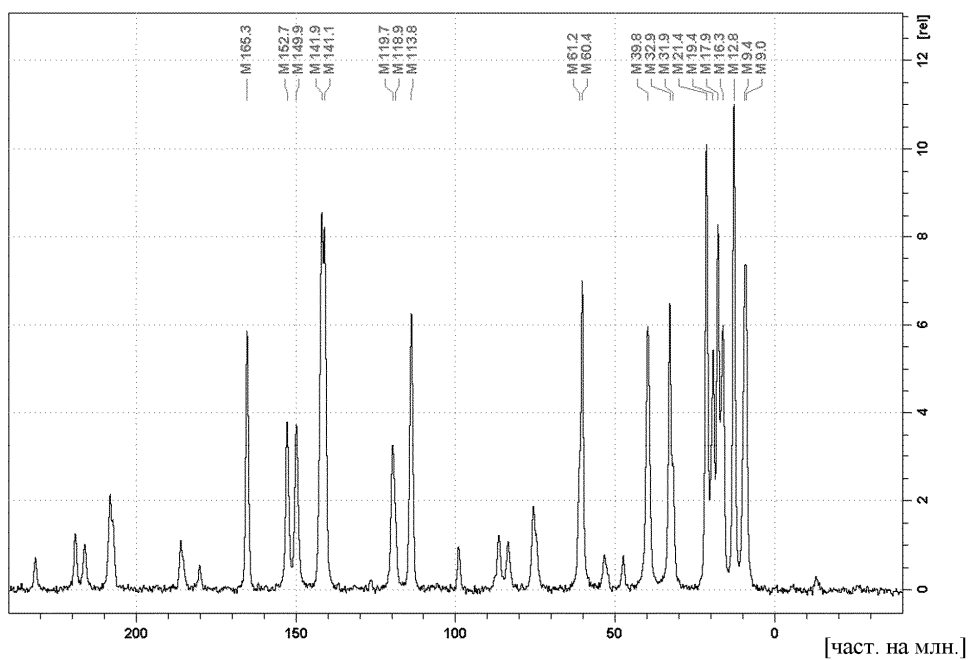
Фиг. 3б



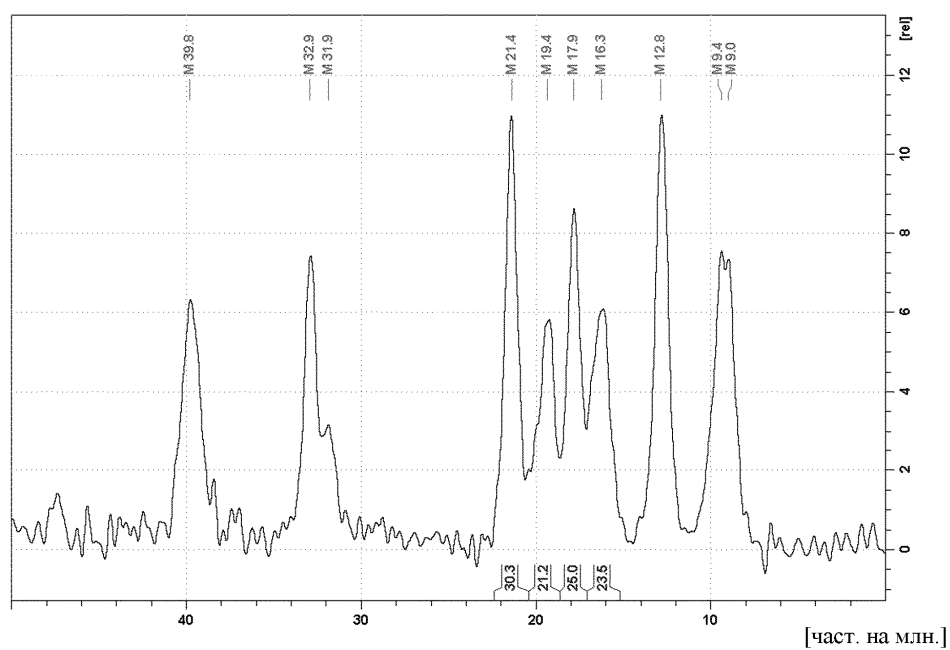
Фиг. 4а



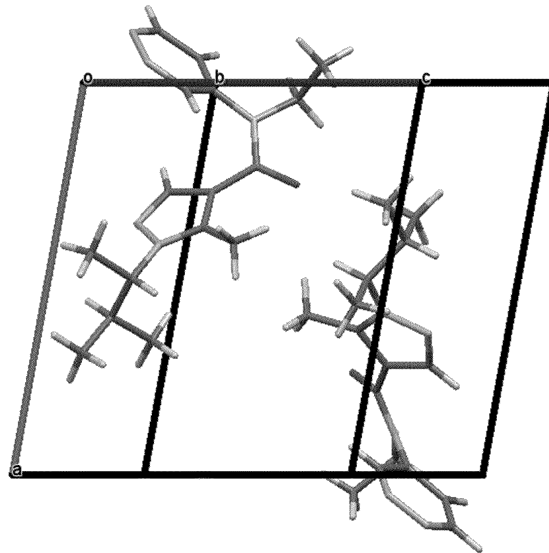
Фиг. 4б



Фиг. 5а



Фиг. 5б



Фиг. 6