



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0019886

(51)⁷ **C07D 231/44, A01N 47/02, 25/00**

(13) **B**

(21) 1-2009-00906

(22) 05.11.2007

(86) PCT/EP2007/061897 05.11.2007

(87) WO2008/055883 15.05.2008

(30) 06023436.6 10.11.2006 EP

(45) 25.10.2018 367

(43) 26.04.2010 265

(73) BASF SE (DE)

67056 Ludwigshafen, Germany

(72) SAXELL, Heidi Emilia (FI), ERK, Peter (DE), TARANTA, Claude (FR), KROEHL, Thomas (DE), COX, Gerhard (DE), DESIRAJU, Gautam R. (IN), BANERJEE, Rahul (IN), BHATT, Prashant M. (IN)

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) FIPRONIL THỂ RẮN CHỨA FIPRONIL Ở DẠNG CẢI BIẾN KẾT TINH V, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ FIPRONIL THỂ RẮN NÀY VÀ CHẾ PHẨM CÓ TÁC DỤNG DIỆT VẬT GÂY HẠI HOẶC VẬT KÝ SINH CHỨA FIPRONIL THỂ RẮN NÀY

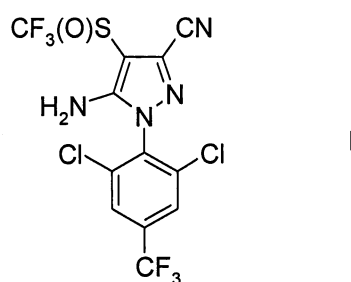
(57) Sáng chế đề cập đến fipronil ở dạng cải biến kết tinh, quy trình điều chế chúng, chế phẩm có tác dụng diệt vật gây hại và diệt vật ký sinh chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh này và các phương pháp phòng trừ vật gây hại và vật ký sinh.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới, quy trình điều chế chúng, chế phẩm có tác dụng diệt vật gây hại và diệt vật ký sinh và chế phẩm chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh này và việc sử dụng chúng để phòng trừ vật gây hại và vật ký sinh.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Fipronil (công thức I) là hoạt chất dùng để phòng trừ côn trùng và ve bét gây hại, và vật ký sinh nhất định.



Các quy trình khác nhau để điều chế fipronil đã được công bố một cách tổng quát và chi tiết. Các tài liệu mô tả chi tiết quy trình điều chế, ví dụ là EP 295 117; EP 460 940; EP 484 165; EP 668 269; EP 967 206; EP 1 331 222; EP 1 374 061; US 5 631 381; CN 1374298; hoặc J. of Heibei University of Science and Technology, Vol. 25 (2), Sum 69 (2004), Dok. Serial No. 1008-1542 (2004) 02-0018-03.

Việc xác định đặc tính của nguyên liệu fipronil thu được bằng các quy trình được mô tả trong tình trạng kỹ thuật đã biết thường được thực hiện bằng cách phân tích cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (^1H -Nuclear Magnetic Resonance) và/hoặc xác định điểm nóng chảy. Các điểm nóng chảy được mô tả nằm trong khoảng từ 187°C đến 203°C , chủ yếu từ 195°C đến 203°C . Trong ấn phẩm

Pesticidal Manual, 13th Edition (2003), British Crop Protection Council, p.433, fipronil được mô tả ở dạng chất rắn màu trắng có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 200°C đến 201°C, trong đó fipronil kỹ thuật có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 195,5°C đến 203°C. Việc quan sát thấy các dạng tinh thể khác nhau của fipronil chưa được đề cập đến, chứ chưa nói đến việc xác định đặc tính bất kỳ của một dạng cải biến kết tinh nhất định của fipronil hay quy trình điều chế để thu được dạng cải biến kết tinh nhất định của fipronil.

Để điều chế và phối chế ở quy mô lớn đối với hợp chất có tính thương mại như fipronil, điều quan trọng là phải biết liệu các dạng cải biến kết tinh khác nhau (còn được gọi là các dạng đa hình) của hợp chất có tồn tại hay không, cách tạo ra chúng, và các tính chất đặc trưng của chúng là gì. Các dạng cải biến kết tinh của một hợp chất có thể có các tính chất rất khác nhau, ví dụ, về khả năng hòa tan, tốc độ hòa tan, độ ổn định huyền phù, độ ổn định trong khi nghiền, áp suất hơi, các tính chất quang học và cơ học, độ hút ẩm, kích thước tinh thể, các tính chất lọc, mức độ khô, tỷ trọng, điểm nóng chảy, độ ổn định phân giải, độ ổn định chống lại việc chuyển pha thành các dạng cải biến kết tinh khác, màu sắc, và thậm chí cả khả năng phản ứng hóa học.

Ví dụ, các dạng cải biến kết tinh khác nhau thường tồn tại ở các dạng tinh thể khác nhau, như dạng hình kim hoặc dạng tấm. Điều này có thể liên quan đến, ví dụ, công đoạn lọc trong quy trình điều chế. Trong các hỗn hợp của các dạng cải biến kết tinh khác nhau như vậy, dạng tấm thường sẽ làm tắc các lỗ của thiết bị lọc, làm mất thời gian và tổn hao sản phẩm và phải vệ sinh một cách tốn kém và mệt mỏi. Ngoài ra, dạng cải biến kết tinh tồn tại ở dạng tấm và dạng cải biến kết tinh tồn tại ở dạng hình kim có thể có tỷ trọng khối khác biệt đáng kể, điều này liên quan đến quá trình bảo quản và đóng gói. Khía cạnh có liên quan khác, đặc biệt là trong sản xuất thuốc diệt vật gây hại, là liệu dạng cải biến kết tinh tồn tại ở dạng bột mịn mà có thể tạo ra các bột bụi nguy hiểm hay ở dạng tinh thể lớn hơn không chứa bột bụi. Các dạng cải biến khác nhau của fipronil có tỷ trọng khối khác nhau và hỗn hợp với các tỷ lệ không đoán trước được của chúng gây ra các vấn đề nêu trên trong quá trình bảo quản và đóng gói.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các nhược điểm của tình trạng kỹ thuật đã biết nêu trên, mục đích của sáng chế là tìm ra và xác định đặc tính của fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới mà có thể tái sản xuất fipronil ở dạng cải biến kết tinh này.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế để tạo ra fipronil ở dạng cải biến kết tinh V mới với hiệu suất cao.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế để tạo ra fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới mà về cơ bản không chứa các dạng cải biến kết tinh khác (tức là với lượng lớn hơn 80% trọng lượng). Điều này đảm bảo khả năng tái sản xuất và độ ổn định trong tất cả các khía cạnh sản xuất, vận chuyển, bảo quản và sử dụng fipronil ở dạng rắn tương ứng.

Vì vậy, fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới, quy trình điều chế chúng, hỗn hợp có tác dụng diệt vật gây hại và diệt vật ký sinh và chế phẩm chứa chúng và cách sử dụng chúng để phòng trừ vật gây hại và vật ký sinh được đề xuất. Fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới được định nghĩa là “fipronil ở dạng cải biến kết tinh V mới” trong bản mô tả này.

Ngoài ra, bất ngờ nhất là 3 dạng cải biến kết tinh khác của fipronil đã được tìm thấy, là đối tượng nêu trong các đơn yêu cầu cấp patent đang được xem xét đồng thời. Đặc biệt bất ngờ là fipronil ở dạng cải biến kết tinh V này có điểm nóng chảy rất giống với fipronil ở dạng cải biến kết tinh thứ hai I, cả hai điểm nóng chảy này đều nằm trong khoảng giới hạn của các điểm nóng chảy nêu trong tình trạng kỹ thuật đã biết (tức là nằm trong khoảng từ 195°C đến 203°C). Hơn thế nữa, hai dạng cải biến kết tinh II và IV khác nữa của fipronil, như nêu trong các đơn yêu cầu cấp patent đang được xem xét đồng thời, sẽ trải qua quá trình chuyển pha thành các dạng I và V ổn định hơn khi được làm nóng, và vì vậy, một phương pháp xác định điểm nóng chảy thông thường sẽ cho biết điểm nóng chảy của các dạng I và V này. Do đó, các dạng rắn của fipronil là một phần

của hiện tượng kết tinh rất phức tạp. Có thể kết luận rằng điểm nóng chảy nêu trong các tài liệu chuyên ngành, không tài liệu nào có thể cho biết được dạng cải biến kết tinh nào hay hỗn hợp dạng cải biến kết tinh hỗn hợp nào được phân tích.

Trong T 605/02, Ban chuyên trách về khiếu nại (Technical Board of Appeal) của Cơ quan Patent châu Âu (European Patent Authority) đã kết luận rằng, khi không có quy trình điều chế tương ứng được mô tả, thì ngay cả hình ảnh XRD của một dạng cải biến kết tinh nhất định cũng không phải là tình trạng kỹ thuật đã biết do thiếu khả năng cho phép thực hiện. Do đó, điểm nóng chảy nêu trong các tài liệu đã được công bố trước ngày nộp đơn này không thể được coi là tình trạng kỹ thuật đã biết đối với sáng chế vì chúng không cho phép người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể điều chế được fipronil ở dạng cải biến kết tinh mới.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ nêu dưới đây được đưa ra nhằm minh họa và không được hiểu là làm giới hạn sáng chế.

Fig.1 thể hiện nhiễu xạ đồ bột tia X của fipronil ở dạng cải biến V.

Fig.2 thể hiện biểu đồ nhiệt lượng quét vi sai của fipronil ở dạng cải biến V.

Fig.3 thể hiện nhiễu xạ đồ bột tia X của hai hỗn hợp của fipronil ở các dạng cải biến I và V.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V mới có mặt ở hệ tam tà có nhóm không gian đối xứng tâm P-1 (trong bản mô tả này được gọi là fipronil ở “dạng cải biến kết tinh V”, hoặc “dạng cải biến V” hoặc “dạng cải biến kết tinh”). Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V trong nhiễu xạ đồ bột tia X được ghi bằng cách sử dụng bức xạ Cu-K α (1,54178 Å) ở nhiệt độ 25°C cho thấy ít nhất 3, tốt hơn là tất cả

các thông số phản xạ nêu dưới đây dưới dạng khoảng cách giữa các mặt phẳng d hoặc dưới dạng trị số 2θ :

$$(1) d = 8,55 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad 2\theta = 10,3 \pm 0,2^\circ$$

$$(2) d = 7,94 \pm 0,07 \text{ \AA} \quad 2\theta = 11,1 \pm 0,2^\circ$$

$$(3) d = 6,78 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad 2\theta = 13,0 \pm 0,2^\circ$$

$$(4) d = 5,43 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad 2\theta = 16,2 \pm 0,2^\circ$$

$$(5) d = 4,35 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad 2\theta = 20,3 \pm 0,2^\circ$$

$$(6) d = 2,83 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad 2\theta = 31,5 \pm 0,2^\circ.$$

Theo phương án được ưu tiên đặc biệt, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V thể hiện hình ảnh nhiễu xạ đồ bột tia X về cơ bản giống như hình ảnh được thể hiện trên Fig.1.

Các nghiên cứu về tinh thể đơn của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V chứng tỏ rằng cấu trúc tinh thể gốc là tam tà và có nhóm không gian P-1. Dữ liệu đặc trưng của cấu trúc tinh thể của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Dữ liệu tinh thể học của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V

Thông số	Dạng cải biến V
Lớp	Tam tà
Nhóm không gian	P-1
a	8,676(4) Å
b	9,164(4) Å
c	11,367(4) Å
α	73,362(7)°
β	87,216(8)°
γ	83,450(8)°
Thể tích	860,2(6) Å ³
Z	2
Nhiệt độ	-173,2°C
Tỷ trọng (tính toán được)	1,73 g/cm ³
R1, ω R2	0,075, 0,243

a, b, c = Chiều dài của các gờ của ô đơn vị

α, β, γ = Góc của ô đơn vị

Z = Số phân tử trong ô đơn vị

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V thường có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 200 đến 204°C, đặc biệt là từ 201°C đến 204°C, tốt nhất là bằng 203°C.

Biểu đồ nhiệt lượng quét vi sai (DSC: differential scanning calorimetry) của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V chứa vùng thu nhiệt với nhiệt độ bắt đầu là 202°C và nhiệt độ cực đại là 203°C. Đường ghi DSC được thể hiện trên Fig.2.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có lượng fipronil ít nhất là 92% trọng lượng, cụ thể là ít nhất 96% trọng lượng và đặc biệt là ít nhất 98% trọng lượng.

Sáng chế còn đề cập đến (hợp phần của) fipronil thể rắn chứa dạng cải biến kết tinh V nêu trên và dạng fipronil khác với dạng cải biến kết tinh V này (trong bản mô tả này được gọi là “dạng fipronil”), ví dụ, fipronil vô định hình hoặc fipronil ở dạng cải biến kết tinh khác với dạng cải biến kết tinh V.

Tốt hơn là, (hợp phần của) fipronil thể rắn chứa dạng cải biến kết tinh V với lượng ít nhất là 85% trọng lượng, tốt hơn là với lượng ít nhất là 90% trọng lượng, tốt hơn nữa là với lượng ít nhất là 95% trọng lượng, và tốt nhất là với lượng ít nhất là 98% trọng lượng. Hợp phần của fipronil như vậy tạo ra độ ổn định tốt cho chế phẩm.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có thể được điều chế bằng cách sử dụng quy trình bao gồm các bước sau:

- i) điều chế dung dịch chứa fipronil thể rắn khác với dạng cải biến kết tinh V trong dung môi S được chọn từ dimetylsulfoxit nóng hoặc axetonitril nóng;
- ii) kết tinh fipronil ra khỏi dung dịch nóng; và
- iii) tách chất kết tủa thu được.

Các bước này được mô tả một cách chi tiết như sau:

Bước i)

Fipronil ở các dạng thích hợp khác với dạng cải biến kết tinh V được sử dụng trong bước i), ví dụ, được chọn từ fipronil vô định hình hoặc fipronil dạng tinh thể như fipronil đơn tà có nhóm không gian C2/c, fipronil đơn tà có nhóm không gian P2₁/c, và cả hỗn hợp của các dạng cải biến kết tinh của fipronil.

Dạng fipronil được sử dụng làm nguyên liệu khởi đầu trong bước i) tốt hơn là có độ tinh khiết ít nhất là 85% trọng lượng, cụ thể ít nhất là 90% trọng lượng và đặc biệt ít nhất là 95% trọng lượng. “Độ tinh khiết” có nghĩa là sự không có mặt các hợp chất hóa học khác ngoài fipronil.

Dung môi S được sử dụng trong bước i) bao gồm dimetylsulfoxit nóng hoặc axetonitril nóng. Trong trường hợp dimetylsulfoxit, “nóng” có nghĩa là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C, tốt nhất là từ 130°C đến 150°C, đặc biệt là từ 137°C đến 143°C. Trong trường hợp axetonitril, “nóng” có nghĩa là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 80°C, tốt hơn là từ 60°C đến 81°C, và tốt nhất là từ 70°C đến 81°C, đặc biệt là từ 75°C đến 81°C. Axetonitril có điểm sôi là 81°C.

Theo phương án được ưu tiên, dung môi S được sử dụng trong bước i) là dimetylsulfoxit nóng.

Theo phương án được ưu tiên khác, dung môi S được sử dụng trong bước i) là axetonitril nóng.

Trong bước i), dạng fipronil khác với dạng cải biến kết tinh V sẽ thường được kết hợp trong dung môi S ở dạng rắn bằng cách trộn ở nồng độ và nhiệt độ mà dung môi S có khả năng hòa tan hoàn toàn dạng fipronil này.

Lượng của dạng fipronil được hòa tan trong dung môi S dĩ nhiên phụ thuộc vào bản chất của dung môi S và nhiệt độ hòa tan. Người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể xác định được các điều kiện thích hợp nhờ các thử nghiệm chuẩn.

Bước ii)

Trong bước ii) của quy trình theo sáng chế, fipronil được kết tinh.

Việc kết tinh có thể được thực hiện theo cách thông thường, ví dụ bằng cách bổ sung dung môi làm giảm khả năng hòa tan hoặc bằng cách cô dung dịch, hoặc bằng cách kết hợp các phương pháp này.

Theo phương án được ưu tiên, bước ii) được thực hiện trong điều kiện có mặt tinh thể mầm của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V.

Để chuyển hóa được thành dạng cải biến kết tinh V một cách tối đa, việc kết tinh được thực hiện trong thời gian (khoảng thời gian kết tinh) ít nhất là 1 ngày, cụ thể ít nhất là 3 ngày. Người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng khoảng thời gian kết tinh là khoảng thời gian từ lúc bắt đầu tạo kết tinh đến lúc tách fipronil bằng cách tách riêng vật liệu kết tinh ra khỏi dịch cái.

Nhìn chung, việc kết tinh được tiến hành đến thời điểm khi ít nhất 60%, tốt hơn là ít nhất 70%, đặc biệt là ít nhất 90% trọng lượng, ví dụ từ 80 đến 90% trọng lượng, của fipronil được sử dụng được kết tinh.

Việc cô dung dịch được thực hiện bằng cách loại bỏ dần dần dung môi S, như bằng cách làm bay hơi trong chân không, và/hoặc trong điều kiện có mặt dòng khí trơ như nitơ hoặc argon. Ví dụ, trong trường hợp khi dung môi S là dimetylsulfoxit, việc làm bay hơi tốt hơn là được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 135°C đến 145°C trong dòng nitơ.

Theo phương án được ưu tiên, việc kết tinh được thực hiện bằng cách cô dung dịch.

Bước iii)

Trong bước iii) của quy trình theo sáng chế, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được tách bằng cách sử dụng các kỹ thuật thông thường để tách thành phần rắn ra khỏi chất lỏng, ví dụ bằng cách lọc, ly tâm hoặc lắng gạn. Nhìn chung, chất kết tủa tách được sẽ được rửa, ví dụ bằng dung môi S được dùng để

kết tinh. Việc rửa có thể được thực hiện trong một hoặc nhiều bước. Việc rửa thường được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn 30°C và cụ thể là thấp hơn 25°C, để giữ cho việc mất sản phẩm càng ít càng tốt. Fipronil dạng tinh thể hoặc dạng cải biến V thu được sau đó có thể được làm khô và được xử lý tiếp.

Quy trình điều chế bao gồm các bước từ bước i) đến bước iii) có thể được lặp lại để thu được fipronil có độ tinh khiết cao hơn.

Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có thể được điều chế bằng cách làm nóng fipronil ở dạng cải biến kết tinh II hoặc ở nhiệt độ ít nhất là 110°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 130°C đến 150°C.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V đặc biệt thích hợp để phòng trừ một cách có hiệu quả các vật gây hại sau:

Động vật nhiều chân (*Diplopoda*) như *Blaniulus* hoặc *Narceus* spp;

Côn trùng (*Insecta*) như:

Kiến, ong, ong bắp cày, ong cắn lá (*Hymenoptera*), ví dụ, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pheidole megacephala*, loài *Pogonomyrmex* như *Pogonomyrmex barbatus* và *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, và *Linepithema humile*,

Bộ cánh cứng (*Coleoptera*), như *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* và các loài *Agriotes* khác, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, loài *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punciventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*,

Bruchus lentis, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* và các loài *Conoderus* khác, *Conorrhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adpersus*, *Diabrotica (longicornis) barberi*, *Diabrotica semi-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera* và các loài *Diabrotica* khác, loài *Eleodes*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus* và các loài *Limonius* khác, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*, *Melanotus communis* và các loài *Melanotus* khác, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga cuyabana* và các loài *Phyllophaga* khác, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata* và các loài *Phyllotreta* khác, *Popillia japonica*, *Promecops carinicollis*, *Premnotrypes voraz*, loài *Psylliodes*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, và *Tanymechus palliatus* và các loài *Tanymechus* khác,

Rết (*Chilopoda*), ví dụ, *Scutigera coleoptrata*,

Gián (*Blattaria* - *Blattodea*), ví dụ, *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, và *Blatta orientalis*,

Dế, cào cào, châu chấu (*Orthoptera*), ví dụ, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria*

angulifera, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, và *Locustana pardalina*,

Bọ chét (*Siphonaptera*), ví dụ, *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, và *Nosopsyllus fasciatus*,

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

Côn trùng cánh khác (*Heteroptera*), như *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cicadellidae* như *Empoasca fabae*, *Chrysomelidae*, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, loài *Nephotettix*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* và *Thyanta perditor*,

Rệp cây và các côn trùng cánh giồng (*Homoptera*) khác, ví dụ, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenae*, và các loài *Pemphigus* khác, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae* như *Psylla mali*, *Psylla piri* và các loài *Psylla* khác, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, và *Viteus vitifolii*,

Côn trùng cánh vảy (*Lepidoptera*), ví dụ, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* và các loài *Agrotis* khác, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* và các loài *Chilo* khác, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis*

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

Rận (*Phthiraptera*), ví dụ, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurytetrus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* và *Solenopotes capillatus*,

Côn trùng cánh thẳng (*Orthoptera*), như *Acrididae*, *Acheta domestica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* và *Tachycines asynamorus*,

Bọ bọ, bọ Firebrat (*Thysanura*), ví dụ, *Lepisma saccharina* và *Thermobia domestica*,

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

Bọ trĩ (*Thysanoptera*), như *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* và các loài *Frankliniella* khác, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex*, và *Thrips tabaci*,

Ve và bét ký sinh (*Parasitiformes*): ve (*Ixodida*), ví dụ, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Ambryomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* và bét ký sinh (*Mesostigmata*), ví dụ, *Ornithonyssus bacoti* và *Dermanyssus gallinae*,

Côn trùng cánh nửa (*Hemiptera*), ví dụ, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, và *Arilus critatus*,

Arachnoidea, như động vật dạng nhện (*Acarina*), ví dụ, thuộc họ *Argasidae*, *Ixodidae* và *Sarcoptidae*, như *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Latrodectus mactans*, *Loxosceles reclusa*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, và loài *Eriophyidae* như *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* và *Eriophyes sheldoni*; loài *Tarsonemidae* như *Phytonemus pallidus* và *Polyphagotarsonemus latus*; loài *Tenuipalpidae* như *Brevipalpus phoenicis*; loài *Tetranychidae* như *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* và *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, và *Oligonychus pratensis*,

Bọ đuôi nhện (*Dermaptera*), ví dụ, *Forficula auricularia*; và

Giun tròn, bao gồm giun tròn ký sinh cây và giun tròn sống trong đất. Giun tròn ký sinh cây bao gồm, như giun tròn bướu rễ, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, và các loài *Meloidogyne* khác; giun tròn tạo nang, *Globodera rostochiensis* và các loài *Globodera* khác; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, và các loài *Heterodera* khác; giun tròn mụn hạt, loài *Anguina*; giun tròn ký sinh thân và lá, loài *Aphelenchoides*; giun tròn dạng ngòi chích, *Belonolaimus longicaudatus* và các loài *Belonolaimus* khác; giun tròn gây bệnh ở thông, *Bursaphelenchus xylophilus* và các loài *Bursaphelenchus* khác; giun tròn dạng vòng, loài *Criconema*, loài *Criconemella*, loài *Criconemoides*, loài *Mesocriconema*; giun tròn ký sinh thân và thân hành, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* và các loài *Ditylenchus* khác; giun tròn dạng dùi, loài *Dolichodorus*; giun tròn dạng xoắn ốc, *Helicotylenchus multicinctus* và các loài *Helicotylenchus* khác; giun tròn có vỏ và giống có vỏ, loài *Hemicycliophora* và loài *Hemicriconemoides*; loài *Hirshmanniella*; giun tròn dạng giáo, loài *Hoploaimus*; giun tròn bướu rễ giả, loài *Nacobbus*; giun tròn dạng kim, *Longidorus elongatus* và các loài *Longidorus* khác; giun tròn dạng đinh ghim, loài *Paratylenchus*; giun tròn gây thương tổn, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* và các loài *Pratylenchus* khác; giun tròn đào hang, *Radopholus similis* và các loài *Radopholus* khác; giun tròn hình thận, *Rotylenchus robustus* và các loài *Rotylenchus* khác; loài *Scutellonema*; giun tròn làm ngắn rễ, *Trichodorus primitivus* và các loài *Trichodorus* khác, loài *Paratrachodorus*; giun tròn làm còi cọc, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* và các loài *Tylenchorhynchus* khác; giun tròn gây bệnh ở cam quýt, loài *Tylenchulus*, giun tròn dạng dao găm, loài *Xiphinema* và các loài giun tròn ký sinh cây khác.

Hơn nữa, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V đặc biệt hữu dụng để phòng trừ vật gây hại cây trồng chủ lực, cụ thể là thuộc bộ *Coleoptera*, *Lepidoptera* và *Acarina*.

Hơn nữa, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V đặc biệt hữu dụng để phòng trừ vật gây hại cây không phải cây trồng chủ lực (trong gia đình, cỏ, trang trí). Vật gây hại cây không phải cây trồng chủ lực là vật gây hại thuộc lớp *Chilopoda* và *Diplopoda* và thuộc bộ *Isoptera*, *Diptera*, *Blattaria* (*Blattodea*), *Dermaptera*, *Hemiptera*, *Hymenoptera*, *Orthoptera*, *Siphonaptera*, *Thysanura*, *Phthiraptera*, và *Acarina*.

Để sử dụng theo sáng chế, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có thể được chuyển hóa thành chế phẩm thông dụng, ví dụ, dung dịch, nhũ tương, huyền phù, bột mịn, bột, bột nhão và hạt. Dạng sử dụng phụ thuộc vào mục đích sử dụng cụ thể; trong mỗi trường hợp, cần đảm bảo phân phối hợp chất theo sáng chế một cách đều và mịn.

Chế phẩm được điều chế theo cách đã biết (ví dụ, xem US 3,060,084, EP-A 707 445 (đối với chất cô lỏng), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, các trang 8-57 và tiếp theo WO 91/13546, các US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, patent Anh số GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 và Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), ví dụ, bằng cách mở rộng hoạt chất với chất phụ trợ phù hợp để phối chế chế phẩm hóa nông, như dung môi và/hoặc chất mang, nếu cần, chất hoạt động bề mặt (ví dụ, chất hỗ trợ, chất nhũ hóa, chất làm phân tán), chất bảo quản, chất chống tạo bọt, chất chống đông, dùng cho chế phẩm xử lý hạt giống, và tùy ý, chất tạo màu và/hoặc chất kết dính và/hoặc chất tạo gel.

Các ví dụ về dung môi thích hợp là nước, dung môi thơm (ví dụ, sản phẩm Solvesso, xylen), parafin (ví dụ, các phân đoạn dầu khoáng), rượu (ví dụ, rượu metanol, butanol, pentanol, benzylic), keton (ví dụ, xyclohexanon, gamma-butyrolacton), pyrolidon (NMP, NOP), axetat (glycol diaxetat), glycol, dimethylamit axit béo, axit béo và este axit béo. Về nguyên tắc, hỗn hợp dung môi cũng có thể được sử dụng.

Các ví dụ về chất mang thích hợp là khoáng chất tự nhiên đã được nghiền (ví dụ, cao lanh, sét, đá talc, đá phấn) và khoáng chất tổng hợp đã được nghiền (ví dụ, silicat, silic oxit có độ phân tán cao).

Chất hoạt động bề mặt thích hợp được sử dụng là muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ và muối amoni của axit lignosulfonic, axit naphtalensulfonic, axit phenolsulfonic, axit dibutylnaphtalensulfonic, alkylarylsulfonat, alkyl sulfat, alkylsulfonat, sulfat rượu béo, axit béo và glycol ete rượu béo đã được sulfat hóa, ngoài ra còn có sản phẩm ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa và dẫn xuất naphtalen với formaldehyt, sản phẩm ngưng tụ của naphtalen hoặc của axit naphtalensulfonic với phenol và formaldehyt, polyoxyetylenoctylphenol ete, isooctylphenol đã được etoxyl hóa, octylphenol, nonylphenol, alkylphenol polyglycol ete, tributylphenyl polyglycol ete, tristearylphenyl polyglycol ete, rượu alkylaryl polyete, chất cô etylen oxit rượu và rượu béo, dầu thầu dầu đã được etoxyl hóa, polyoxyetylenalkyl ete, polyoxypropylen đã được etoxyl hóa, lauryl rượu polyglycol ete axetal, sorbitol este, dịch thải lignosulfit và methylxenuloza.

Các chất thích hợp để điều chế dung dịch, nhũ tương, bột nhão hoặc thể phân tán dầu dùng để phun trực tiếp là các phân đoạn dầu khoáng có điểm sôi từ trung bình đến cao, như dầu lửa hoặc dầu diezen, ngoài ra còn có dầu nhựa than và dầu có nguồn gốc từ thực vật hoặc động vật, hydrocacbon béo, vòng và thơm, ví dụ, toluen, xylen, parafin, tetrahydronaphtalen, naphtalen đã được alkyl hóa hoặc dẫn xuất của chúng, metanol, etanol, propanol, butanol, xyclohexanol,

xyclohexanon, isophoron, dung môi phân cực mạnh, ví dụ, dimetyl sulfoxit, N-metylpyrrolidon hoặc nước.

Ngoài ra, chất chống đông như glyxerin, etylen glycol, propylen glycol và chất diệt khuẩn có thể được bổ sung vào chế phẩm.

Chất chống tạo bọt thích hợp, ví dụ là chất chống tạo bọt trên cơ sở silic hoặc magie stearat.

Chất bảo quản thích hợp, ví dụ là diclorophen và hemiformal rượu benzylic.

Chế phẩm xử lý hạt giống còn có thể chứa chất kết dính và chất tạo màu tùy ý.

Chất kết dính có thể được bổ sung để cải thiện sự bám dính của nguyên liệu hoạt tính lên hạt giống sau khi xử lý. Chất kết dính thích hợp là chất hoạt động bề mặt copolyme khối EO/PO, và cả rượu polyvinyl, polyvinylpyrrolidon, polyacrylat, polymetacrylat, polybuten, polyisobutylen, polystyren, polyetylenamin, polyetylenamit, polyetylenimin (Lupasol[®], Polymin[®]), polyete, polyuretan, polyvinylaxetat, tyloza và copolyme thu được từ các polyme này.

Tùy ý, chất tạo màu cũng có thể được cho vào trong chế phẩm. Chất tạo màu hoặc thuốc nhuộm thích hợp đối với chế phẩm xử lý hạt giống là Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112, C.I. Solvent Red 1, pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13, pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red 53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36, pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49, acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, basic red 10, basic red 108.

Các ví dụ về chất tạo gel là caragenan (Satiagel[®]).

Bột, nguyên liệu dùng để rải và sản phẩm phun bột được điều chế bằng cách trộn hoặc nghiền đồng thời các hoạt chất với chất mang rắn.

Hạt, ví dụ, hạt được phủ, hạt được tẩm và hạt đồng nhất, có thể được điều chế bằng cách gắn kết các hoạt chất vào chất mang rắn.

Các ví dụ về chất mang rắn là đất khoáng như silicagel, silicat, đá talc, cao lanh, sét attapulgit, đá vôi, vôi, đá phấn, sét chứa kim loại, hoàng thổ, đất sét, dolomit, diatomit, canxi sulfat, magie sulfat, magie oxit, vật liệu tổng hợp đã được nghiền, phân bón, như, ví dụ, amoni sulfat, amoni phosphat, amoni nitrat, ure, và sản phẩm có nguồn gốc từ thực vật, như bột ngũ cốc, bột vỏ cây, bột gỗ và bột vỏ quả hạch, bột xenluloza và các chất mang rắn khác.

Nhìn chung, chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 95% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 90% trọng lượng. Trong trường hợp này, các hoạt chất được sử dụng với độ tinh khiết nằm trong khoảng từ 90 đến 100% trọng lượng, tốt hơn là từ 95 đến 100% trọng lượng (theo phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR).

Đối với mục đích xử lý hạt giống, chế phẩm tương ứng có thể được pha loãng từ 2 đến 10 lần, tạo ra nồng độ hoạt chất trong chế phẩm sẵn sàng để sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 60% trọng lượng, tốt hơn là 0,1 đến 40% trọng lượng.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có thể được sử dụng nguyên dạng, ở dạng chế phẩm chứa chúng hoặc các dạng sử dụng được điều chế từ chúng, ví dụ, ở dạng dung dịch, bột, huyền phù hoặc thể phân tán, nhũ tương, thể phân tán dầu, bột nhão dùng để phun trực tiếp, sản phẩm phun bột được, nguyên liệu dùng để rải, hoặc hạt, bằng cách phun, phun sương, phun bột, rải hoặc nhỏ. Dạng sử dụng phụ thuộc hoàn toàn vào mục đích sử dụng; nhằm đảm bảo trong mỗi trường hợp có sự phân bố mịn nhất có thể của các hoạt chất theo sáng chế.

Dạng sử dụng dạng nước có thể được điều chế từ chất cô nhũ tương, bột nhão hoặc bột làm ướt được (bột phun được, thể phân tán dầu) bằng cách bổ sung nước. Để điều chế nhũ tương, bột nhão hoặc thể phân tán dầu, các chất, ở dạng nguyên dạng hoặc được hòa tan trong dầu hoặc dung môi, có thể được làm đồng nhất trong nước bằng cách làm ướt, tạo dính, làm phân tán hoặc nhũ hóa.

Tuy nhiên, cũng có thể điều chế chất cô chứa hoạt chất, chất làm ướt, chất tạo dính, chất làm phân tán hoặc chất nhũ hóa và, nếu thích hợp, dung môi hoặc dầu, và chất cô như vậy thích hợp với việc pha loãng với nước.

Nồng độ hoạt chất trong chế phẩm sẵn sàng để sử dụng có thể thay đổi trong khoảng tương đối rộng. Nhìn chung, nồng độ này nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 10%, tốt hơn là từ 0,01 đến 1% trọng lượng.

Các hoạt chất cũng có thể sử dụng được trong quy trình thể tích siêu thấp (ULV - ultra low volume), có thể sử dụng chế phẩm chứa hoạt chất với lượng trên 95% trọng lượng, hoặc thậm chí có thể sử dụng hoạt chất không có chất phụ gia.

Phân dưới đây là các ví dụ về chế phẩm:

1. Sản phẩm pha loãng với nước để sử dụng cho lá. Để xử lý hạt giống, các sản phẩm này có thể được sử dụng cho hạt giống ở dạng pha loãng hoặc không pha loãng.

A) Chế phẩm đậm đặc tan trong nước (SL, LS)

10 phần trọng lượng các hoạt chất được hòa tan trong 90 phần trọng lượng nước hoặc dung môi hòa tan trong nước. Theo cách khác, chất làm ướt hoặc chất phụ trợ khác được bổ sung. Các hoạt chất tan ra khi pha loãng với nước, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 10% (trọng lượng/trọng lượng).

B) Chế phẩm phân tán đậm đặc (DC)

20 phần trọng lượng các hoạt chất được hòa tan trong 70 phần trọng lượng xyclohexanon và bổ sung 10 phần trọng lượng chất làm phân tán, ví dụ, polyvinyl-pyrrolidon. Việc pha loãng với nước tạo ra thể phân tán, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 20% (trọng lượng/trọng lượng).

C) Thuốc sữa đậm đặc (EC)

15 phần trọng lượng các hoạt chất được hòa tan trong 80 phần trọng lượng xylen có bổ sung canxi dodecylbenzensulfonat và dầu thầu dầu etoxylat (5 phần

trọng lượng trong mỗi trường hợp). Việc pha loãng với nước tạo ra nhũ tương, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 15% (trọng lượng/trọng lượng).

D) Nhũ tương (EW, EO, ES)

25 phần trọng lượng các hoạt chất được hòa tan trong 35 phần trọng lượng xylen có bổ sung canxi dodexylbenzensulfonat và dầu thầu dầu etoxylat (5 phần trọng lượng trong mỗi trường hợp). Hỗn hợp này được cho vào 30 phần trọng lượng nước bằng máy nhũ hóa (ví dụ, Ultraturrax) và được tạo thành nhũ tương đồng nhất. Việc pha loãng với nước tạo ra nhũ tương, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 25% (trọng lượng/trọng lượng).

E) Huyền phù (SC, OD, FS)

Trong máy nghiền bi có khuấy, 20 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền nhỏ cùng với 10 phần trọng lượng chất làm phân tán, chất làm ướt và 70 phần trọng lượng nước hoặc dung môi hữu cơ để tạo ra huyền phù của các hoạt chất mịn. Việc pha loãng với nước tạo ra huyền phù ổn định của các hoạt chất, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 20% (trọng lượng/trọng lượng).

F) Hạt phân tán trong nước và hạt tan trong nước (WG, SG)

50 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền mịn cùng với 50 phần trọng lượng chất làm phân tán và chất làm ướt và được tạo thành dưới dạng hạt phân tán trong nước hoặc hạt tan trong nước bằng các thiết bị kỹ thuật (ví dụ, ép đùn, tháp phun, tầng sôi). Việc pha loãng với nước tạo ra thể phân tán hoặc dung dịch ổn định của các hoạt chất, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 50% (trọng lượng/trọng lượng).

G) Bột phân tán trong nước và bột tan trong nước (WP, SP, SS, WS)

75 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền trong máy nghiền roto-stato có bổ sung 25 phần trọng lượng chất làm phân tán, chất làm ướt và silicagel. Việc pha loãng với nước tạo ra thể phân tán hoặc dung dịch ổn định

của các hoạt chất, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 75% (trọng lượng/trọng lượng).

H) Chế phẩm gel (GF) (chỉ dùng để xử lý hạt giống)

Trong máy nghiền khuấy bi, 20 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền nhỏ có bổ sung 10 phần trọng lượng chất làm phân tán, 1 phần trọng lượng chất tạo gel/chất làm ướt và 70 phần trọng lượng nước hoặc dung môi hữu cơ để tạo ra huyền phù các hoạt chất mịn. Việc pha loãng với nước tạo ra huyền phù ổn định của các hoạt chất, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 20% (trọng lượng/trọng lượng).

2. Các sản phẩm được dùng ở dạng không pha loãng để sử dụng cho lá. Để xử lý hạt giống, các sản phẩm này có thể được sử dụng cho hạt giống ở dạng pha loãng.

I) Thuốc bột để phun bột (DP, DS)

5 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền mịn và được trộn kỹ với 95 phần trọng lượng cao lanh đã được nghiền mịn tạo ra sản phẩm phun bột được chứa các hoạt chất với lượng là 5% (trọng lượng/trọng lượng).

J) Hạt (GR, FG, GG, MG)

0,5 phần trọng lượng các hoạt chất được nghiền mịn và được kết hợp với 95,5 phần trọng lượng chất mang, nhờ đó thu được chế phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 0,5% (trọng lượng/trọng lượng). Các phương pháp hiện nay đang được sử dụng là ép đùn, sấy phun hoặc tăng sôi. Việc này tạo ra hạt được dùng ở dạng không pha loãng để sử dụng cho lá.

K) Dung dịch ULV (UL)

10 phần trọng lượng các hoạt chất được hòa tan trong 90 phần trọng lượng dung môi hữu cơ, ví dụ, xylen tạo ra sản phẩm chứa các hoạt chất với lượng là 10% (trọng lượng/trọng lượng), sản phẩm này được dùng ở dạng không pha loãng để sử dụng cho lá.

Chế phẩm xử lý hạt giống thông dụng bao gồm, ví dụ, chất cô chảy được FS, dung dịch LS, bột dùng để xử lý khô DS, bột phân tán trong nước để xử lý huyền phù đặc WS, bột tan trong nước SS và nhũ tương ES và EC và chế phẩm gel GF. Các chế phẩm này có thể được sử dụng cho hạt giống ở dạng pha loãng hoặc không pha loãng. Việc sử dụng cho hạt giống được thực hiện trước khi gieo trồng, hoặc trực tiếp lên hạt giống.

Theo phương án được ưu tiên, chế phẩm FS được sử dụng để xử lý hạt giống. Thông thường, chế phẩm FS có thể chứa thành phần hoạt tính với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 800g/l, chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 200g/l, chất chống đông với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 200g/l, chất kết dính với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 400g/l, chất nhuộm với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 200g/l và lên đến 1 lít dung môi, tốt hơn là nước.

Sáng chế cụ thể đề cập đến chế phẩm có tác dụng diệt vật gây hại hoặc vật ký sinh ở dạng huyền phù đậm đặc (SC) chứa nước. Huyền phù đậm đặc này chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V ở dạng hạt đã được nghiền mịn, trong đó các hạt fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được tạo huyền phù trong môi trường nước. Kích thước của các hạt hoạt chất, tức là kích thước không bị vượt quá bởi 90% trọng lượng của các hạt hoạt chất, thường là nhỏ hơn 30 μ m, cụ thể là nhỏ hơn 20 μ m. Thuận lợi là, ít nhất 40% trọng lượng và tốt hơn là ít nhất 60% trọng lượng của các hạt trong SC theo sáng chế có đường kính nhỏ hơn 2 μ m.

Ngoài hoạt chất, huyền phù đậm đặc thường chứa chất hoạt động bề mặt, và ngoài ra, nếu thích hợp, chất chống tạo bọt, chất làm đặc, chất chống đông, chất làm ổn định (chất diệt khuẩn), chất điều chỉnh độ pH và chất chống đóng bánh.

Trong SC như vậy, lượng hoạt chất, tức là tổng lượng của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V và các hoạt chất khác nếu thích hợp, thường nằm trong khoảng từ 10 đến 70% trọng lượng, cụ thể là từ 20 đến 50% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của huyền phù đậm đặc.

Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion. Lượng chất hoạt động bề mặt thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 1 đến 15% trọng lượng và tốt hơn nữa là từ 1 đến 10% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC theo sáng chế. Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt bao gồm ít nhất một chất hoạt động bề mặt anion và ít nhất một chất hoạt động bề mặt không ion, tỷ lệ của chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion thường nằm trong khoảng từ 10:1 đến 1:10.

Các ví dụ về chất hoạt động bề mặt anion bao gồm alkylaryl sulfonat, phenyl sulfonat, alkyl sulfat, alkyl sulfonat, alkyl ete sulfat, alkylaryl ete sulfat, alkyl polyglycol ete phosphat, polyaryl phenyl ete phosphat, alkyl sulfosuccinat, olefin sulfonat, parafin sulfonat, sulfonat dầu mỏ, taurit, sarcosit, axit béo, axit alkylnaphtalensulfonic, axit naphtalensulfonic, axit lignosulfonic, sản phẩm ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa với formaldehyt hoặc với formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và cả sản phẩm ngưng tụ của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, dịch thải lignosulfit và lignosulfonat, alkyl phosphat, alkylaryl phosphat, ví dụ, tristyryl phosphat, và cả polycarboxylat, như, ví dụ, polyacrylat, copolyme của maleic anhydrit/olefin (ví dụ, Sokalan[®] CP9, BASF), bao gồm muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của các chất nêu trên. Chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên là chất mang ít nhất một nhóm sulfonat, và đặc biệt là muối kim loại kiềm của chúng và muối amoni của chúng.

Các ví dụ về chất hoạt động bề mặt không ion bao gồm alkylphenol alkoxylat, alkoxylat rượu, alkoxylat amin béo, este axit béo polyoxyetylenglyxerol, alkoxylat dầu thầu dầu, alkoxylat axit béo, alkoxylat amit béo, polydietanolamit béo, lanolin etoxylat, polyglycol este axit béo, rượu isotridexyl, amit béo, metylxenluloza, este axit béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este axit béo, polyetylen glycol, polypropylen glycol, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen

glycol alkyl ete, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol ete (copolyme khối của polyetylen oxit/polypropylen oxit) và hỗn hợp của chúng. Chất hoạt động bề mặt không ion được ưu tiên là etoxylat rượu béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este axit béo, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat axit béo, alkoxyat amit béo, lanolin etoxylat, polyglycol este axit béo và copolyme khối của etylen oxit/ propylen oxit và hỗn hợp của chúng.

Cụ thể, SC theo sáng chế chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt giúp cải thiện độ thấm ướt của các bộ phận cây nhờ dạng sử dụng có nước (chất làm ướt) và ít nhất một chất hoạt động bề mặt làm ổn định sự phân tán của các hạt hoạt chất trong SC (chất làm phân tán). Lượng chất làm ướt thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% trọng lượng, cụ thể là từ 0,5 đến 5% trọng lượng và đặc biệt là từ 0,5 đến 3% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC. Lượng chất làm phân tán thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% trọng lượng và cụ thể là từ 0,5 đến 5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC.

Chất làm ướt được ưu tiên là chất có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ các axit naphtalensulfonic bao gồm muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của chúng, ngoài ra còn có etoxylat rượu béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este axit béo, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat axit béo, alkoxyat amit béo, polydietanolamit béo, lanolin etoxylat và polyglycol este axit béo.

Chất làm phân tán được ưu tiên là chất có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol alkyl ete, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol ete, alkylaryl phosphat, ví dụ, tristyryl phosphat, axit lignosulfonic, sản phẩm ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa với formaldehyt hoặc với formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và cả sản phẩm ngưng tụ của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, dịch thải lignosulfit và lignosulfonat, polycarboxylat, như, ví dụ, polyacrylat, copolyme của maleic anhydrit/olefin (ví dụ, Sokalan[®] CP9, BASF), bao gồm

muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của các chất nêu trên.

Chất phụ gia làm thay đổi độ nhớt (chất làm đặc) thích hợp đối với SC theo sáng chế cụ thể là hợp chất tạo ra các tính chất chảy giả dẻo cho chế phẩm, tức là độ nhớt cao ở trạng thái nghỉ và độ nhớt thấp ở trạng thái kích thích. Về nguyên tắc, chất thích hợp là tất cả các hợp chất được sử dụng cho mục đích này trong huyền phù đậm đặc. Có thể đề cập đến, ví dụ, các chất vô cơ, như bentonit hoặc attapulgit (ví dụ, Attaclay[®] của Engelhardt), và các chất hữu cơ, như polysacarit và heteropolysacarit, như gôm xanthan được bán với tên thương mại là Kelzan[®] của Kelco, Rhodopol[®] 23 của Rhone Poulenc hoặc Veegum[®] của R.T. Vanderbilt, và ưu tiên sử dụng gôm xanthan. Thông thường, lượng chất phụ gia làm thay đổi độ nhớt nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC.

Chất chống tạo bọt thích hợp đối với SC theo sáng chế, ví dụ là nhũ tương silicon đã biết cho mục đích này (Silikon[®] SRE của Wacker, hoặc Rhodorsil[®] của Rhodia), rượu mạch dài, axit béo, chất khử bọt thuộc loại thể phân tán sáp trong nước, chất khử bọt rắn (được gọi là hợp chất), hợp chất flo hữu cơ và hỗn hợp của chúng. Lượng chất chống tạo bọt thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC.

Chất diệt khuẩn có thể được bổ sung để làm ổn định huyền phù đậm đặc theo sáng chế. Các chất diệt khuẩn thích hợp là các chất gốc isothiazolon, ví dụ, Proxel[®] của ICI hoặc Acticide[®] RS của Thor Chemie hoặc Kathon[®] MK của Rohm & Haas. Lượng chất diệt khuẩn thường nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của SC.

Chất chống đông thích hợp là polyol lỏng, ví dụ, etylen glycol, propylen glycol hoặc glyxerol. Lượng chất chống đông thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, đặc biệt là từ 5 đến 10% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của huyền phù đậm đặc.

Nếu thích hợp, SC theo sáng chế có thể chứa chất đệm để điều chỉnh độ pH. Các ví dụ về chất đệm là muối kim loại kiềm của axit vô cơ hoặc hữu cơ yếu, như, ví dụ, axit phosphoric, axit boric, axit axetic, axit propionic, axit xitric, axit fumaric, axit tartaric, axit oxalic và axit suxinic.

Sáng chế đề cập đến chế phẩm có tác dụng diệt vật gây hại hoặc diệt vật ký sinh ở dạng hạt phân tán trong nước (WG) hoặc bột phân tán trong nước (WP). Chế phẩm này chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V ở dạng hạt được nghiền mịn, trong đó các hạt fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được làm đồng nhất thành dạng rắn hoặc dạng bột. Kích thước của các hạt hoạt chất, tức là kích thước không bị vượt quá bởi 90% trọng lượng của các hạt hoạt chất, thường là nhỏ hơn 30 μ m, cụ thể là nhỏ hơn 20 μ m. Thuận lợi là, ít nhất 40% trọng lượng và tốt hơn là ít nhất 60% trọng lượng của các hạt trong WG hoặc WP theo sáng chế có đường kính nhỏ hơn 5 μ m.

Ngoài hoạt chất, bột phân tán trong nước và hạt phân tán trong nước thường chứa chất hoạt động bề mặt, và ngoài ra, nếu thích hợp, chất chống tạo bọt, chất độn, chất kết dính, và chất chống đóng bánh.

Trong các WG và WP này, lượng hoạt chất, tức là tổng lượng của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V và các hoạt chất khác nếu thích hợp, thường nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, cụ thể là từ 20 đến 75% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của WG/WP.

Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt anion không ion. Lượng chất hoạt động bề mặt thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 1 đến 15% trọng lượng và tốt hơn nữa là từ 1 đến 10% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của WG hoặc WP theo sáng chế. Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt bao gồm ít nhất một chất hoạt động bề mặt anion và ít nhất một chất hoạt động bề mặt không ion, tỷ lệ của chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion thường nằm trong khoảng từ 10:1 đến 1:10.

Các ví dụ về chất hoạt động bề mặt anion bao gồm alkylaryl sulfonat, phenyl sulfonat, alkyl sulfat, alkyl sulfonat, alkyl ete sulfat, alkylaryl ete sulfat, alkyl polyglycol ete phosphat, polyaryl phenyl ete phosphat, alkyl sulfosuccinat, olefin sulfonat, parafin sulfonat, sulfonat dầu mỡ, taurit, sarcosit, axit béo, axit alkylnaphtalensulfonic, axit naphtalensulfonic, axit lignosulfonic, sản phẩm ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa có formaldehyt hoặc có formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và cả sản phẩm ngưng tụ của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, dịch thải lignosulfit và lignosulfonat, alkyl phosphat, alkylaryl phosphat, ví dụ, tristyryl phosphat, và cả polycarboxylat, như, ví dụ, polyacrylat, copolyme của maleic anhydrit/olefin (ví dụ, Sokalan[®] CP9, BASF), bao gồm muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của các chất nêu trên. Chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên là chất mang ít nhất một nhóm sulfonat, và đặc biệt là muối kim loại kiềm của chúng và muối amoni của chúng.

Các ví dụ về chất hoạt động bề mặt không ion bao gồm alkylphenol alkoxyat, rượu alkoxyat, alkoxyat amin béo, polyoxyetylen glyxerol este của axit béo, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat của axit béo, alkoxyat amit béo, polydietanolamit béo, lanolin etoxyat, polyglycol este của axit béo, rượu isotridexylic, amit béo, metylxenluloza, este của axit béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este của axit béo, polyetylen glycol, polypropylen glycol, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol alkyl ete, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol ete (copolyme khối của polyetylen oxit/polypropylen oxit) và hỗn hợp của chúng. Chất hoạt động bề mặt không ion được ưu tiên là etoxyat rượu béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este của axit béo, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat của axit béo, alkoxyat amit béo, lanolin etoxyat, polyglycol este của axit béo và copolyme khối của etylen oxit/ propylen oxit và hỗn hợp của chúng.

Cụ thể, WG hoặc WP theo sáng chế chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt giúp cải thiện độ thấm ướt của chế phẩm nhờ dạng sử dụng có nước (chất làm ướt) và ít nhất một chất hoạt động bề mặt cho phép phân tán các hạt hoạt chất trong dịch pha loãng chứa nước. Lượng chất làm ướt thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% trọng lượng, cụ thể là từ 0,5 đến 5% trọng lượng và đặc biệt là từ 0,5 đến 3% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của WG/WP. Lượng chất làm phân tán thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% trọng lượng và cụ thể là từ 2,0 đến 8% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của WG/WP.

Chất làm ướt được ưu tiên là chất có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ axit naphtalensulfonic bao gồm muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của chúng, ngoài ra còn có etoxylat của rượu béo, alkyl polyglycosit, glyxerol este của axit béo, alkoxyfat dầu thầu dầu, alkoxyfat axit béo, alkoxyfat amit béo, polydiethanolamit béo, lanolin etoxylat và polyglycol este của axit béo.

Chất làm phân tán được ưu tiên là chất có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol alkyl ete, copolyme khối của polyetylen glycol/polypropylen glycol ete, alkylaryl phosphat, ví dụ, tristeryl phosphat, natri phosphat, natri lauryl sulphat, gồm xenluloza đã được biến đổi, polyvinylpyrrolidinon, axit lignosulfonic, sản phẩm ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa có formaldehyt hoặc có formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và cả sản phẩm ngưng tụ của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, dịch thải lignosulfit và lignosulfonat, polycarboxylat, như, ví dụ, polyacrylat, copolyme của maleic anhydrit/olefin (ví dụ, Sokalan[®] CP9, BASF), bao gồm muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, muối amoni và muối amin của các chất nêu trên.

Chất chống tạo bọt thích hợp đối với WG hoặc WP theo sáng chế ví dụ là xà phòng làm từ mỡ động vật đã biết cho mục đích này (Agnique Soap L, Foamaster Soap L), rượu mạch dài, axit béo, hợp chất flo hữu cơ và hỗn hợp của

chúng. Lượng chất chống tạo bọt thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của WG/WP.

Chất độn, chất kết dính, hoặc các chất hỗ trợ phân tán khác thích hợp đối với WG và WP theo sáng chế thường tạo nên phần còn lại của chế phẩm. Thông thường, các chất này ví dụ là cao lanh hoặc sét attapulgit, silic oxit khói hoặc kết tủa, đất diatomit, amoni sulphat, hoặc canxi silicat.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có hiệu quả thông qua cả đường tiếp xúc và đường ăn uống.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được sử dụng thông qua việc sử dụng cho đất trồng. Việc sử dụng cho đất trồng đặc biệt thuận lợi để sử dụng chống lại kiến, mối, dế, hoặc gián.

Theo một phương án được ưu tiên khác của sáng chế, để sử dụng chống lại vật gây hại cây không phải cây trồng chủ lực như kiến, mối, ong bắp cày, ruồi, muỗi, dế, châu chấu, hoặc gián, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được điều chế thành chế phẩm mối.

Mối có thể là chế phẩm lỏng, chế phẩm rắn hoặc chế phẩm bán rắn (ví dụ, gel). Mối rắn có thể được tạo thành các hình dạng và dạng khác nhau thích hợp với ứng dụng tương ứng, ví dụ, hạt, khối, que, đĩa. Mối lỏng có thể được chứa trong các dụng cụ khác nhau để đảm bảo sử dụng thích hợp, ví dụ, hộp đựng mở, dụng cụ phun, nguồn tạo giọt hoặc nguồn làm bay hơi. Gel có thể dựa trên cơ sở nền nước hoặc nền dầu và có thể được phối trộn để đáp ứng các yêu cầu cần thiết cụ thể về độ dính, độ duy trì độ ẩm hoặc các đặc tính già hoá.

Mối được sử dụng trong chế phẩm là sản phẩm đủ hấp dẫn để thu hút côn trùng như kiến, mối, ong bắp cày, ruồi, muỗi, dế, v.v., hoặc gián đến ăn nó. Chất hấp dẫn này có thể được chọn từ chất kích thích ăn hoặc pheromon para và/hoặc pheromon giới tính. Chất kích thích ăn thích hợp được chọn, ví dụ, từ protein động vật và/hoặc protein thực vật (thịt, cá hoặc máu, các bộ phận của côn trùng, bột dế, lòng đỏ trứng), từ chất béo và dầu có nguồn gốc từ động vật và/hoặc thực vật, hoặc mono-, oligo- hoặc polyorgano-sacarit, đặc biệt là từ sucroza, lactoza,

fructoza, dextroza, glucoza, tinh bột, pectin hoặc thậm chí mật đường hoặc mật ong, hoặc từ muối như amoni sulfat, amoni cacbonat hoặc amoni axetat. Các phân còn tươi hoặc đang phân huỷ của hoa quả, cây trồng, thực vật, động vật, côn trùng hoặc các bộ phận cụ thể của chúng cũng có thể đóng vai trò làm chất kích thích ăn. Pheromon đã được biết là đặc hiệu đối với côn trùng hơn. Các pheromon cụ thể đã được nêu trong các tài liệu kỹ thuật và là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng hỗn hợp có tác dụng diệt vật gây hại giải quyết được các vấn đề về việc giảm tỷ lệ liều lượng và/hoặc tăng phổ hoạt tính và/hoặc kết hợp hoạt tính hạ gục với phòng trừ lâu dài và/hoặc kiểm soát tính kháng và/hoặc cải thiện sức khỏe của cây.

Chế phẩm theo sáng chế cũng có thể chứa các thành phần hoạt tính khác, ví dụ, thuốc diệt vật gây hại, thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, thuốc diệt cỏ, phân bón như amoni nitrat, ure, bô tạt, và superphosphat, độc tố thực vật và chất điều tiết sinh trưởng thực vật, chất an toàn và thuốc diệt giun tròn khác. Các thành phần bổ sung này có thể được sử dụng lần lượt hoặc kết hợp với chế phẩm nêu trên, nếu thích hợp còn được bổ sung chỉ ngay trước khi sử dụng (trộn lẫn trong thùng). Ví dụ, (các) cây có thể được phun chế phẩm theo sáng chế trước hoặc sau khi được xử lý bằng các thành phần hoạt tính khác.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng hỗn hợp của fipronil ở dạng cải biến V và ít nhất một hợp chất có tác dụng diệt vật gây hại hoặc có hoạt tính diệt nấm nêu dưới đây thể hiện tác động tăng cường rõ rệt chống lại vật gây hại và/hoặc nấm so với tỷ lệ phòng trừ có thể có với các hợp chất đơn lẻ và/hoặc thích hợp để cải thiện sức khỏe của cây khi được sử dụng cho cây, bộ phận cây, hạt giống, hoặc tại nơi sinh trưởng của chúng.

Danh sách các hợp chất có tác dụng diệt vật gây hại hoặc có hoạt tính diệt vật ký sinh có thể được sử dụng cùng với fipronil ở dạng cải biến kết tinh V theo sáng chế nêu dưới đây được đưa ra nhằm mục đích minh họa các kết hợp có thể có, chứ không nhằm đưa ra bất kỳ giới hạn nào:

A.1. (Thio)phosphat hữu cơ: axephat, azamethiphos, azinphos-metyl, clorpyrifos, clorpyrifos-metyl, clorfenvinphos, diazinon, diclorvos, dicrotophos, dimetoat, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, metamidophos, methidathion, metyl-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxydemeton-metyl, paraoxon, parathion, phenthoat, phosalon, phosmet, phosphamidon, phorat, phoxim, pirimiphos-metyl, profenofos, prothiofos, sulprophos, tetrachlorvinphos, terbufos, triazophos, trichlorfon;

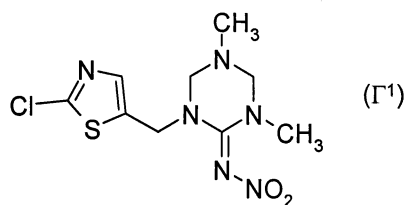
A.2. Carbamat: alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, methiocarb, metomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamat;

A.3. Pyrethroit: alethrin, bifenthrin, xyfluthrin, xyhalothrin, xyphenothrin, xypermethrin, alpha-xypermethrin, beta-xypermethrin, zeta-xypermethrin, deltamethrin, esfenvalerat, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerat, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I và II, resmethrin, silafluofen, tau-fluvalinat, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin, profluthrin, dimefluthrin;

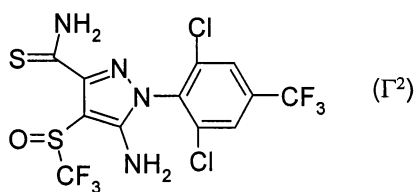
A.4. Chất điều tiết sinh trưởng: a) chất ức chế tổng hợp kitin: benzoylure: clorfluazuron, diflubenzuron, fluxyclozuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazol, clofentazin; b) chất đối kháng ecdyson: halofenozit, metoxyfenozit, tebufenozit, azadirachtin; c) juvenoit: pyriproxyfen, metopren, fenoxycarb; d) chất ức chế sinh tổng hợp lipid: spirotetrolfen, spiromesifen, spirotetramat;

A.5. Hợp chất đối kháng/chủ vận thụ thể nicotin: clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiametoxam, nitenpyram, acetamiprid, thiacloprid;

hợp chất thiazol có công thức Γ^1



A.6. Hợp chất đối kháng GABA: axetoprol, endosulfan, ethiprol, fipronil, vaniliprol, pyrafluprol, pyriprol, amit của axit 5-amino-1-(2,6-diclo-4-triflometyl-phenyl)-4-triflometansulfinyl-1H-pyrazol-3-carbothioic có công thức Γ^2



A.7. Thuốc trừ sâu lacton vòng lớn: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad;

A.8. Hợp chất METI I: fenazaquin, pyridaben, tebufenpyrad, tolfenpyrad, flufenerim;

A.9. Hợp chất METI II và III: axequinoxyl, fluaxyprim, hydrametylnon;

A.10. Hợp chất cách ly: clorfenapyr;

A.11. Hợp chất ức chế phosphoryl hoá oxy hoá: xyhexatin, diafenthion, fenbutatin oxit, propargit;

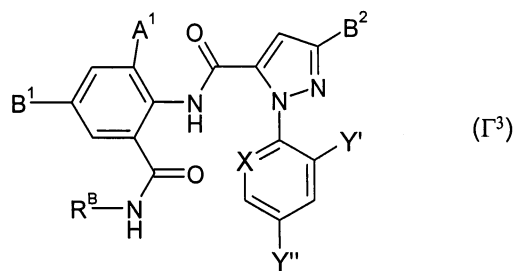
A.12. Hợp chất cản trở quá trình thay lông, lột xác: xyromazin;

A.13. Hợp chất ức chế oxidaza chức năng hỗn hợp: piperonyl butoxit;

A.14. Hợp chất chặn kênh natri: indoxacarb, metaflumizon,

A.15. Các chất khác: benclothiaz, bifenazat, cartap, flonicamid, pyridalyl, pymetrozin, lưu huỳnh, thioxycclam, flubendiamit, xyenopyrafen, flupyrzofos, xyflumetofen, amidoflumet,

hợp chất anthranilamit có công thức Γ^3



trong đó A¹ là CH₃, Cl, Br, I, X là C-H, C-Cl, C-F hoặc N, Y' là F, Cl, hoặc Br, Y'' là hydro, F, Cl, CF₃, B¹ là hydro, Cl, Br, I, CN, B² là Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃, OCF₂H, và R^B là hydro, CH₃ hoặc CH(CH₃)₂, và các hợp chất malononitril như được mô tả trong đơn JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, hoặc WO 05/63694, đặc biệt là các hợp chất malononitril CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)₂.CH₂CH₂CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octaflopentyl)-2-(3,3,3-triflopropyl)malononitril), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₅CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecaflo-heptyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂(CH₂)₂C(CF₃)₂F (2-(3,4,4,4-tetraflo-3-triflometyl-butyl)-2-(3,3,3-tri-flopropyl)-malononitril), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂.(CH₂)₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafo-hexyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), CF₂H(CF₂)₃CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃.CF₂H (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octaflo-pentyl)-malononitril), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂.(CF₂)₃CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5,5-nonafo-pentyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), CF₃(CF₂)₂CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4, 4-Heptafo-butyl)-2-(2,2,3,3, 4,4,5,5-octaflo-pentyl)-malononitril) và CF₃CF₂CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafo-pentyl)-2-(2,2,3,3,3-pentafo-propyl)-malononitril).

Các hợp chất thuộc nhóm A có bán trên thị trường có thể được tìm thấy trong ấn phẩm The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council (2003) và một số các ấn phẩm khác. Thioamit có công thức I² và việc điều chế chúng đã được mô tả trong WO 98/28279. Lepimectin là đã biết từ ấn phẩm Agro Project, PJB Publications Ltd, November 2004. Benclothiaz và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong EP-A1 454621. Methidathion và

paraoxon và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong ấn phẩm Farm Chemicals Handbook, Volume 88, Meister Publishing Company, 2001.

Axetoprol và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong WO 98/28277.

Metaflumizon và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong EP-A1 462 456.

Flupyrzofos đã được mô tả trong ấn phẩm Pesticide Science 54, 1988, p.237-243 và trong US 4822779.

Pyrafluprol và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong JP 2002193709 và trong WO 01/00614.

Pyriprol và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong WO 98/45274 và US 6335357.

Amidoflumet và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong US 6221890 và JP 21010907.

Flufenimerim và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong WO 03/007717 và WO 03/007718.

Xyflumetofen và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong WO 04/080180.

Anthranilamit có công thức Γ^3 và quy trình điều chế chúng đã được mô tả trong các WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; và WO 05/118552.

Hợp chất malononitril $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3, 3,4,4,5,5-octaflopentyl)-2-(3,3,3-triflopropyl)malononitril), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecaflo-heptyl)-2-(3,3,3-triflopropyl)-malononitril), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}-(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-tetraflo-3-triflometyl-butyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafo-hexyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2.\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3.\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octaflo-pentyl)-malononitril), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2.(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafo-pentyl)-2-(3,3,3-triflo-propyl)-malononitril), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafo-butyl)-2-(2,2,3,3,4,4,5, 5-octaflo-pentyl)-malononitril) và $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3.\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5, 5-octaflo-pentyl)-2-(2,2,3,3,3-pentafo-propyl)-malononitril) đã được mô tả trong WO 05/63694.

Danh sách các hợp chất có hoạt tính diệt nấm có thể được sử dụng cùng với fipronil ở dạng cải biến kết tinh V theo sáng chế nêu dưới đây được đưa ra

nhằm mục đích minh họa các kết hợp có thể có, chứ không nhằm đưa ra bất kỳ giới hạn nào:

Được ưu tiên là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I.

Được ưu tiên là hỗn hợp ba thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I, hợp chất IIA, và hợp chất IIB.

Được ưu tiên là hỗn hợp bốn thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I, hợp chất IIA, và hai hợp chất IIB1 và IIB2, một cách tương ứng.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm các azol: xyproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, ipconazol, metconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefon, triticonazol, xyazofamid, imazalil, procloraz, triflumizol, benomyl, carbendazim, thiabendazol, etaboxam, và hymexazol.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm các strobilurin: azoxystrobin, dimoxystrobin, enestroburin, fluoxastrobin, kresoxim-metyl, metominostrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin, metyl (2-clo-5-[1-(3-metylbenzyloxy-imino)etyl]benzyl)carbammat, metyl (2-clo-5-[1-(6-metylpyridin-2-ylmetoxy-imino)etyl]benzyl)carbammat, và metyl 2-(ortho-((2,5-dimetylphenyloxy-metylen)-phenyl)-3-metoxyacrylat.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm các carboxamit: boscalit, carboxin, benalaxyl, fenhexamid, flutolanil, furametpyr, metalaxyl, mefenoxam (metalaxyl-M), ofurace, oxadixyl, oxycarboxin, penthiopyrad, thifluzamit, tiadinil, dimetomorph, fluopicolid (picobenzamid), dicloxymet, N-(4'-bromobiphenyl-2-yl)-4-diflometyl-2-

metylthiazol-5-carboxamit, N-(4'-triflometylbiphenyl-2-yl)-4-diflometyl-2-
 metylthiazol-5-carboxamit, N-(4'-clo-3'-flobiphenyl-2-yl)-4-diflometyl-2-
 metylthiazol-5-carboxamit, N-(3',4'-diclo-4-flobiphenyl-2-yl)-3-diflo-metyl-1-
 metylpyrazol-4-carboxamit, N-(3',4'-diclo-5-flobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-
 metylpyrazol-4-carboxamit; 3,4-diclo-N-(2-xyanophenyl)isothiazol-5-
 carboxamit; N-(2',4'-diflobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',4'-diclo-biphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',4'-diflobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',4'-diclo-biphenyl-2-yl)-3-diflo-metyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',5'-diflobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflo-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',5'-diclobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',5'-diflobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2',5'-diclobiphenyl-2-yl)-3-di-flometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3',5'-diflo-biphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3',5'-diclobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3',5'-diflobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3',5'-diclobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3'-flobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflo-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit, N-(3'-clobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(3'-flobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit, N-(3'-clobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2'-flobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2'-clobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflo-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2'-flo-biphenyl-2-yl)-3-diflo-metyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2'-clobiphenyl-2-yl)-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-
 carboxamit; N-(2'-flo-4'-clo-5'-metylbiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-
 pyrazol-4-carboxamit; N-(3',4',5'-triflobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-
 pyrazol-4-carboxamit; N-(3',4',5'-triflobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-diflometyl-1H-
 pyrazol-4-carboxamit; N-(2',4',5'-triflobiphenyl-2-yl)-1-metyl-3-diflometyl-1H-
 pyrazol-4-carboxamit; N-(3',4',5'-tri-flobiphenyl-2-yl)-3-cloflometyl-1-metyl-

1H-pyrazol-4-carboxamit; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafloropoxy)phenyl]-1-metyl-3-triflo-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-[2-(1,1,2,3,3,3-hexafloropoxy)-phenyl]-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, N-[2-(2-clo-1,1,2-trifloetoxy)phenyl]-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-[2-(2-chlor-1,1,2-trifloetoxy)phenyl]-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-[2-(1,1,2,2-tetra-floetoxy)phenyl]-3-diflometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-[2-(1,1,2,2-tetrafloetoxy)phenyl]-1-metyl-3-triflo-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-(4'-(triflometylthio)biphenyl-2-yl)-3-di-flometyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; N-(4'-(triflometyl-thio)biphenyl-2-yl)-1-metyl-3-triflometyl-1H-pyrazol-4-carboxamit; và [2-(1,2-dimetyl-propyl)-phenyl]-amit của axit 5-flo-1,3-dimetyl-1H-pyrazol-4-carboxylic.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm các hợp chất dị vòng: pyrimetanil, fenpiclonil, fludioxonil, aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph, iprodion, proxymidon, famoxadon, fenamidon, othilidon, probenazol, diclomezin, pyroquilon, proquinazid, trixyclozol, captafol, captan, dazomet, fenoxanil, quinoxifen, 5-clo-7-(4-metyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-triflophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 6-(3,4-diclo-phenyl)-5-metyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-(4-tert-butylphenyl)-5-metyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-metyl-6-(3,5,5-trimetyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ylamin, 5-metyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-metyl-5-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-etyl-5-octyl-[1,2,4] triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-etyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ylamin, 5-etyl-6-(3,5,5-trimetyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-octyl-5-propyl-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-metoxymetyl-6-octyl-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-octyl-5-triflometyl-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, và 5-triflometyl-6-(3,5,5-trimetyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm các carbamat: mancozeb, maneb, metam, metiram, ferbam, propineb, thiram, zineb, ziram; diethofencarb, iprovalicarb, propamocarb, và methyl3-(4-clophenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methylbutyrylamino)propanoat.

Được ưu tiên đặc biệt là hỗn hợp hai thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I và hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA được chọn từ danh sách bao gồm: guazatin; streptomycin, validamycin A; binapacryl, dinocap, dinobuton; dithianon, isoprothiolan; muối fentin, như fentin-axetat; edifenphos, iprobenfos, fosetyl, pyrazophos, clothalonil, diclofluanid, flusulfamid, phthalid, quintozen, thiophanat-metyl, tolylfluanid; đồng axetat, đồng hydroxit, đồng oxyclorea, đồng sulfat bazơ, lưu huỳnh; xyflufenamid, xymoxanil, dimethirimol, ethirimol, furalaxyl, metrafenon, và spiroxamin.

Các hoạt chất IIA nêu trên, quy trình điều chế chúng và tác dụng chống lại nấm gây hại của chúng nói chung là đã biết (xem: <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); các hoạt chất này đã được bán trên thị trường. Các hợp chất được đặt tên theo IUPAC, việc điều chế chúng và hoạt tính diệt nấm của chúng cũng là đã biết từ EP-A 12 01 648; EP-A 226 917; WO 98/46608; WO 99/24413; WO 2004/049804; WO 2003/066609; WO 2003/053145; WO 2003/14103; EP-A 10 35 122; EP-A 10 28 125; EP-A 71 792; EP-A 141 317; WO 2003/009687; WO 05/087771; WO 2005/087772; WO 2005/087773; WO 2006/087325; WO 2006/087325; WO 2006/092428; WO 2006/092428; WO 2006/087343; WO 2001/42223; WO 2005/34628; WO 2005/123689; WO 2005/123690; WO 2006/120219; PCT/EP2006/064991; WO 2007/017450, và đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số 06123463.9

Đối với mục đích sử dụng được dự định, các hỗn hợp ba thành phần và bốn thành phần chứa fipronil ở dạng cải biến V làm hợp chất I nêu dưới đây được ưu tiên đặc biệt:

Bảng 1

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là trifloxystrobin, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 2

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là azoxystrobin, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 3

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là pyraclostrobin, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 4

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là boscalit, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 5

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là metalaxyl, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 6

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là metalaxyl-M, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 7

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là xyproconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 8

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là epoxiconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 9

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là fenbuconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 10

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là fluquinconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 11

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là flutriafol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 12

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là ipconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 13

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là metconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 14

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là propiconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 15

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là prothioconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 16

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là tebuconazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 17

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là triadimenol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 18

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là triticonazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 19

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là imazalil, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 20

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là procloraz, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 21

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là carbendazim, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 22

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là thiabendazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 23

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là etaboxam, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 24

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là hymexazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 25

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là pyrimetanil, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 26

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là fludioxonil, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 27

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là aldimorph, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 28

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là dodemorph, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 29

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là fenpropimorph, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 30

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là iprodion, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 31

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là captan, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 32

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là fenoxanil, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 33

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là probenazol, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 34

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là mancozeb, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 35

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là metiram, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 36

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là thiram, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 37

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là ziram, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 38

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là guazatin, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 39

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là thiophanat-metyl, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 40

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là clothalonil, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng 41

Hỗn hợp trong đó hợp chất IIA là metrafenon, và hỗn hợp của các hợp chất IIB1 và IIB2 trong mỗi trường hợp tương ứng với một hàng trong bảng Q.

Bảng Q

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2	Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-1	azoxystrobin	-	M-47	trifloxystrobin	ipconazol
M-2	azoxystrobin	boscalit	M-48	trifloxystrobin	metconazol
M-3	azoxystrobin	metalaxyl	M-49	trifloxystrobin	propiconazol
M-4	azoxystrobin	xyproconazol	M-50	trifloxystrobin	prothioconazol
M-5	azoxystrobin	epoxiconazol	M-51	trifloxystrobin	tebuconazol
M-6	azoxystrobin	fenbuconazol	M-52	trifloxystrobin	triadimenol
M-7	azoxystrobin	fluquinconazol	M-53	trifloxystrobin	triticonazol
M-8	azoxystrobin	flutriafol	M-54	trifloxystrobin	imazalil
M-9	azoxystrobin	ipconazol	M-55	trifloxystrobin	procloraz
M-10	azoxystrobin	metconazol	M-56	trifloxystrobin	carbendazim
M-11	azoxystrobin	propiconazol	M-57	trifloxystrobin	thiabendazol
M-12	azoxystrobin	prothioconazol	M-58	trifloxystrobin	etaboxam
M-13	azoxystrobin	tebuconazol	M-59	trifloxystrobin	hymexazol
M-14	azoxystrobin	triadimenol	M-60	trifloxystrobin	pyrimetanil
M-15	azoxystrobin	triticonazol	M-61	trifloxystrobin	fludioxonil
M-16	azoxystrobin	imazalil	M-62	trifloxystrobin	aldimorph
M-17	azoxystrobin	procloraz	M-63	trifloxystrobin	dodemorph
M-18	azoxystrobin	carbendazim	M-64	trifloxystrobin	fenpropimorph
M-19	azoxystrobin	thiabendazol	M-65	trifloxystrobin	iprodion
M-20	azoxystrobin	etaboxam	M-66	trifloxystrobin	captan
M-21	azoxystrobin	hymexazol	M-67	trifloxystrobin	fenoxanil
M-22	azoxystrobin	pyrimetanil	M-68	trifloxystrobin	probenazol
M-23	azoxystrobin	fludioxonil	M-69	trifloxystrobin	mancozeb
M-24	azoxystrobin	aldimorph	M-70	trifloxystrobin	metiram
M-25	azoxystrobin	dodemorph	M-71	trifloxystrobin	thiram
M-26	azoxystrobin	fenpropimorph	M-72	trifloxystrobin	ziram
M-27	azoxystrobin	iprodion	M-73	trifloxystrobin	guazatin
M-28	azoxystrobin	captan	M-74	trifloxystrobin	thiophanat-metyl
M-29	azoxystrobin	fenoxanil	M-75	trifloxystrobin	clothalonil
M-30	azoxystrobin	probenazol	M-76	trifloxystrobin	metrafenon
M-31	azoxystrobin	mancozeb	M-77	orysastrobin	-
M-32	azoxystrobin	metiram	M-78	orysastrobin	boscalit
M-33	azoxystrobin	thiram	M-79	orysastrobin	metalaxyl
M-34	azoxystrobin	ziram	M-80	orysastrobin	xyproconazol
M-35	azoxystrobin	guazatin	M-81	orysastrobin	epoxiconazol
M-36	azoxystrobin	thiophanat-metyl	M-82	orysastrobin	fenbuconazol
M-37	azoxystrobin	clothalonil	M-83	orysastrobin	fluquinconazol
M-38	azoxystrobin	metrafenon	M-84	orysastrobin	flutriafol
M-39	trifloxystrobin	-	M-85	orysastrobin	ipconazol
M-40	trifloxystrobin	boscalit	M-86	orysastrobin	metconazol
M-41	trifloxystrobin	metalaxyl	M-87	orysastrobin	propiconazol
M-42	trifloxystrobin	xyproconazol	M-88	orysastrobin	prothioconazol
M-43	trifloxystrobin	epoxiconazol	M-89	orysastrobin	tebuconazol
M-44	trifloxystrobin	fenbuconazol	M-90	orysastrobin	triadimenol
M-45	trifloxystrobin	fluquinconazol	M-91	orysastrobin	triticonazol
M-46	trifloxystrobin	flutriafol	M-92	orysastrobin	imazalil

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-93	orysastrobin	procloraz
M-94	orysastrobin	carbendazim
M-95	orysastrobin	thiabendazol
M-96	orysastrobin	etaboxam
M-97	orysastrobin	hymexazol
M-98	orysastrobin	pyrimetanil
M-99	orysastrobin	fludioxonil
M-100	orysastrobin	aldimorph
M-101	orysastrobin	dodemorph
M-102	orysastrobin	fenpropimorph
M-103	orysastrobin	iprodion
M-104	orysastrobin	captan
M-105	orysastrobin	fenoxanil
M-106	orysastrobin	probenazol
M-107	orysastrobin	mancozeb
M-108	orysastrobin	metiram
M-109	orysastrobin	thiram
M-110	orysastrobin	ziram
M-111	orysastrobin	guazatin
M-112	orysastrobin	thiophanat-metyl
M-113	orysastrobin	clothalonil
M-114	orysastrobin	metrafenon
M-115	pyraclostrobin	-
M-116	pyraclostrobin	boscalit
M-117	pyraclostrobin	metalaxyl
M-118	pyraclostrobin	xyproconazol
M-119	pyraclostrobin	epoxiconazol
M-120	pyraclostrobin	fenbuconazol
M-121	pyraclostrobin	fluquinconazol
M-122	pyraclostrobin	flutriafol
M-123	pyraclostrobin	ipconazol
M-124	pyraclostrobin	metconazol
M-125	pyraclostrobin	propiconazol
M-126	pyraclostrobin	prothioconazol
M-127	pyraclostrobin	tebuconazol
M-128	pyraclostrobin	triadimenol
M-129	pyraclostrobin	triticonazol
M-130	pyraclostrobin	imazalil
M-131	pyraclostrobin	procloraz
M-132	pyraclostrobin	carbendazim
M-133	pyraclostrobin	thiabendazol
M-134	pyraclostrobin	etaboxam
M-135	pyraclostrobin	hymexazol
M-136	pyraclostrobin	pyrimetanil
M-137	pyraclostrobin	fludioxonil
M-138	pyraclostrobin	aldimorph
M-139	pyraclostrobin	dodemorph
M-140	pyraclostrobin	fenpropimorph

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-141	pyraclostrobin	iprodion
M-142	pyraclostrobin	captan
M-143	pyraclostrobin	fenoxanil
M-144	pyraclostrobin	probenazol
M-145	pyraclostrobin	mancozeb
M-146	pyraclostrobin	metiram
M-147	pyraclostrobin	thiram
M-148	pyraclostrobin	ziram
M-149	pyraclostrobin	guazatin
M-150	pyraclostrobin	thiophanat-metyl
M-151	pyraclostrobin	clothalonil
M-152	pyraclostrobin	metrafenon
M-153	boscalit	-
M-154	boscalit	metalaxyl
M-155	boscalit	xyproconazol
M-156	boscalit	epoxiconazol
M-157	boscalit	fenbuconazol
M-158	boscalit	fluquinconazol
M-159	boscalit	flutriafol
M-160	boscalit	ipconazol
M-161	boscalit	metconazol
M-162	boscalit	propiconazol
M-163	boscalit	prothioconazol
M-164	boscalit	tebuconazol
M-165	boscalit	triadimenol
M-166	boscalit	triticonazol
M-167	boscalit	imazalil
M-168	boscalit	procloraz
M-169	boscalit	carbendazim
M-170	boscalit	thiabendazol
M-171	boscalit	etaboxam
M-172	boscalit	hymexazol
M-173	boscalit	pyrimetanil
M-174	boscalit	fludioxonil
M-175	boscalit	aldimorph
M-176	boscalit	dodemorph
M-177	boscalit	fenpropimorph
M-178	boscalit	iprodion
M-179	boscalit	captan
M-180	boscalit	fenoxanil
M-181	boscalit	probenazol
M-182	boscalit	mancozeb
M-183	boscalit	metiram
M-184	boscalit	thiram
M-185	boscalit	ziram
M-186	boscalit	guazatin
M-187	boscalit	thiophanat-metyl
M-188	boscalit	clothalonil

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-189	boscalit	metrafenon
M-190	metalaxyl	-
M-191	metalaxyl	xyproconazol
M-192	metalaxyl	epoxiconazol
M-193	metalaxyl	fenbuconazol
M-194	metalaxyl	fluquinconazol
M-195	metalaxyl	flutriafol
M-196	metalaxyl	ipconazol
M-197	metalaxyl	metconazol
M-198	metalaxyl	propiconazol
M-199	metalaxyl	prothioconazol
M-200	metalaxyl	tebuconazol
M-201	metalaxyl	triadimenol
M-202	metalaxyl	triticonazol
M-203	metalaxyl	imazalil
M-204	metalaxyl	procloraz
M-205	metalaxyl	carbendazim
M-206	metalaxyl	thiabendazol
M-207	metalaxyl	etaboxam
M-208	metalaxyl	hymexazol
M-209	metalaxyl	pyrimetanil
M-210	metalaxyl	fludioxonil
M-211	metalaxyl	aldimorph
M-212	metalaxyl	dodemorph
M-213	metalaxyl	fenpropimorph
M-214	metalaxyl	iprodion
M-215	metalaxyl	captan
M-216	metalaxyl	fenoxanil
M-217	metalaxyl	probenazol
M-218	metalaxyl	mancozeb
M-219	metalaxyl	metiram
M-220	metalaxyl	thiram
M-221	metalaxyl	ziram
M-222	metalaxyl	guazatin
M-223	metalaxyl	thiophanat-metyl
M-224	metalaxyl	clothalonil
M-225	metalaxyl	metrafenon
M-226	xyproconazol	-
M-227	xyproconazol	epoxiconazol
M-228	xyproconazol	fenbuconazol
M-229	xyproconazol	fluquinconazol
M-230	xyproconazol	flutriafol
M-231	xyproconazol	ipconazol
M-232	xyproconazol	metconazol
M-233	xyproconazol	propiconazol
M-234	xyproconazol	prothioconazol
M-235	xyproconazol	tebuconazol
M-236	xyproconazol	triadimenol

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-237	xyproconazol	triticonazol
M-238	xyproconazol	imazalil
M-239	xyproconazol	procloraz
M-240	xyproconazol	carbendazim
M-241	xyproconazol	thiabendazol
M-242	xyproconazol	etaboxam
M-243	xyproconazol	hymexazol
M-244	xyproconazol	pyrimetanil
M-245	xyproconazol	fludioxonil
M-246	xyproconazol	aldimorph
M-247	xyproconazol	dodemorph
M-248	xyproconazol	fenpropimorph
M-249	xyproconazol	iprodion
M-250	xyproconazol	captan
M-251	xyproconazol	fenoxanil
M-252	xyproconazol	probenazol
M-253	xyproconazol	mancozeb
M-254	xyproconazol	metiram
M-255	xyproconazol	thiram
M-256	xyproconazol	ziram
M-257	xyproconazol	guazatin
M-258	xyproconazol	thiophanat-metyl
M-259	xyproconazol	clothalonil
M-260	xyproconazol	metrafenon
M-261	epoxiconazol	-
M-262	epoxiconazol	fenbuconazol
M-263	epoxiconazol	fluquinconazol
M-264	epoxiconazol	flutriafol
M-265	epoxiconazol	ipconazol
M-266	epoxiconazol	metconazol
M-267	epoxiconazol	propiconazol
M-268	epoxiconazol	prothioconazol
M-269	epoxiconazol	tebuconazol
M-270	epoxiconazol	triadimenol
M-271	epoxiconazol	triticonazol
M-272	epoxiconazol	imazalil
M-273	epoxiconazol	procloraz
M-274	epoxiconazol	carbendazim
M-275	epoxiconazol	thiabendazol
M-276	epoxiconazol	etaboxam
M-277	epoxiconazol	hymexazol
M-278	epoxiconazol	pyrimetanil
M-279	epoxiconazol	fludioxonil
M-280	epoxiconazol	aldimorph
M-281	epoxiconazol	dodemorph
M-282	epoxiconazol	fenpropimorph
M-283	epoxiconazol	iprodion
M-284	epoxiconazol	captan

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-285	epoxiconazol	fenoxanil
M-286	epoxiconazol	probenazol
M-287	epoxiconazol	mancozeb
M-288	epoxiconazol	metiram
M-289	epoxiconazol	thiram
M-290	epoxiconazol	ziram
M-291	epoxiconazol	guazatin
M-292	epoxiconazol	thiophanat-metyl
M-293	epoxiconazol	clothalonil
M-294	epoxiconazol	metrafenon
M-295	fenbuconazol	-
M-296	fenbuconazol	fluquinconazol
M-297	fenbuconazol	flutriafol
M-298	fenbuconazol	ipconazol
M-299	fenbuconazol	metconazol
M-300	fenbuconazol	propiconazol
M-301	fenbuconazol	prothioconazol
M-302	fenbuconazol	tebuconazol
M-303	fenbuconazol	triadimenol
M-304	fenbuconazol	triticonazol
M-305	fenbuconazol	imazalil
M-306	fenbuconazol	procloraz
M-307	fenbuconazol	carbendazim
M-308	fenbuconazol	thiabendazol
M-309	fenbuconazol	etaboxam
M-310	fenbuconazol	hymexazol
M-311	fenbuconazol	pyrimetani
M-312	fenbuconazol	fludioxonil
M-313	fenbuconazol	aldimorph
M-314	fenbuconazol	dodemorph
M-315	fenbuconazol	fenpropimorph
M-316	fenbuconazol	iprodion
M-317	fenbuconazol	captan
M-318	fenbuconazol	fenoxanil
M-319	fenbuconazol	probenazol
M-320	fenbuconazol	mancozeb
M-321	fenbuconazol	metiram
M-322	fenbuconazol	thiram
M-323	fenbuconazol	ziram
M-324	fenbuconazol	guazatin
M-325	fenbuconazol	thiophanat-metyl
M-326	fenbuconazol	clothalonil
M-327	fenbuconazol	metrafenon
M-328	fluquinconazol	-
M-329	fluquinconazol	flutriafol
M-330	fluquinconazol	ipconazol
M-331	fluquinconazol	metconazol
M-332	fluquinconazol	propiconazol

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-333	fluquinconazol	prothioconazol
M-334	fluquinconazol	tebuconazol
M-335	fluquinconazol	triadimenol
M-336	fluquinconazol	triticonazol
M-337	fluquinconazol	imazalil
M-338	fluquinconazol	procloraz
M-339	fluquinconazol	carbendazim
M-340	fluquinconazol	thiabendazol
M-341	fluquinconazol	etaboxam
M-342	fluquinconazol	hymexazol
M-343	fluquinconazol	pyrimetani
M-344	fluquinconazol	fludioxonil
M-345	fluquinconazol	aldimorph
M-346	fluquinconazol	dodemorph
M-347	fluquinconazol	fenpropimorph
M-348	fluquinconazol	iprodion
M-349	fluquinconazol	captan
M-350	fluquinconazol	fenoxanil
M-351	fluquinconazol	probenazol
M-352	fluquinconazol	mancozeb
M-353	fluquinconazol	metiram
M-354	fluquinconazol	thiram
M-355	fluquinconazol	ziram
M-356	fluquinconazol	guazatin
M-357	fluquinconazol	thiophanat-metyl
M-358	fluquinconazol	clothalonil
M-359	fluquinconazol	metrafenon
M-360	flutriafol	-
M-361	flutriafol	ipconazol
M-362	flutriafol	metconazol
M-363	flutriafol	propiconazol
M-364	flutriafol	prothioconazol
M-365	flutriafol	tebuconazol
M-366	flutriafol	triadimenol
M-367	flutriafol	triticonazol
M-368	flutriafol	imazalil
M-369	flutriafol	procloraz
M-370	flutriafol	carbendazim
M-371	flutriafol	thiabendazol
M-372	flutriafol	etaboxam
M-373	flutriafol	hymexazol
M-374	flutriafol	pyrimetani
M-375	flutriafol	fludioxonil
M-376	flutriafol	aldimorph
M-377	flutriafol	dodemorph
M-378	flutriafol	fenpropimorph
M-379	flutriafol	iprodion
M-380	flutriafol	captan

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-381	flutriafol	fenoxanil
M-382	flutriafol	probenazol
M-383	flutriafol	mancozeb
M-384	flutriafol	metiram
M-385	flutriafol	thiram
M-386	flutriafol	ziram
M-387	flutriafol	guazatin
M-388	flutriafol	thiophanat-metyl
M-389	flutriafol	clothalonil
M-390	flutriafol	metrafenon
M-391	ipconazol	-
M-392	ipconazol	metconazol
M-393	ipconazol	propiconazol
M-394	ipconazol	prothioconazol
M-395	ipconazol	tebuconazol
M-396	ipconazol	triadimenol
M-397	ipconazol	triticonazol
M-398	ipconazol	imazalil
M-399	ipconazol	procloraz
M-400	ipconazol	carbendazim
M-401	ipconazol	thiabendazol
M-402	ipconazol	etaboxam
M-403	ipconazol	hymexazol
M-404	ipconazol	pyrimetanil
M-405	ipconazol	fludioxonil
M-406	ipconazol	aldimorph
M-407	ipconazol	dodemorph
M-408	ipconazol	fenpropimorph
M-409	ipconazol	iprodion
M-410	ipconazol	captan
M-411	ipconazol	fenoxanil
M-412	ipconazol	probenazol
M-413	ipconazol	mancozeb
M-414	ipconazol	metiram
M-415	ipconazol	thiram
M-416	ipconazol	ziram
M-417	ipconazol	guazatin
M-418	ipconazol	thiophanat-metyl
M-419	ipconazol	clothalonil
M-420	ipconazol	metrafenon
M-421	metconazol	-
M-422	metconazol	propiconazol
M-423	metconazol	prothioconazol
M-424	metconazol	tebuconazol
M-425	metconazol	triadimenol
M-426	metconazol	triticonazol
M-427	metconazol	imazalil
M-428	metconazol	procloraz

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-429	metconazol	carbendazim
M-430	metconazol	thiabendazol
M-431	metconazol	etaboxam
M-432	metconazol	hymexazol
M-433	metconazol	pyrimetanil
M-434	metconazol	fludioxonil
M-435	metconazol	aldimorph
M-436	metconazol	dodemorph
M-437	metconazol	fenpropimorph
M-438	metconazol	iprodion
M-439	metconazol	captan
M-440	metconazol	fenoxanil
M-441	metconazol	probenazol
M-442	metconazol	mancozeb
M-443	metconazol	metiram
M-444	metconazol	thiram
M-445	metconazol	ziram
M-446	metconazol	guazatin
M-447	metconazol	thiophanat-metyl
M-448	metconazol	clothalonil
M-449	metconazol	metrafenon
M-450	propiconazol	-
M-451	propiconazol	prothioconazol
M-452	propiconazol	tebuconazol
M-453	propiconazol	triadimenol
M-454	propiconazol	triticonazol
M-455	propiconazol	imazalil
M-456	propiconazol	procloraz
M-457	propiconazol	carbendazim
M-458	propiconazol	thiabendazol
M-459	propiconazol	etaboxam
M-460	propiconazol	hymexazol
M-461	propiconazol	pyrimetanil
M-462	propiconazol	fludioxonil
M-463	propiconazol	aldimorph
M-464	propiconazol	dodemorph
M-465	propiconazol	fenpropimorph
M-466	propiconazol	iprodion
M-467	propiconazol	captan
M-468	propiconazol	fenoxanil
M-469	propiconazol	probenazol
M-470	propiconazol	mancozeb
M-471	propiconazol	metiram
M-472	propiconazol	thiram
M-473	propiconazol	ziram
M-474	propiconazol	guazatin
M-475	propiconazol	thiophanat-metyl
M-476	propiconazol	clothalonil

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-477	propiconazol	metrafenon
M-478	prothioconazol	-
M-479	prothioconazol	tebuconazol
M-480	prothioconazol	triadimenol
M-481	prothioconazol	triticonazol
M-482	prothioconazol	imazalil
M-483	prothioconazol	procloraz
M-484	prothioconazol	carbendazim
M-485	prothioconazol	thiabendazol
M-486	prothioconazol	etaboxam
M-487	prothioconazol	hymexazol
M-488	prothioconazol	pyrimetanil
M-489	prothioconazol	fludioxonil
M-490	prothioconazol	aldimorph
M-491	prothioconazol	dodemorph
M-492	prothioconazol	fenpropimorph
M-493	prothioconazol	iprodion
M-494	prothioconazol	captan
M-495	prothioconazol	fenoxanil
M-496	prothioconazol	probenazol
M-497	prothioconazol	mancozeb
M-498	prothioconazol	metiram
M-499	prothioconazol	thiram
M-500	prothioconazol	ziram
M-501	prothioconazol	guazatin
M-502	prothioconazol	thiophanat-metyl
M-503	prothioconazol	clothalonil
M-504	prothioconazol	metrafenon
M-505	tebuconazol	-
M-506	tebuconazol	triadimenol
M-507	tebuconazol	triticonazol
M-508	tebuconazol	imazalil
M-509	tebuconazol	procloraz
M-510	tebuconazol	carbendazim
M-511	tebuconazol	thiabendazol
M-512	tebuconazol	etaboxam
M-513	tebuconazol	hymexazol
M-514	tebuconazol	pyrimetanil
M-515	tebuconazol	fludioxonil
M-516	tebuconazol	aldimorph
M-517	tebuconazol	dodemorph
M-518	tebuconazol	fenpropimorph
M-519	tebuconazol	iprodion
M-520	tebuconazol	captan
M-521	tebuconazol	fenoxanil
M-522	tebuconazol	probenazol
M-523	tebuconazol	mancozeb
M-524	tebuconazol	metiram

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-525	tebuconazol	thiram
M-526	tebuconazol	ziram
M-527	tebuconazol	guazatin
M-528	tebuconazol	thiophanat-metyl
M-529	tebuconazol	clothalonil
M-530	tebuconazol	metrafenon
M-531	triadimenol	-
M-532	triadimenol	triticonazol
M-533	triadimenol	imazalil
M-534	triadimenol	procloraz
M-535	triadimenol	carbendazim
M-536	triadimenol	thiabendazol
M-537	triadimenol	etaboxam
M-538	triadimenol	hymexazol
M-539	triadimenol	pyrimetanil
M-540	triadimenol	fludioxonil
M-541	triadimenol	aldimorph
M-542	triadimenol	dodemorph
M-543	triadimenol	fenpropimorph
M-544	triadimenol	iprodion
M-545	triadimenol	captan
M-546	triadimenol	fenoxanil
M-547	triadimenol	probenazol
M-548	triadimenol	mancozeb
M-549	triadimenol	metiram
M-550	triadimenol	thiram
M-551	triadimenol	ziram
M-552	triadimenol	guazatin
M-553	triadimenol	thiophanat-metyl
M-554	triadimenol	clothalonil
M-555	triadimenol	metrafenon
M-556	triticonazol	-
M-557	triticonazol	imazalil
M-558	triticonazol	procloraz
M-559	triticonazol	carbendazim
M-560	triticonazol	thiabendazol
M-561	triticonazol	etaboxam
M-562	triticonazol	hymexazol
M-563	triticonazol	pyrimetanil
M-564	triticonazol	fludioxonil
M-565	triticonazol	aldimorph
M-566	triticonazol	dodemorph
M-567	triticonazol	fenpropimorph
M-568	triticonazol	iprodion
M-569	triticonazol	captan
M-570	triticonazol	fenoxanil
M-571	triticonazol	probenazol
M-572	triticonazol	mancozeb

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-573	triticonazol	metiram
M-574	triticonazol	thiram
M-575	triticonazol	ziram
M-576	triticonazol	guazatin
M-577	triticonazol	thiophanat-metyl
M-578	triticonazol	clothalonil
M-579	triticonazol	metrafenon
M-580	imazalil	-
M-581	imazalil	procloraz
M-582	imazalil	carbendazim
M-583	imazalil	thiabendazol
M-584	imazalil	etaboxam
M-585	imazalil	hymexazol
M-586	imazalil	pyrimetani
M-587	imazalil	fludioxonil
M-588	imazalil	aldimorph
M-589	imazalil	dodemorph
M-590	imazalil	fenpropimorph
M-591	imazalil	iprodion
M-592	imazalil	captan
M-593	imazalil	fenoxanil
M-594	imazalil	probenazol
M-595	imazalil	mancozeb
M-596	imazalil	metiram
M-597	imazalil	thiram
M-598	imazalil	ziram
M-599	imazalil	guazatin
M-600	imazalil	thiophanat-metyl
M-601	imazalil	clothalonil
M-602	imazalil	metrafenon
M-603	procloraz	-
M-604	procloraz	carbendazim
M-605	procloraz	thiabendazol
M-606	procloraz	etaboxam
M-607	procloraz	hymexazol
M-608	procloraz	pyrimetani
M-609	procloraz	fludioxonil
M-610	procloraz	aldimorph
M-611	procloraz	dodemorph
M-612	procloraz	fenpropimorph
M-613	procloraz	iprodion
M-614	procloraz	captan
M-615	procloraz	fenoxanil
M-616	procloraz	probenazol
M-617	procloraz	mancozeb
M-618	procloraz	metiram
M-619	procloraz	thiram
M-620	procloraz	ziram

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-621	procloraz	guazatin
M-622	procloraz	thiophanat-metyl
M-623	procloraz	clothalonil
M-624	procloraz	metrafenon
M-625	carbendazim	-
M-626	carbendazim	thiabendazol
M-627	carbendazim	etaboxam
M-628	carbendazim	hymexazol
M-629	carbendazim	pyrimetani
M-630	carbendazim	fludioxonil
M-631	carbendazim	aldimorph
M-632	carbendazim	dodemorph
M-633	carbendazim	fenpropimorph
M-634	carbendazim	iprodion
M-635	carbendazim	captan
M-636	carbendazim	fenoxanil
M-637	carbendazim	probenazol
M-638	carbendazim	mancozeb
M-639	carbendazim	metiram
M-640	carbendazim	thiram
M-641	carbendazim	ziram
M-642	carbendazim	guazatin
M-643	carbendazim	thiophanat-metyl
M-644	carbendazim	clothalonil
M-645	carbendazim	metrafenon
M-646	thiabendazol	-
M-647	thiabendazol	etaboxam
M-648	thiabendazol	hymexazol
M-649	thiabendazol	pyrimetani
M-650	thiabendazol	fludioxonil
M-651	thiabendazol	aldimorph
M-652	thiabendazol	dodemorph
M-653	thiabendazol	fenpropimorph
M-654	thiabendazol	iprodion
M-655	thiabendazol	captan
M-656	thiabendazol	fenoxanil
M-657	thiabendazol	probenazol
M-658	thiabendazol	mancozeb
M-659	thiabendazol	metiram
M-660	thiabendazol	thiram
M-661	thiabendazol	ziram
M-662	thiabendazol	guazatin
M-663	thiabendazol	thiophanat-metyl
M-664	thiabendazol	clothalonil
M-665	thiabendazol	metrafenon
M-666	etaboxam	-
M-667	etaboxam	hymexazol
M-668	etaboxam	pyrimetani

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-669	etaboxam	fludioxonil
M-670	etaboxam	aldimorph
M-671	etaboxam	dodemorph
M-672	etaboxam	fenpropimorph
M-673	etaboxam	iprodion
M-674	etaboxam	captan
M-675	etaboxam	fenoxanil
M-676	etaboxam	probenazol
M-677	etaboxam	mancozeb
M-678	etaboxam	metiram
M-679	etaboxam	thiram
M-680	etaboxam	ziram
M-681	etaboxam	guazatin
M-682	etaboxam	thiophanat-metyl
M-683	etaboxam	clothalonil
M-684	etaboxam	metrafenon
M-685	hymexazol	-
M-686	hymexazol	pyrimetanil
M-687	hymexazol	fludioxonil
M-688	hymexazol	aldimorph
M-689	hymexazol	dodemorph
M-690	hymexazol	fenpropimorph
M-691	hymexazol	iprodion
M-692	hymexazol	captan
M-693	hymexazol	fenoxanil
M-694	hymexazol	probenazol
M-695	hymexazol	mancozeb
M-696	hymexazol	metiram
M-697	hymexazol	thiram
M-698	hymexazol	ziram
M-699	hymexazol	guazatin
M-700	hymexazol	thiophanat-metyl
M-701	hymexazol	clothalonil
M-702	hymexazol	metrafenon
M-703	pyrimetanil	-
M-704	pyrimetanil	fludioxonil
M-705	pyrimetanil	aldimorph
M-706	pyrimetanil	dodemorph
M-707	pyrimetanil	fenpropimorph
M-708	pyrimetanil	iprodion
M-709	pyrimetanil	captan
M-710	pyrimetanil	fenoxanil
M-711	pyrimetanil	probenazol
M-712	pyrimetanil	mancozeb
M-713	pyrimetanil	metiram
M-714	pyrimetanil	thiram
M-715	pyrimetanil	ziram
M-716	pyrimetanil	guazatin

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-717	pyrimetanil	thiophanat-metyl
M-718	pyrimetanil	clothalonil
M-719	pyrimetanil	metrafenon
M-720	fludioxonil	-
M-721	fludioxonil	aldimorph
M-722	fludioxonil	dodemorph
M-723	fludioxonil	fenpropimorph
M-724	fludioxonil	iprodion
M-725	fludioxonil	captan
M-726	fludioxonil	fenoxanil
M-727	fludioxonil	probenazol
M-728	fludioxonil	mancozeb
M-729	fludioxonil	metiram
M-730	fludioxonil	thiram
M-731	fludioxonil	ziram
M-732	fludioxonil	guazatin
M-733	fludioxonil	thiophanat-metyl
M-734	fludioxonil	clothalonil
M-735	fludioxonil	metrafenon
M-736	aldimorph	-
M-737	aldimorph	dodemorph
M-738	aldimorph	fenpropimorph
M-739	aldimorph	iprodion
M-740	aldimorph	captan
M-741	aldimorph	fenoxanil
M-742	aldimorph	probenazol
M-743	aldimorph	mancozeb
M-744	aldimorph	metiram
M-745	aldimorph	thiram
M-746	aldimorph	ziram
M-747	aldimorph	guazatin
M-748	aldimorph	thiophanat-metyl
M-749	aldimorph	clothalonil
M-750	aldimorph	metrafenon
M-751	dodemorph	-
M-752	dodemorph	fenpropimorph
M-753	dodemorph	iprodion
M-754	dodemorph	captan
M-755	dodemorph	fenoxanil
M-756	dodemorph	probenazol
M-757	dodemorph	mancozeb
M-758	dodemorph	metiram
M-759	dodemorph	thiram
M-760	dodemorph	ziram
M-761	dodemorph	guazatin
M-762	dodemorph	thiophanat-metyl
M-763	dodemorph	clothalonil
M-764	dodemorph	metrafenon

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-765	fenpropimorph	-
M-766	fenpropimorph	iprodion
M-767	fenpropimorph	captan
M-768	fenpropimorph	fenoxanil
M-769	fenpropimorph	probenazol
M-770	fenpropimorph	mancozeb
M-771	fenpropimorph	metiram
M-772	fenpropimorph	thiram
M-773	fenpropimorph	ziram
M-774	fenpropimorph	guazatin
M-775	fenpropimorph	thiophanat-metyl
M-776	fenpropimorph	clothalonil
M-777	fenpropimorph	metrafenon
M-778	iprodion	-
M-779	iprodion	captan
M-780	iprodion	fenoxanil
M-781	iprodion	probenazol
M-782	iprodion	mancozeb
M-783	iprodion	metiram
M-784	iprodion	thiram
M-785	iprodion	ziram
M-786	iprodion	guazatin
M-787	iprodion	thiophanat-metyl
M-788	iprodion	clothalonil
M-789	iprodion	metrafenon
M-790	captan	-
M-791	captan	fenoxanil
M-792	captan	probenazol
M-793	captan	mancozeb
M-794	captan	metiram
M-795	captan	thiram
M-796	captan	ziram
M-797	captan	guazatin
M-798	captan	thiophanat-metyl
M-799	captan	clothalonil
M-800	captan	metrafenon
M-801	fenoxanil	-
M-802	fenoxanil	probenazol
M-803	fenoxanil	mancozeb
M-804	fenoxanil	metiram
M-805	fenoxanil	thiram
M-806	fenoxanil	ziram
M-807	fenoxanil	guazatin
M-808	fenoxanil	thiophanat-metyl
M-809	fenoxanil	clothalonil
M-810	fenoxanil	metrafenon
M-811	probenazol	-

Hỗn hợp số	Hợp chất IIB1	Hợp chất IIB2
M-812	probenazol	mancozeb
M-813	probenazol	metiram
M-814	probenazol	thiram
M-815	probenazol	ziram
M-816	probenazol	guazatin
M-817	probenazol	thiophanat-metyl
M-818	probenazol	clothalonil
M-819	probenazol	metrafenon
M-820	mancozeb	-
M-821	mancozeb	metiram
M-822	mancozeb	thiram
M-823	mancozeb	ziram
M-824	mancozeb	guazatin
M-825	mancozeb	thiophanat-metyl
M-826	mancozeb	clothalonil
M-827	mancozeb	metrafenon
M-828	metiram	-
M-829	metiram	thiram
M-830	metiram	ziram
M-831	metiram	guazatin
M-832	metiram	thiophanat-metyl
M-833	metiram	clothalonil
M-834	metiram	metrafenon
M-835	thiram	-
M-836	thiram	ziram
M-837	thiram	guazatin
M-838	thiram	thiophanat-metyl
M-839	thiram	clothalonil
M-840	thiram	metrafenon
M-841	ziram	-
M-842	ziram	guazatin
M-843	ziram	thiophanat-metyl
M-844	ziram	clothalonil
M-845	ziram	metrafenon
M-846	guazatin	-
M-847	guazatin	thiophanat-metyl
M-848	guazatin	clothalonil
M-849	guazatin	metrafenon
M-850	thiophanat-metyl	-
M-851	thiophanat-metyl	clothalonil
M-852	thiophanat-metyl	metrafenon
M-853	clothalonil	-
M-854	clothalonil	metrafenon
M-855	metrafenon	-

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V và một hoặc nhiều hợp chất thuộc các nhóm A.1 - A.15 thường được sử dụng theo tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 500:1 đến 1:100, tốt hơn là từ 20:1 đến 1:50, đặc biệt là từ 5:1 đến 1:20.

Tỷ lệ nêu trên cũng được áp dụng đối với tỷ lệ của hỗn hợp chứa fipronil ở dạng cải biến V với hợp chất có hoạt tính diệt nấm IIA. Hợp chất IIB thường được kết hợp với fipronil ở dạng cải biến V theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:100.

Tùy thuộc vào hiệu quả mong muốn, lượng sử dụng hỗn hợp theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5g/ha đến 2000g/ha, tốt hơn là từ 50g/ha đến 1500g/ha, đặc biệt là từ 50g/ha đến 750g/ha.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng cho giai đoạn phát triển bất kỳ và tất cả các giai đoạn phát triển, như trứng, ấu trùng, nhộng, và dạng trưởng thành. Vật gây hại có thể được phòng trừ bằng cách cho vật gây hại đích, nguồn thức ăn, môi trường sống, nơi sinh sản của nó hoặc nơi sống của nó tiếp xúc với lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp hoặc chế phẩm theo sáng chế.

“Nơi sống” có nghĩa là cây trồng, hạt giống, đất trồng, khu vực, nguyên liệu hoặc môi trường trong đó vật gây hại đang sinh trưởng hoặc có thể sinh trưởng.

Nhìn chung, “lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại” có nghĩa là lượng của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế cần để đạt được tác dụng có thể quan sát thấy đối với sự sinh trưởng, bao gồm các tác dụng của việc gây hoại tử, gây chết, kìm hãm, ngăn ngừa, và loại bỏ, phá hủy, hoặc theo cách khác làm giảm thiểu sự xuất hiện và hoạt động của sinh vật đích. Lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại có thể thay đổi đối với các hỗn hợp/chế phẩm khác nhau được sử dụng trong sáng chế. Lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của các hỗn hợp/chế phẩm này cũng sẽ thay đổi theo các điều kiện hiện hành như khoảng thời gian và hiệu quả diệt vật gây hại mong muốn, thời tiết, loài đích, nơi sống, cách sử dụng, và điều kiện tương tự.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để bảo vệ cây trồng khỏi sự tấn công hoặc lây truyền bởi côn trùng, ve bét hoặc giun tròn, bao gồm việc cho tiếp xúc với cây trồng, hoặc đất trồng hoặc nước trong đó cây trồng sinh trưởng.

Theo sáng chế, thuật ngữ cây trồng chỉ toàn bộ cây trồng, một phần của cây trồng hoặc nguyên liệu nhân giống của cây trồng, tức là, hạt giống hoặc cây con.

Cây trồng mà có thể được xử lý bằng fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế bao gồm tất cả các cây trồng biến đổi gen hoặc cây trồng chuyển gen, ví dụ, cây trồng dung chịu tác động của thuốc diệt cỏ hoặc thuốc diệt nấm hoặc thuốc trừ sâu nhờ các phương pháp nhân giống, bao gồm các phương pháp kỹ thuật di truyền, hoặc cây trồng có các đặc tính biến đổi so với cây trồng hiện có, mà có thể được tạo ra, ví dụ, bằng các phương pháp nhân giống truyền thống và/hoặc tạo thể đột biến, hoặc bằng các quy trình tái tổ hợp.

Một số hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có tác dụng nội hấp và vì vậy có thể được sử dụng để bảo vệ chồi cây kháng lại vật gây hại sống trên lá cũng như để xử lý hạt giống và rễ cây kháng lại vật gây hại sống trong đất trồng. Thuật ngữ xử lý hạt giống bao gồm tất cả các kỹ thuật xử lý hạt giống thích hợp đã biết trong tình trạng kỹ thuật, như, nhưng không giới hạn ở, nhúng hạt giống, bao hạt giống, phun bột lên hạt giống, ngâm hạt giống, bao màng hạt giống, bao nhiều lớp cho hạt giống, tạo vỏ cứng cho hạt giống, nhỏ giọt lên hạt giống, và bao viên hạt giống.

Sáng chế còn bao gồm hạt giống được bao bằng hoặc chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V hoặc hỗn hợp hoặc chế phẩm theo sáng chế.

Thuật ngữ hạt giống bao gồm hạt giống và các phần có thể sinh sản của cây thuộc tất cả các dạng, bao gồm, nhưng không giới hạn ở, hạt giống thực sự, mảnh hạt giống, giác hút, giò ngâm, thân hành, quả, củ, hạt, đoạn cắt, chồi cắt và dạng tương tự và theo phương án được ưu tiên có nghĩa là hạt giống thực sự.

Hạt giống thích hợp là hạt giống của cây ngũ cốc, cây thân củ, cây lấy dầu, rau, cây gia vị, cây cảnh, ví dụ, hạt giống của cây lúa mì cứng và cây lúa mì khác, cây lúa mạch, cây yến mạch, cây lúa mạch đen, cây ngô (cây ngô dùng làm thức ăn gia súc và cây ngô đường / cây ngô ngọt và cây ngô ruộng), cây đậu tương, cây họ cải, cây bông, cây hướng dương, cây chuối, cây lúa, cây cải dầu, cây củ cải, cây củ cải đường, cây củ cải dùng làm thức ăn gia súc, cây cà tím, cây khoai tây, củ, củ thắm, cây bụi, củ dùng làm thức ăn gia súc, cây cà chua, cây tỏi tây, cây bí ngô/cây bí, cây cải bắp, cây xà lách cuộn, cây hồ tiêu, cây dưa chuột, cây dưa, loài Brassica, cây đậu, cây đậu Hà Lan, cây tỏi, cây hành, cây cà rốt, cây củ như cây khoai tây, cây mía, cây thuốc lá, cây

no, cây dã yên thảo, cây phong lữ/cây thiên trúc quỳ, cây hoa bướm và cây bóng nước.

Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để xử lý hạt giống từ cây trồng, mà dung chịu tác động của thuốc diệt cỏ hoặc thuốc diệt nấm hoặc thuốc trừ sâu hoặc thuốc diệt giun tròn nhờ các phương pháp nhân giống, gây đột biến và/hoặc kỹ thuật di truyền.

Ví dụ, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng ở cây trồng chuyển gen kháng thuốc diệt cỏ được chọn từ nhóm bao gồm sulfonylure (EP-A-0257993, US 5,013,659), imidazolinon (ví dụ, US 6,222,100, WO 0182685, WO 0026390, WO 9741218, WO 9802526, WO 9802527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), dạng glufosinat (ví dụ, EP-A-0242236, EP-A-242246) hoặc dạng glyphosat (ví dụ, WO 92/00377) hoặc ở cây trồng kháng thuốc diệt cỏ được chọn từ nhóm bao gồm thuốc diệt cỏ xyclohexadienon/axit aryloxyphenoxypionic (US 5,162,602, US 5,290,696, US 5,498,544, US 5,428,001, US 6,069,298, US 6,268,550, US 6,146,867, US 6,222,099, US 6,414,222) hoặc ở cây trồng chuyển gen, ví dụ, cây bông, có khả năng tạo ra độc tố *Bacillus thuringiensis* (độc tố Bt) giúp cho cây trồng kháng được một số vật gây hại nhất định (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để xử lý hạt giống từ cây trồng có các đặc tính biến đổi so với cây trồng hiện có, có thể được tạo ra, ví dụ, bằng các phương pháp nhân giống truyền thống và/hoặc tạo thể đột biến, hoặc bằng các quy trình tái tổ hợp. Ví dụ, nhiều trường hợp đã được mô tả về các dạng cải biến tái tổ hợp của cây trồng nhằm mục đích làm biến đổi tinh bột tổng hợp được ở cây (ví dụ, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) hoặc về cây trồng chuyển gen có hợp phần axit béo đã được biến đổi (WO 91/13972).

Việc ứng dụng fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế trong xử lý hạt giống được thực hiện bằng cách phun hoặc phun bột lên hạt giống trước khi gieo trồng và trước khi cây trồng nảy mầm.

Trong xử lý hạt giống, các chế phẩm tương ứng được sử dụng bằng cách xử lý hạt giống bằng lượng hữu hiệu của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp hoặc

chế phẩm theo sáng chế. Ở đây, lượng sử dụng fipronil ở dạng cải biến kết tinh V thường nằm trong khoảng từ 0,1g đến 10kg cho mỗi 100kg hạt giống, tốt hơn là từ 1g đến 5kg cho mỗi 100kg hạt giống, đặc biệt là từ 1g đến 2,5kg cho mỗi 100kg hạt giống. Đối với các cây trồng cụ thể như cây rau diếp và cây hành, lượng này có thể cao hơn.

Hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có hiệu quả thông qua cả đường tiếp xúc (qua đất trồng, kính, tường, màn, thảm, các bộ phận của cây hoặc các bộ phận của động vật), và đường ăn uống (môi hoặc bộ phận của cây) và thông qua sự di chuyển và sự trao đổi thức ăn.

Phương pháp sử dụng được ưu tiên là cho vào nguồn nước, qua đất trồng, vết nứt và khe hở, bãi cỏ, phân bón, cống, cho vào nước, trên sàn, tường, hoặc bằng cách phun vành đai ngoài và đặt môi.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, để sử dụng chống lại vật gây hại cây không phải cây trồng chủ lực như kiến, mối, ong bắp cày, ruồi, muỗi, dế, châu chấu, hoặc gián, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế được điều chế thành chế phẩm môi.

Môi có thể là chế phẩm lỏng, chế phẩm rắn hoặc chế phẩm bán rắn (ví dụ, gel). Môi được sử dụng trong hỗn hợp/chế phẩm là sản phẩm đủ hấp dẫn để thu hút côn trùng như kiến, mối, ong bắp cày, ruồi, muỗi, dế, v.v., hoặc gián đến ăn nó. Chất hấp dẫn này có thể được chọn từ chất kích thích ăn hoặc pheromon para và/hoặc pheromon giới tính đã biết rõ trong tình trạng kỹ thuật.

Phương pháp phòng trừ các bệnh truyền nhiễm bởi côn trùng (ví dụ, bệnh sốt rét, bệnh sốt xuất huyết và bệnh sốt vàng da, bệnh giun chỉ bạch huyết, và bệnh do nhiễm Leishmania) bằng hỗn hợp theo sáng chế và chế phẩm tương ứng của chúng còn bao gồm việc xử lý bề mặt nhà tạm và nhà, phun khí và tấm rèm, lều, quần áo, màn, bẫy ruồi tê xê hoặc dạng tương tự. Chế phẩm trừ sâu để sử dụng cho sợi, vải, hàng dệt kim, vải không dệt, vật liệu làm lưới hoặc lá kim loại và vải dầu tốt hơn là bao gồm chế phẩm chứa hỗn hợp theo sáng chế, tùy ý, chất xua đuổi và ít nhất một chất kết dính.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng để bảo vệ vật liệu gỗ như cây gỗ, hàng rào tắm, giường ngủ, v.v., và

kiến trúc xây dựng như nhà ở, nhà phụ, nhà máy, và cả vật liệu xây dựng, đồ gỗ, đồ da, sợi, vật phẩm vinyl, dây và cáp điện, v.v., khỏi kiến và/hoặc mối, và để phòng trừ kiến và mối không gây hại cho mùa màng hoặc người (ví dụ, khi vật gây hại xâm nhập vào nhà và các công trình công cộng).

Trong trường hợp xử lý đất trồng hoặc sử dụng cho tổ hoặc nơi ở của vật gây hại, lượng thành phần hoạt tính nằm trong khoảng từ 0,0001g đến 500g cho mỗi 100m², tốt hơn là từ 0,001g đến 20g cho mỗi 100m².

Tỷ lệ sử dụng thông thường để bảo vệ vật liệu ví dụ là nằm trong khoảng từ 0,01g đến 1000g hoạt chất cho mỗi m² vật liệu được xử lý, tốt hơn là từ 0,1g đến 50g cho mỗi m².

Chế phẩm trừ sâu dùng để tẩm vật liệu thường chứa ít nhất một chất xua đuổi và/hoặc thuốc trừ sâu với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 95% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 45% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 1 đến 25% trọng lượng.

Để sử dụng trong chế phẩm mồi, hàm lượng thông thường của các thành phần hoạt tính nằm trong khoảng từ 0,0001% trọng lượng đến 15% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,001% trọng lượng đến 5% trọng lượng. Chế phẩm được sử dụng cũng có thể chứa các chất phụ gia khác như dung môi của nguyên liệu hoạt tính, chất tạo hương vị, chất bảo quản, thuốc nhuộm hoặc chất tạo đắng. Độ hấp dẫn của chế phẩm cũng có thể được tăng cường bằng màu sắc, hình dạng hoặc cấu trúc đặc biệt.

Để sử dụng trong chế phẩm phun, hàm lượng của các thành phần hoạt tính nằm trong khoảng từ 0,001 đến 80% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,01 đến 50% trọng lượng và tốt nhất là từ 0,01 đến 15% trọng lượng.

Để sử dụng trong xử lý cây trồng, lượng các thành phần hoạt tính được sử dụng có thể nằm trong khoảng từ 0,1g đến 4000g cho mỗi hecta, tốt hơn là từ 25g đến 600g cho mỗi hecta, tốt hơn nữa là từ 50g đến 500g cho mỗi hecta.

Mục đích của sáng chế còn là đề xuất hỗn hợp thích hợp để xử lý, phòng trừ, ngăn ngừa và bảo vệ động vật máu nóng, bao gồm người, và cá chống lại sự lây truyền và gây nhiễm bởi vật gây hại. Các vấn đề có thể gặp phải trong việc phòng trừ vật gây hại trên hoặc ở động vật và/hoặc người tương tự với các vấn đề nêu ở phần đầu, đó là

nhu cầu giảm tỷ lệ liều lượng, và/hoặc tăng phổ hoạt tính và/hoặc kết hợp hoạt tính hạ gục với phòng trừ lâu dài và/hoặc kiểm soát tính kháng.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp xử lý, phòng trừ, ngăn ngừa và bảo vệ động vật máu nóng, bao gồm người, và cá chống lại sự lây truyền và gây nhiễm bởi vật gây hại thuộc bộ *Siphonaptera*, *Hymenoptera*, *Hemiptera*, *Orthoptera*, *Acarina*, *Phthiraptera*, và *Diptera*, bao gồm việc dùng hoặc sử dụng qua đường miệng, tại chỗ hoặc ngoài đường tiêu hóa cho các động vật này lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế.

Sáng chế còn đề xuất quy trình điều chế chế phẩm dùng để xử lý, phòng trừ, ngăn ngừa hoặc bảo vệ động vật máu nóng hoặc cá chống lại sự lây truyền hoặc gây nhiễm bởi vật gây hại thuộc bộ *Siphonaptera*, *Hymenoptera*, *Hemiptera*, *Orthoptera*, *Acarina*, *Phthiraptera*, và *Diptera*, chế phẩm này chứa lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế.

Phương pháp nêu trên đặc biệt hữu dụng để phòng trừ và ngăn ngừa sự lây truyền và lây nhiễm ở động vật máu nóng như gia súc, cừu, lợn, lạc đà, hươu, ngựa, gia cầm, dê, chó và mèo và cả người.

Sinh vật lây truyền ở động vật máu nóng và cá bao gồm, nhưng không giới hạn ở, rận, rận cắn, ve, giòi ký sinh trong mũi, kết, ruồi cắn, ruồi nhầy, ruồi, ấu trùng ruồi gây bệnh myiasis, mò, muỗi kim, muỗi và bọ chết có thể được phòng trừ, được ngăn ngừa hoặc được loại bỏ bằng fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế.

Để dùng qua đường miệng cho động vật máu nóng, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được tạo chế phẩm ở dạng thức ăn cho động vật, hỗn hợp thức ăn động vật dạng trộn sẵn, thức ăn động vật dạng cô, thuốc viên, dung dịch, bột nhão, huyền phù, thuốc liều lớn dạng lỏng, gel, viên nén, thuốc viên liều lớn và viên nang. Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được dùng cho động vật trong nước uống của chúng. Để dùng qua đường miệng, dạng liều lượng được chọn phải cung cấp cho động vật fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 0,01mg/kg đến 100mg/kg thể trọng động vật mỗi ngày.

Theo cách khác, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được dùng cho động vật ngoài đường tiêu hóa, ví dụ, bằng cách tiêm trong dạ cỏ, trong cơ, trong tĩnh mạch hoặc dưới da. Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được phân tán hoặc được hòa tan trong chất mang được chấp nhận về mặt sinh lý để tiêm dưới da. Theo cách khác, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được tạo chế phẩm thành các viên cấy để dùng dưới da. Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế có thể được dùng qua da cho động vật. Để dùng ngoài đường tiêu hóa, dạng liều lượng được chọn phải cung cấp cho động vật fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 0,01mg/kg đến 100mg/kg thể trọng động vật mỗi ngày.

Fipronil ở dạng cải biến kết tinh V, hỗn hợp và chế phẩm theo sáng chế cũng có thể được sử dụng tại chỗ cho động vật ở dạng chế phẩm nhúng, bột mịn, bột, miếng đeo ở cổ, huy chương, chế phẩm phun, chế phẩm bôi tại chỗ và chế phẩm nhỏ tại chỗ. Để dùng tại chỗ, chế phẩm nhúng và chế phẩm phun thường chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 phần triệu đến 5000 phần triệu và tốt hơn là từ 1 phần triệu đến 3000 phần triệu. Ngoài ra, fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có thể được tạo chế phẩm dưới dạng thẻ đeo tai dùng cho động vật, cụ thể là động vật bốn chân như gia súc và cừu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ nêu dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa, mà không được hiểu là làm giới hạn sáng chế.

Tất cả các quy trình điều chế nêu dưới đây được thực hiện với hai mẫu fipronil thể rắn làm nguyên liệu khởi đầu, thu được theo quy trình được mô tả trong WO 01/30760, với bước cuối cùng là kết tinh sản phẩm ra khỏi hỗn hợp dung môi chứa monoclobenzen/etanol (% trọng lượng của etanol lúc bắt đầu kết tinh: 13%) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 35°C. Dạng rắn này trong các nghiên cứu nhiễu xạ đồ bột tia X chứng tỏ là fipronil dạng tinh thể của hỗn hợp của một vài dạng cải biến kết tinh. Hỗn hợp này được xác định đặc tính là bao gồm dạng cải biến kết tinh I và dạng cải biến kết tinh V, như lần đầu tiên được xác định và được mô tả trong đơn sáng chế đang được xem xét đồng thời. Phương pháp tinh chỉnh bình phương tối

thiếu bằng chương trình Topas với các hình ảnh nhiễu xạ đồ bột tia X mô phỏng từ dữ liệu tinh thể riêng lẻ của dạng I và dạng V cho thấy rằng trong hai mẫu ví dụ này, tỷ lệ phần trăm của dạng I thay đổi trong khoảng từ 30 đến 70%. Nhiễu xạ đồ bột tia X của hai mẫu này được thể hiện trên Fig.3.

Bất kể mẫu fipronil thể rắn nào được sử dụng làm nguyên liệu khởi đầu, quy trình kết tinh nêu trong các ví dụ dưới đây tạo ra cùng một dạng cải biến V theo sáng chế. Solvat dạng cải biến II và F-ST tốt hơn là không được sử dụng trong quá trình kết tinh bay hơi.

Ví dụ 1: Điều chế fipronil ở dạng cải biến V bằng cách kết tinh từ axetonitril

Hòa tan 1g fipronil dạng tinh thể có độ tinh khiết hóa học khoảng 96% trọng lượng trong 25g axetonitril ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 81°C trong điều kiện hồi lưu. Dung dịch được giữ ở nhiệt độ này trong khi dung môi được làm bay hơi dần dần bằng dòng khí N₂ trơ nhẹ. Dung môi được để cho bay hơi trong 3 ngày, sau đó mẫu được làm mát đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C và vật liệu kết tinh khô thu được được lọc ra khỏi dung môi dư trên giấy lọc bằng cách sử dụng chân không. Hiệu suất kết tinh > 95%, điểm nóng chảy: 202°C. Vật liệu thu được có nhiễu xạ đồ bột tia X được thể hiện trên Fig.1 với các thông số phản xạ được liệt kê trong bảng 2 dưới đây.

Ví dụ 3: Điều chế fipronil ở dạng cải biến V bằng cách kết tinh từ dimetylsulfoxit

Hòa tan 0,5g fipronil dạng tinh thể có độ tinh khiết hóa học khoảng 96% trọng lượng trong 10mL DMSO ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 138 đến 142°C trong bình đáy tròn. Dung dịch được giữ ở nhiệt độ này trong khi dung môi được làm bay hơi dần dần bằng dòng khí N₂ trơ nhẹ. Dung môi được để cho bay hơi trong khoảng 15 giờ, sau đó mẫu được làm mát đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C và vật liệu kết tinh thu được được lọc ra khỏi dung môi dư trên giấy lọc bằng cách sử dụng chân không. Hiệu suất kết tinh > 85%, điểm nóng chảy: 202,5°C. Vật liệu thu được có nhiễu xạ đồ bột tia X được thể hiện trên Fig.1 với các thông số phản xạ được liệt kê trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2: Các trị số 2θ và d của fipronil ở dạng cải biến V

2θ (°)	d (Å)
$10,3 \pm 0,2$	$8,55 \pm 0,1$

$2\theta (^{\circ})$	$d (\text{\AA})$
$11,1 \pm 0,2$	$7,94 \pm 0,07$
$13,1 \pm 0,2$	$6,78 \pm 0,05$
$16,3 \pm 0,2$	$5,43 \pm 0,05$
$20,4 \pm 0,2$	$4,35 \pm 0,05$
$31,6 \pm 0,2$	$2,83 \pm 0,03$

Phân tích:

Hình ảnh nhiễu xạ bột tia X được thể hiện trên Fig.1 được thu nhận bằng cách sử dụng nhiễu xạ kế Siemens D-5000 (nhà sản xuất: Bruker AXS) với hình học phản xạ 2θ nằm trong khoảng từ 2° đến 60° với gia số là $0,02^{\circ}$ bằng cách sử dụng bức xạ Cu-K α ở 25°C .

Dữ liệu nhiễu xạ tia X tinh thể đơn được thu lại trên thiết bị dò Bruker AXS CCD bằng cách sử dụng bức xạ CuK α graphit. Cấu trúc được tìm ra bằng cách sử dụng các phương pháp trực tiếp, được tinh chỉnh và được khai triển bằng cách sử dụng các kỹ thuật với gói phần mềm SHELX (G.M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997). Việc hiệu chỉnh sự hấp thụ được thực hiện bằng phần mềm SADABS.

Các trị số 2θ tìm được được sử dụng để tính toán khoảng cách giữa các mặt phẳng d đã nêu. Trên Fig.1, cường độ của các đỉnh cực đại (trục y: cường độ tuyến tính ở đơn vị số đếm) được vẽ đồ thị dựa trên góc 2θ (trục x ở đơn vị độ 2θ).

Nhiệt nóng chảy được thể hiện ở đây chỉ các trị số được xác định bằng kỹ thuật nhiệt lượng quét vi sai (DSC) trên Mettler DSC 823 trong môi trường không khí với tốc độ làm nóng là 5K/phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $+30^{\circ}$ đến $+230^{\circ}\text{C}$.

Điểm nóng chảy được nêu trong bản mô tả này chỉ các trị số được xác định trên kính hiển vi có bàn soi nóng Mettler và chỉ điểm nóng chảy ở trạng thái cân bằng.

DSC được thực hiện trên mô đun Mettler Toledo DSC 823 trong môi trường không khí. Các tinh thể lấy từ dịch cái được thấm khô trên giấy lọc và đặt trong đĩa mẫu làm bằng nhôm được gấp nếp nhưng có lỗ thông để thử nghiệm DCS. Kích thước mẫu trong mỗi trường hợp là từ 5 đến 10mg. Giới hạn nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 30°C đến 230°C với tốc độ làm nóng là 5K/phút.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Fipronil thể rắn chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V với lượng ít nhất là 98% trọng lượng, thể hiện tất cả 6 góc phản xạ nêu dưới đây trong nhiễu xạ đồ bột tia X được ghi bằng cách sử dụng bức xạ Cu-K α ở 25°C:

$$(1) 2\theta = 10,3 \pm 0,2^\circ$$

$$(2) 2\theta = 11,1 \pm 0,2^\circ$$

$$(3) 2\theta = 13,0 \pm 0,2^\circ$$

$$(4) 2\theta = 16,2 \pm 0,2^\circ$$

$$(5) 2\theta = 20,3 \pm 0,2^\circ$$

$$(6) 2\theta = 31,5 \pm 0,2^\circ.$$

2. Fipronil thể rắn theo điểm 1, trong đó fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 201°C đến 203°C.

3. Fipronil thể rắn theo điểm 1, trong đó fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có mặt ở hệ tam tà có nhóm không gian đối xứng tâm P-1.

4. Fipronil thể rắn theo điểm 2, trong đó fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có mặt ở hệ tam tà có nhóm không gian đối xứng tâm P-1.

5. Fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó fipronil ở dạng cải biến kết tinh V có lượng fipronil ít nhất là 98% trọng lượng.

6. Fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó fipronil thể rắn chứa fipronil ở dạng cải biến kết tinh V theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và dạng fipronil khác với fipronil ở dạng cải biến kết tinh V.

7. Quy trình điều chế fipronil ở dạng cải biến kết tinh V được nêu trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, bao gồm các bước:

i) điều chế dung dịch chứa fipronil thể rắn khác với fipronil dạng cải biến kết tinh V trong dung môi S được chọn từ dimetylsulfoxit có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 137°C đến 143°C hoặc axetonitril có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 81°C;

ii) kết tinh fipronil ra khỏi dung dịch; và

iii) tách chất kết tủa thu được.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó dung môi S là axetonitril.
9. Quy trình theo điểm 7, trong đó dung môi S là dimetylsulfoxit.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó trong bước ii), việc kết tinh fipronil được thực hiện bằng cách cô dung dịch thu được trong bước i).
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó bước ii) được thực hiện trong điều kiện có mặt tinh thể mầm của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.
12. Quy trình theo điểm 10, trong đó bước ii) được thực hiện trong điều kiện có mặt tinh thể mầm của fipronil ở dạng cải biến kết tinh V theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.
13. Chế phẩm có tác dụng diệt vật gây hại, chứa fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 và chất mang và/hoặc chất phụ trợ chấp nhận được để diệt vật gây hại.
14. Chế phẩm theo điểm 13, trong đó chế phẩm này là chế phẩm có hoạt tính diệt vật ký sinh và chứa fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 và chất mang và/hoặc chất phụ trợ chấp nhận được để diệt vật ký sinh.
15. Chế phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó chế phẩm này ở dạng huyền phù đậm đặc trong nước.
16. Chế phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó chế phẩm này ở dạng hạt phân tán trong nước.
17. Chế phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó chế phẩm này ở dạng bột phân tán trong nước.
18. Phương pháp phòng trừ vật gây hại, trong đó phương pháp này bao gồm bước cho vật gây hại hoặc nguồn thức ăn, môi trường sống, nơi sinh sản của nó hoặc nơi sống của nó tiếp xúc với một lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc của chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17.
19. Phương pháp bảo vệ cây trồng chống lại sự lây truyền và tấn công bởi vật gây hại, trong đó phương pháp này bao gồm bước sử dụng lên lá hoặc thân của cây này một

lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại của fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 18 hoặc 19, trong đó fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17 được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 5g/ha đến 2000g/ha.

21. Phương pháp theo điểm 18 hoặc 19, trong đó vật gây hại là côn trùng.

22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó côn trùng là động vật dạng nhện hoặc giun tròn ký sinh cây.

23. Phương pháp bảo vệ hạt giống, trong đó phương pháp này bao gồm bước cho hạt giống tiếp xúc với fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17 với một lượng hữu hiệu để diệt vật gây hại.

24. Phương pháp theo điểm 23, trong đó fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17 được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1g đến 10kg cho mỗi 100kg hạt giống.

25. Phương pháp xử lý, phòng trừ, ngăn ngừa hoặc bảo vệ, không nhằm mục đích điều trị động vật chống lại sự lây truyền hoặc gây nhiễm bởi vật ký sinh, trong đó phương pháp này bao gồm việc dùng hoặc sử dụng qua đường miệng, tại chỗ hoặc ngoài đường tiêu hóa cho động vật lượng hữu hiệu để diệt vật ký sinh của fipronil thể rắn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 13 đến 17.

Fig.1

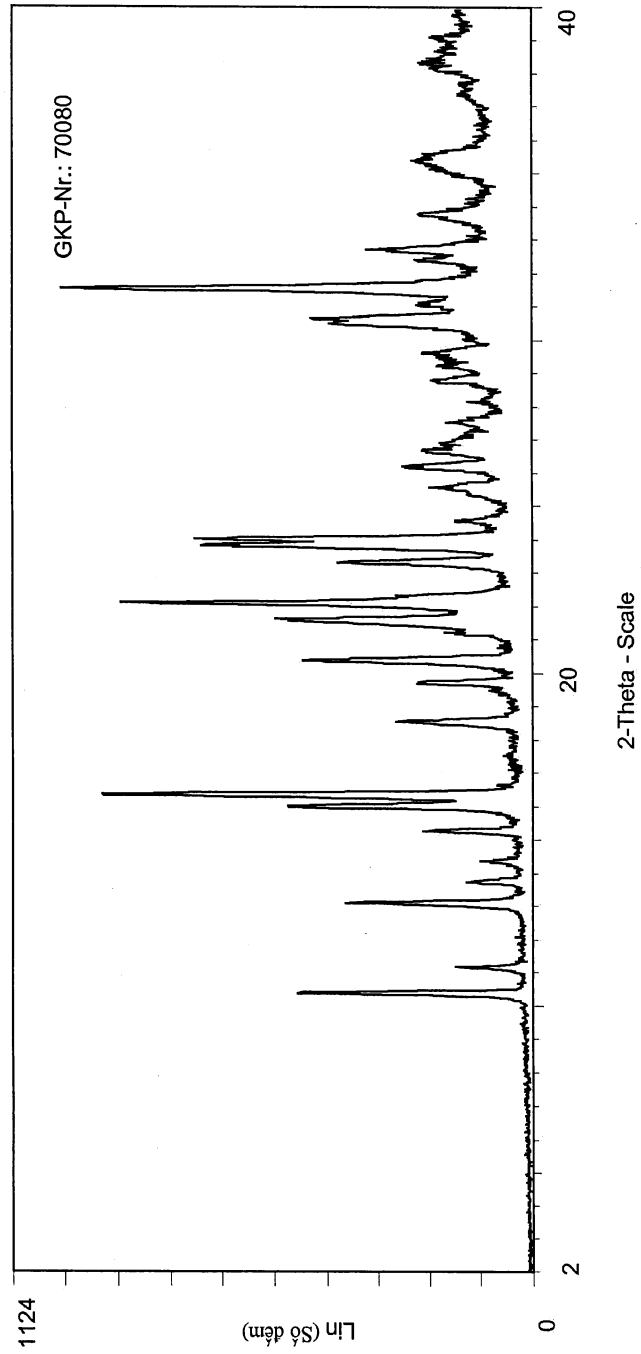
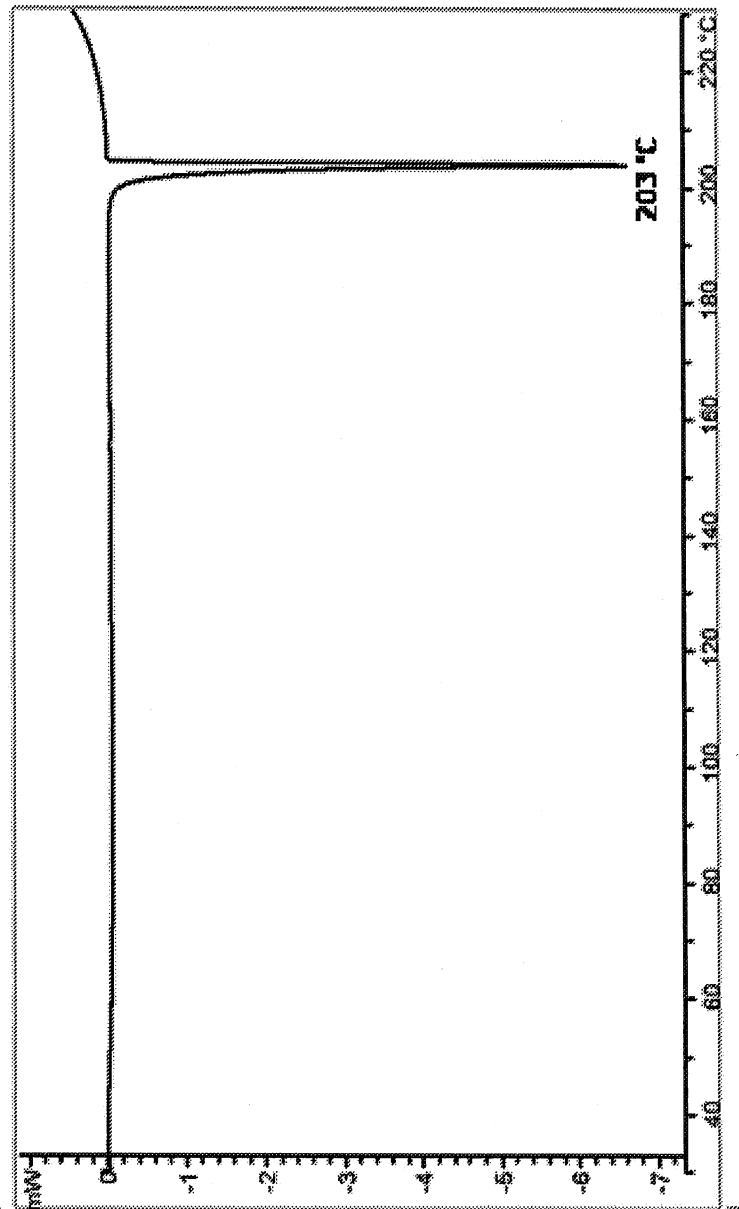


Fig.2



3/3

